

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**MONOMERİK VE POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN YENİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**ÇİĞDEM YAĞCI**

**KOCAELİ 2017**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**  
**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**MONOMERİK VE POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN YENİ**  
**FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**ÇİĞDEM YAĞCI**

**Prof.Dr. Ahmet BİLGİN**  
Danışman, Kocaeli Üniv.  
**Prof.Dr. Ufuk YILDIZ**  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.  
**Prof.Dr. Erdoğan TARCAN**  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.  
**Prof.Dr. Salih Zeki YILDIZ**  
Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.  
**Yrd.Doç.Dr. Murat MISIR**  
Jüri Üyesi, Ahi Evran Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2017

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Geçen yüzyılın başlarında keşfedilmesinden bu yana, ftalosiyanimler, kimyagerler, fizikçiler ve endüstriyel bilim adamları tarafından büyük ilgi görmektedir. Ftalosiyanimler mavi ve yeşil renklendiriciler olarak kullanılmalarının yanı sıra çeşitli disiplinlerde doğrusal olmayan optik uygulamaları, kserografi, optik veri depolama, moleküler elektronik, güneş enerjisi dönüşümü, kataliz ve gaz sensörlerde aktif bileşen gibi uygulamaları da yaygın olarak çalışılmaktadır. Alifatik poliestерler, biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılabilen çekici bir polimer sınıfıdır. Bu tür bozunabilir polimerlere artan ilginin nedenlerinden biri, kontrollü polimerizasyon yoluyla fiziksel ve kimyasal özellikleri iyi tanımlanmış makromoleküller elde edilebilmesidir.

Bu çalışmada, yeni başlatıcılar kullanılarak yeni tür monomerik ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen monomerik ftalosiyanimlerin yeni başlatıcı sistemleri olarak uyarlanmasıyla yeni biyobozunur polimerik birimler içeren ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterizasyonları çalışılmıştır.

Bu çalışma boyunca sonsuz sabrını, dikkatini, bilimsel yönlendirmelerini ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet BİLGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmanın büyük bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi, İlköğretim Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında laboratuvarlarında bulunan DSC ve LCR metre cihazlarından yararlanma imkanı sağlayan Doç. Dr. Ersel Özkazanç'a, laboratuvar çalışmalarında destek olan Ayşegül MENDİ'ye, çalışma arkadaşlarıma, dostlarıma ve çalışmalarına 2010/38 no'lu proje kapsamında sağladığı mali desteğinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu uzun yol boyunca beni destekleyen ve her ihtiyacım olduğunda yanımda olarak sevgilerini hissettiren dostum Yrd. Doç. Dr. Sezen Seymen BİLGİN'e, çok sevgili annem, babam, kardeşim, eşi ve yeğenlerime en derin sevgi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Haziran – 2017

Çiğdem YAĞCI

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvi
ÖZET.....	xviii
ABSTRACT .....	xix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	5
1.1. Ftalosiyanimler.....	5
1.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılmaları.....	7
1.3. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları.....	9
1.4. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	15
1.4.1. Geleneksel sentez yöntemleri.....	15
1.4.1.1. Ftalonitril türevleri üzerinden .....	18
1.4.1.2. Ftalik anhidrit türevleri üzerinden.....	19
1.4.1.3. Ftalimid türevleri üzerinden.....	19
1.4.1.4. Ftalik asit türevleri üzerinden.....	20
1.4.1.5. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden .....	20
1.4.1.6. 1,3-Diminoizoindolin türevleri üzerinden.....	21
1.4.1.7. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden .....	22
1.4.1.8. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyanimler üzerinden .....	23
1.4.1.9. Halka büzülmesi ile süperftalosiyanimler üzerinden .....	24
1.4.2. Tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi .....	25
1.4.3. Oktasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.....	26
1.5. Ftalosiyanimlerin Türleri .....	29
1.5.1. Subftalosiyanimler.....	29
1.5.2. Süperftalosiyanimler.....	31
1.5.3. Naftaftalosiyanimler .....	32
1.5.4. Asimetrik ftalosiyanimler .....	32
1.5.5. Çözünebilir ftalosiyanimler .....	33
1.5.6. Polimerik ftalosiyanimler .....	35
1.5.6.1. Ağ yapılı polimerler .....	36
1.5.6.2. Ana zincir ftalosiyanim polimerleri .....	41
1.5.6.3. Yan zincir polimerleri .....	43
1.6. Ftalosiyanimlerin Özellikleri .....	47
1.6.1. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri.....	47
1.6.2. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri .....	50
1.6.3. Ftalosiyanimlerin spektroskopik özellikleri .....	51
1.6.3.1. Ftalosiyanimlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları.....	51

1.6.3.2. Ftalosiyanınların Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları .....	51
1.6.3.3. Ftalosiyanınların UV-Visible absorpsiyon spektrumları .....	52
1.6.3.4. Ftalosiyanınların elektrokimyası ve yarı-iletken özellikleri .....	53
1.7. Ftalosiyanınların Agregasyonu .....	54
1.8. Ftalosiyanınların Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	61
1.9. Halka Açılma Polimerizasyonu .....	63
1.9.1. Siklik esterlerin halka açılması polimerizasyonları.....	65
1.9.1.1. Katyonik halka açılması polimerizasyonu .....	67
1.9.1.2. Anyonik halka açılması polimerizasyonu .....	68
1.9.1.3. Koordinasyon-araya girme halka açılması polimerizasyonu .....	69
1.9.2. Lakton ve laktidlerin halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı olarak organometalik bileşikler.....	71
1.9.2.1. Bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi .....	71
1.9.2.2. Alüminyum alkoksitler .....	75
1.9.2.3. Lantanit alkoksitler.....	75
1.9.2.4. Kalay(IV) alkoksitler .....	75
1.9.3. Transesterleşme tepkimeleri .....	76
1.9.4. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) .....	78
1.9.4.1. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)un bozunması .....	79
1.9.4.2. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)un uygulama alanları .....	79
1.10. Önceki Çalışmalar .....	80
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	83
2.1. Kullanılan Maddeler .....	83
2.2. Kullanılan Cihazlar .....	83
2.2.1. Döner buharlaştırıcı (Rotary evaporatör) .....	83
2.2.2. Vakumlu etüv .....	83
2.2.3. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı.....	83
2.2.4. NMR spektrometre .....	84
2.2.5. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) .....	84
2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	84
2.2.7. UV-Vis spektrofotometre .....	84
2.2.8. FT-IR spektrofotometre.....	84
2.2.9. Kütle spektrofotometresi .....	85
2.2.10. Floresans spektrofluorometre .....	85
2.2.11. Erime noktası tayini.....	85
2.2.12. Elementel analiz .....	85
2.2.13. İletkenlik ölçümleri .....	85
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	85
2.3.1. 4-Nitroftalonitril (1) sentezi .....	85
2.3.2. 4,5-Dikloroftalonitril (2) sentezi .....	86
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi .....	86
2.4.1. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) sentezi .....	86
2.4.2. 1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) sentezi .....	87

2.4.3. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) kullanılarak hazırlanan monomerik birimler içeren ftalosiyanınların sentezi.....	89
2.4.3.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanın (5) sentezi.....	89
2.4.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (6) sentezi.....	90
2.4.3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato nikel(II) (7) sentezi.....	91
2.4.3.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato bakır(II) (8) sentezi.....	93
2.4.3.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato kobalt(II) (9) sentezi.....	94
2.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)-ftalosiyanınato çinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin sentezi .....	95
2.4.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (6) kullanılarak $[M]/[I] = 30$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL1) (10) sentezi .....	97
2.4.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (6) kullanılarak $[M]/[I] = 60$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL2) (11) sentezi .....	98
2.4.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (6) kullanılarak $[M]/[I] = 90$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL3) (12) sentezi .....	99
2.4.5. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) kullanılarak hazırlanan ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi.....	100
2.4.5.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanın (13) sentezi.....	100
2.4.5.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (14) sentezi.....	101
2.4.5.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato nikel(II) (15) sentezi.....	102
2.4.5.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato bakır (II) (16) sentezi.....	104
2.4.5.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato kobalt (II) (17) sentezi.....	105
2.4.6. 2,3,9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)-ftalosiyanınato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin sentezi ....	107
2.4.6.1. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (14) kullanılarak $[M]/[I] = 30$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL1) (18) sentezi .....	109
2.4.6.2. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanınato çinko(II) (14) kullanılarak $[M]/[I] = 60$	

oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL2) (19) sentezi .....	110
2.4.6.3. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) kullanılarak $[M]/[I] = 90$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL3) (20) sentezi .....	111
2.4.7. $\epsilon$ -Kaprolakton polimerizasyonunda % dönüşüm oranlarının hesaplanması .....	111
2.4.8. Yıldız polimerlerin teorik Sayıca ortalama molekül kütlelerinin hesaplanması ( $M_{n,teorik}$ ) .....	112
2.4.9. Yıldız polimerlerin GPC sayıca ortalama molekül kütlelerinin hesaplanması ( $M_{n,GPC}$ ) .....	112
2.4.10. Yıldız polimerlerin NMR sayıca molekül kütlelerinin belirlenmesi ( $M_{n,NMR}$ ) .....	113
2.4.11. Polimerlerin viskozitelerinin ve viskozite ortalama molekül kütlelerinin ( $M_{n,v}$ ) belirlenmesi .....	113
2.4.12. Sentezlenen maddelerin iletkenlik değerlerinin hesaplanması.....	114
3. SONUÇLAR TARTIŞMALAR .....	115
3.1. 4–(3–hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	116
3.2. 4–(3–Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) Bileşiği Kullanılarak Hazırlanan Ftalosiyaniminlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	121
3.2.1. 4–(3–hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaniminlerin elektronik absorpsiyon özellikleri .....	140
3.2.2. 4–(3–Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaniminlerin AC iletkenlik özellikleri .....	150
3.2.3. 4–(3–Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaniminlerin termal özellikleri.....	153
3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)–Tetrakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimatoçinko(II) (6) Kullanılarak Halka Açılması Polimerizasyonu Yöntemi ile Poli( $\epsilon$ –kaprolakton) Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	154
3.3.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalo-siyaniminatoçinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli( $\epsilon$ –kaprolakton) polimerlerinin elektronik absorpsiyon özellikleri .....	162
3.3.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)–Tetrakis(3–hidroksipropilmerkapt)-ftalosiyaniminato çinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli ( $\epsilon$ –kaprolakton) polimerlerinin AC iletkenlik özellikleri.....	170
3.3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)–Tetrakis(3–hidroksipropilmerkapt)-ftalosiyaniminatoçinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli( $\epsilon$ –kaprolakton) polimerlerinin termal özellikleri.....	173
3.4. 1,2–Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) Sentezi ve Karakterizasyonu .....	177
3.5. 1,2–Bis(3–hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) Bileşiği Kullanılarak Hazırlanan Ftalosiyaniminlerin Sentezi ve Karakterizasyonu ....	182

3.5.1. 1,2–Bis(3–hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon özellikleri.....	201
3.5.2. 1,2–Bis(3–hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerin AC iletkenlik özellikleri.....	210
3.5.3. 1,2–Bis(3–hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerin termal özellikleri.....	213
3.6. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato Çinko(II) (14) Kullanılarak Halka Açılması Polimerizasyonu Yöntemi ile Poli–(ε–kaprolakton) Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	214
3.6.1. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli(ε–kaprolakton) polimerlerinin (18–20) elektronik absorpsiyon özellikleri .....	222
3.6.2. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli(ε–kaprolakton) polimerlerinin (18–20) AC iletkenlik özellikleri.....	229
3.6.3. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli(ε–kaprolakton) polimerlerinin (18–20) termal özellikleri .....	232
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	237
KAYNAKLAR .....	243
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	269
ÖZGEÇMİŞ .....	272



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	a) Metallsiz ftalosiyanin b) Metalli ftalosiyanin .....	6
Şekil 1.2.	Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması.....	8
Şekil 1.3.	Ftalosiyenin halka sisteminin (a) yaygın adlandırması (b) UIPAC numaralandırması.....	8
Şekil 1.4.	Bakır ftalosiyanin pigmentleri .....	11
Şekil 1.5.	Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri .....	16
Şekil 1.6.	Ftalosiyenin siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri .....	17
Şekil 1.7.	Ftalonitril üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	18
Şekil 1.8.	Ftalik anhidrit türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	19
Şekil 1.9.	Ftalimid üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	20
Şekil 1.10.	Ftalik asit türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	20
Şekil 1.11.	2-Siyanomezamid üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	21
Şekil 1.12.	1,3-Diiminoizindolin türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	21
Şekil 1.13.	1,2-Dibromobenzen türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi 1-İmino-3-metiltiyo-izindolin üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	22
Şekil 1.14.	1-İmino-3-metilyiyo-izindolin türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	23
Şekil 1.15.	Halka büyümesi ile beraber subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	24
Şekil 1.16.	Halka büzülmesi ile süperftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi .....	24
Şekil 1.17.	(a) 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrasübstitüe ve (b) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin olası dört yapısal izomeri .....	25
Şekil 1.18.	Non-periferel ve periferel ftalosiyaninler .....	27
Şekil 1.19.	1,3,9,11,15,17,23,25-oktasübstitüe ftalosiyaninler .....	28
Şekil 1.20.	1,2,8,9,15,16,22,23-oktasübstitüe ftalosiyanin örneği.....	29
Şekil 1.21.	Sübstitüentsiz subftalosiyanin sentezi .....	30
Şekil 1.22.	Süperftalosiyanin sentezi .....	31
Şekil 1.23.	Asimetrik bir ftalosiyanin sentezi .....	33
Şekil 1.24.	Çözünebilir ftalosiyanin örneği .....	34
Şekil 1.25.	Ftalosiyeninler ile makromoleküllerin sentezlenme şekline göre kombinasyonları.....	36
Şekil 1.26.	Bis(ftalonitril)ler ya da bis(ftalik anhidrit)lerin siklotetramerizasyon tepkimeleriyle ağ oluşumu .....	37
Şekil 1.27.	Poli(ftalosiyanin) örnekleri .....	38
Şekil 1.28.	<i>o</i> -Bis[(3-hidroksipropil)oksi] birimleri içeren polimerik ftalosiyanin örneği .....	39
Şekil 1.29.	Önceden hazırlanmış ftalosiyanin türevlerinden elde edilen polimer ağ yapıları için başlatıcı örnekleri .....	40
Şekil 1.30.	Elektropolimerize ftalosiyanin örneği .....	41
Şekil 1.31.	Bir ana zincir ftalosiyanin örneği.....	43

Şekil 1.32.	Polimer bağlı başlatıcıların kullanılması ile elde edilen yan zincir polimerleri şematik gösterimi .....	45
Şekil 1.33.	Ftalosiyanın son grubu içeren polimer örnekleri .....	46
Şekil 1.34.	Ftalosiyanın çekirdeği içeren yıldız polimer örnekleri .....	47
Şekil 1.35.	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a)Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.....	48
Şekil 1.36.	i) Metallsiz ftalosiyanın molekülünün boyutları (ii) M(II)Pc kristallerinin $\alpha$ -formu (b ve d) ve $\beta$ -formunun (a ve c) moleküler düzenlenmesinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 1.37.	(a) Metalli ve (b) Metallsiz ftalosiyanın için UV-Vis spektrum örneği .....	52
Şekil 1.38.	(a) Metalli (b) Metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri .....	53
Şekil 1.39.	Tetra(timin-1-il asetamido)ftalosiyanın çinko(II) kompleksinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu .....	56
Şekil 1.40.	Süstitüe ZnPc kompleksinin dietil eter içerisindeki absorpsiyon spektrumu, okların yönü sıcaklıktaki azalmayı vermektedir .....	57
Şekil 1.41.	H <sub>2</sub> Pc'nin Dodekan çözeltilinde derişime bağlı UV-Vis Spektrumu, derişim aralığı $7,74 \times 10^{-6} - 4,89 \times 10^{-4}$ M, okların yönü derişim artışını göstermektedir .....	58
Şekil 1.42.	Katyon ilave edilen MCRPc dimeri için önerilen yapı. Daireler K <sup>+</sup> ve Ca <sup>2+</sup> gibi kasyonları ifade etmektedir .....	60
Şekil 1.43.	Bazı lakton ve alifatik poliesterlerin yapısı .....	65
Şekil 1.44.	Bir siklik esterin halka açılması polimerizasyonunun şematik gösterimi. R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>0-3</sub> ve/veya (CH") .....	66
Şekil 1.45.	Bir siklik esterin kationik halka açılması polimerizasyonu reaksiyon şeması .....	67
Şekil 1.46.	Aktif zincir uçları bulunduran kationik halka açılması polimerizasyonu .....	67
Şekil 1.47.	Laktonların anyonik başlatıcılarla halka açılması reaksiyonu başlama basamağı 1) açıl-oksijen bağ kopması 2) alkil-oksijen bağı kopması .....	68
Şekil 1.48.	$\epsilon$ -kaprolakton (CL) monomerinin açıl oksijen ayrılması ile anyonik halka açılması polimerizasyonu .....	69
Şekil 1.49.	Bir siklik esterin koordinasyon-araya girme mekanizması ile halka açılması polimerizasyonu için önerilen reaksiyon şeması .....	70
Şekil 1.50.	Bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi .....	71
Şekil 1.51.	Sn(Oct) <sub>2</sub> 'nin lakton polimerizasyonu için a) Krisheldorf ve arkadaşları b) Penczek ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmalar .....	73
Şekil 1.52.	Storey ve arkadaşları tarafından önerilen $\epsilon$ -kaprolaktonun Sn(Oct) <sub>2</sub> katalizölüğünde halka açılması polimerizasyon mekanizması .....	74
Şekil 1.53.	Moleküllerarası ve molekülüçi transesterleşme tepkime mekanizmaları.....	78
Şekil 1.54.	Aksiyal konumlarında poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran silikon(IV) ftalosiyanın sentezi.....	81

Şekil 1.55.	Sekiz kollu yıldız şekilli biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran porfirazin bileşiklerinin sentezi .....	82
Şekil 2.1.	(3) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	87
Şekil 2.2.	(4) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	88
Şekil 2.3.	(5) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	90
Şekil 2.4.	(6) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	91
Şekil 2.5.	(7) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	92
Şekil 2.6.	(8) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	94
Şekil 2.7.	(9) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	95
Şekil 2.8.	4SPCL1 (10), 4SPCL2 (11) ve 4SPCL3 (12) bileşiklerinin elde edilmiş reaksiyonu .....	96
Şekil 2.9.	(13) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	101
Şekil 2.10.	(14) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	102
Şekil 2.11.	(15) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	103
Şekil 2.12.	(16) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	105
Şekil 2.13.	(17) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	106
Şekil 2.14.	8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) bileşiklerinin elde edilmiş reaksiyonu. ....	108
Şekil 3.1.	4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	118
Şekil 3.2.	4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	119
Şekil 3.3.	4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	120
Şekil 3.4.	4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.....	121
Şekil 3.5.	Tetrasüstitüe metallsiz ftalosiyenin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (5) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	123
Şekil 3.6.	Tetrasüstitüe metallsiz ftalosiyenin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (5) bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	124
Şekil 3.7.	Tetrasüstitüe metallsiz ftalosiyenin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (5) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: piridin, M: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	125
Şekil 3.8.	Tetrasüstitüe metallsiz ftalosiyenin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (5) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	125
Şekil 3.9.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin ( $\text{ZnPc}$ ) (6) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 3.10.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin ( $\text{ZnPc}$ ) (6) bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	128
Şekil 3.11.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin ( $\text{ZnPc}$ ) (6) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	129
Şekil 3.12.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin ( $\text{ZnPc}$ ) (6) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	129
Şekil 3.13.	Tetrasüstitüe nikel(II) ftalosiyenin ( $\text{NiPc}$ ) (7) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	131
Şekil 3.14.	Tetrasüstitüe nikel(II) ftalosiyenin ( $\text{NiPc}$ ) (7) bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	132
Şekil 3.15.	Tetrasüstitüe nikel(II) ftalosiyenin ( $\text{NiPc}$ ) (7) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	133

Şekil 3.16.	Tetrasüstitüe nikel(II) ftalosiyenin (NiPc) (7) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	133
Şekil 3.17.	Tetrasüstitüe bakır(II) ftalosiyenin (CuPc) (8) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	135
Şekil 3.18.	Tetrasüstitüe bakır(II) ftalosiyenin (CuPc) (8) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	136
Şekil 3.19.	Tetrasüstitüe bakır(II) ftalosiyenin (CuPc) (8) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	136
Şekil 3.20.	Tetrasüstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	138
Şekil 3.21.	Tetrasüstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	139
Şekil 3.22.	Tetrasüstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	139
Şekil 3.23.	Metalsiz ftalosiyenin (5) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 712 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	141
Şekil 3.24.	Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 689 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	141
Şekil 3.25.	Nikel(II) ftalosiyenin (7) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 694 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	142
Şekil 3.26.	Bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 691 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	142
Şekil 3.27.	Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 682 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	143
Şekil 3.28.	Metalsiz ftalosiyenin (5) bileşiğinin piridin içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.....	143
Şekil 3.29.	Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşiğinin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.....	144
Şekil 3.30.	Nikel(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.....	144
Şekil 3.31.	Bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşiğinin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.....	145
Şekil 3.32.	Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiğinin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.....	145
Şekil 3.33.	(6) no'lu bileşiğin (C = $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, V= 3 mL) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	146
Şekil 3.34.	(6) Bileşiğinin (C = $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, V= 3 mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,001 M AgNO <sub>3</sub> ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	147
Şekil 3.35.	(6) Bileşiğinin (C = $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, V= 3 mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler. ....	147

Şekil 3.36.	(6) Bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler. ....	148
Şekil 3.37	Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) farklı çözeltiler içerisindeki görünür bölge spektrumu.....	149
Şekil 3.38.	Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$ mol/L) THF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu. Eksitasyon dalgaboyu = 656 nm.....	150
Şekil 3.39.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (5–9) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^3$ Hz) AC iletkenlik grafiği). ....	152
Şekil 3.40.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (5–9) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği. ....	153
Şekil 3.41.	(5–9) Bileşiklerine ait DSC termogramı. ....	154
Şekil 3.42.	(a) Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiğine (b) Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1 (10) bileşiğine ait FT–IR spektrumu .....	157
Şekil 3.43.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 bileşiklerine ait FT–IR spektrumları .....	158
Şekil 3.44.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1 (10) bileşiğine ait $^1H$ –NMR spektrumu. ....	159
Şekil 3.45.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 (10–12) bileşiklerine ait GPC eğrileri .....	160
Şekil 3.46.	Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 (10–12) bileşiklerine ait $\eta_{sp/c}$ ’ye karşı c grafiği.....	162
Şekil 3.47.	4SPCL1–3 (10–12) ve çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiklerine ait UV–Vis spektrumları ( $C: 2 \times 10^{-5}$ mol/L).....	163
Şekil 3.48.	4SPCL1 (10) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda: 688$ nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği). ....	164
Şekil 3.49.	4SPCL2 (11) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda: 688$ nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği). ....	165
Şekil 3.50.	4SPCL3 (12) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda: 688$ nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği). ....	165
Şekil 3.51.	(a) (12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	167
Şekil 3.52.	(12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,001 M $AgNO_3$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	167
Şekil 3.53.	(12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M $Hg(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	169
Şekil 3.54.	(12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	169

Şekil 3.55.	Tetrasüstitüe ZnPc (6) ve 4SPCL1–3 (10–12) Bileşiklerine ait floresans spektrumları (C: $2 \times 10^{-5}$ mol/L).....	170
Şekil 3.56.	Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^3$ Hz) AC iletkenlik grafiği).....	172
Şekil 3.57.	Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği.....	173
Şekil 3.58.	Polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma DSC eğrileri.....	175
Şekil 3.59.	Polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) TGA eğrileri.....	177
Şekil 3.60.	1,2–Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	179
Şekil 3.61.	1,2–Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiğine ait $^1\text{H}$ –NMR spektrumu.....	180
Şekil 3.62.	1,2–Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ –NMR spektrumu.....	181
Şekil 3.63.	1,2–Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) bileşiğine ait ESI–MS kütle spektrumu.....	182
Şekil 3.64.	Oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	184
Şekil 3.65.	Oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait $^1\text{H}$ –NMR spektrumu.....	185
Şekil 3.66.	Oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu.....	186
Şekil 3.67.	Oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	186
Şekil 3.68.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	188
Şekil 3.69.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait $^1\text{H}$ –NMR spektrumu.....	189
Şekil 3.70.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu.....	190
Şekil 3.71.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	190
Şekil 3.72.	Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	192
Şekil 3.73.	Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait $^1\text{H}$ –NMR spektrumu.....	193
Şekil 3.74.	Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu.....	194
Şekil 3.75.	Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	194
Şekil 3.76.	Oktasüstitüe bakır(II) ftalosiyanın (16) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	196
Şekil 3.77.	Oktasüstitüe bakır(II) ftalosiyanın (16) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu.....	197

Şekil 3.78.	Oktasüstitüe bakır(II) ftalosiyanın (16) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	197
Şekil 3.79.	Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait FT–IR spektrumu.....	199
Şekil 3.80.	Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait UV–Vis spektrumu.....	200
Şekil 3.81.	Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait MALDI–TOF kütle spektrumu.....	200
Şekil 3.82.	Metalsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 670 nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	202
Şekil 3.83.	Zn(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 705 nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	202
Şekil 3.84.	Ni(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 633 nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	203
Şekil 3.85.	Cu(II) ftalosiyanın (16) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 635 nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	203
Şekil 3.86.	Co(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 626 nm’deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	204
Şekil 3.87.	(14) Bileşiğinin ( $C = 1,2 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltilisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.....	206
Şekil 3.88.	(14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltilisine 0,001 M $AgNO_3$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.....	207
Şekil 3.89.	(14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltilisine 0,1 M $Hg(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.....	207
Şekil 3.90.	(14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltilisine 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.....	208
Şekil 3.91.	(14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltilisine 0,1 M $Cd(NO_3)_2$ ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.....	209
Şekil 3.92.	Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) farklı çözeltiler içerisindeki görünür bölge spektrumu.....	209
Şekil 3.93.	Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$ mol/L) THF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu. Eksitasyon dalgaboyu = 671 nm.....	210
Şekil 3.94.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (13–17) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^4$ Hz) AC iletkenlik grafiği).....	212
Şekil 3.95.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (13–17) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği.....	212
Şekil 3.96.	(13–17) Bileşiklerine ait DSC termogramı.....	214

Şekil 3.97.	(a) Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin (14) bileşiğine ait (b) Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1 (18) bileşiğine ait FT–IR spektrumu .....	216
Şekil 3.98.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) Bileşiklerine ait FT–IR spektrumları .....	217
Şekil 3.99.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1 (18) Bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	219
Şekil 3.100.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) bileşiklerine ait GPC spektrumları ....	220
Şekil 3.101.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1, 8SPCL2 ve 8SPCL3 (18–20) bileşiklerine ait $\eta_{sp}/c$ 'ye karşı c grafiği.....	222
Şekil 3.102.	8SPCL1–3 (18–20) ve Çinko(II) ftalosiyenin (14) bileşiklerine ait UV–Vis spektrumları.....	223
Şekil 3.103.	8SPCL1 (18) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 705 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	224
Şekil 3.104.	8SPCL2 (19) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 704 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	224
Şekil 3.105.	8SPCL3 (20) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik: $\lambda$ : 703 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).....	225
Şekil 3.106.	(20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	226
Şekil 3.107.	(20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,01 M AgNO <sub>3</sub> ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	227
Şekil 3.108.	(20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	227
Şekil 3.109.	(20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$ mol/L, $V = 3$ mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler .....	228
Şekil 3.110.	ZnPc (14) ve 8SPCL1–3 (18–20) Bileşiklerine ait floresans spektrumları .....	229
Şekil 3.111.	Çinko(II) ftalosiyenin (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (18–20) 300 K'de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^3$ Hz) AC iletkenlik grafiği).....	231
Şekil 3.112.	Çinko(II) ftalosiyenin (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (18–20) 1 kHz ve 10 kHz'de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği. ....	232
Şekil 3.113.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (18–20) a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma DSC eğrileri.....	234
Şekil 3.114.	Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (18–20) TGA eğrileri .....	235



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (5–9) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri .....	151
Tablo 3.2.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (5–9) termal özellikleri .....	154
Tablo 3.3.	(6) no'lu bileşik kullanılarak hazırlanan PCL bileşiklerinin halka açılması reaksiyon koşulları.....	155
Tablo 3.4.	Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri .....	171
Tablo 3.5.	4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 polimerlerine ait ısıl davranış özellikleri .....	176
Tablo 3.6.	4SPCL Bileşiklerine ait TGA sonuçları.....	177
Tablo 3.7.	Oktasüstitüe ftalosiyanınlar ve tetrasüstitite analoglarının maksimum Q–bandı absorpsiyonları .....	205
Tablo 3.8.	Ftalosiyanın bileşiklerinin (13–17) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri .....	211
Tablo 3.9.	(14) no'lu bileşik kullanılarak hazırlanan PCL bileşiklerinin halka açılması reaksiyon koşulları.....	214
Tablo 3.10.	Çinko(II) ftalosiyanın (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri .....	230
Tablo 3.11.	8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) polimerlerine ait ısıl davranış özellikleri.....	233
Tablo 3.12.	8SPCL1–3 bileşiklerine ait TGA sonuçları .....	236

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
°C	: Derece Santigrat
g	: Gram
M	: Molarite
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
nm	: Nanometre
δppm	: Kimyasal Kayma Değeri

### Kısaltmalar

A	: Absorbans
Ac	: 2,3-Antresen Ftalosiyenin
AC	: Alternative Current (Alternatif Akım)
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero Kloroform
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DMAE	: Dimetiletanolamin
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetil Formamid
DHBA	: 2,5-Dihidroksibenzoik Asit
d <sub>6</sub> -DMSO	: Dötero Dimetilsülfoksit
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferasiyel Taramalı Kalorimetre)
E.n.	: Erime noktası
FDA	: Food and Drug Administration (Gıda ve İlaç Dairesi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Orbital)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)
[M] <sup>+</sup>	: Moleküler İyon Piki
MeOH	: Metanol
MCRPc	: Crown Eter Süstitüe Metaloftalosiyenin
MPc	: Metaloftalosiyenin
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Orbital)

NLO	: Non-lineer optik
Nc	: Naftaftalosiyenin
PCL	: Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)
Phc	: Fenantre ftalosiyenin
PDT	: Photodynamic Therapy (Fotodinamik Terapi)
PD	: Polimerizasyon derecesi
PEG	: Polietilen glikol
PGA	: Poliglikolid
PLA	: Polilaktid
PPc	: Poliftalosiyenin
R	: Süstitüent
ROMP	: Ring Opening Metathesis Polymerization (Halka Açılması Metasez Polimerizasyonu)
Sn(Oct) <sub>2</sub>	: Bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi
SubPc	: Subftalosiyenin
SPc	: Süperftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviolet Visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi)

## MONOMERİK VE POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Bu çalışmada 3-merkpto-1-propanolün 4-nitroftalonitril ile baz katalizörlü nükleofilik aromatik nitro yer değiştirme tepkimesi yoluyla 4-(3-hidroksipropilmerkpto)ftalonitril (3) sentezlenmiştir. 3 bileşiğinin uygun maddelerle siklotetramerizasyon tepkimeleri sonucunda yeni tür monomerik metalsiz ftalosiyanın (5) ( $M = 2H$ ) ve metal kompleksleri (6–9) ( $M = Zn, Ni, Cu$  ve  $Co$ ) sentezlendi. Başlatıcı olarak 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(3-hidroksipropilmerkpto)ftalosiyanınato çinko(II) (6) ve katalizör olarak bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu yoluyla farklı kol uzunluklarına sahip dört kollu yıldız şekilli biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) içeren yeni bir seri ftalosiyanın (4SPCL1–3) (10–12) elde edildi.

1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen (4) 4,5-dikloro-ftalonitrilin 3-merkpto-1-propanol ile baz katalizörlü nükleofilik aromatik klorür yer değiştirme tepkimesi yoluyla sentezlendi. Yeni monomerik metalsiz ftalosiyanın (13) ( $M = 2H$ ) ve metal kompleksleri (14–17) ( $M = Zn, Ni, Cu$  ve  $Co$ ), 13 bileşiğinin uygun maddelerle siklotetramerizasyonu ile elde edildi. Bir seri hidroksil son grubuna sahip 2,3,9,10,16,17,23,24-tetrakis(3-hidroksipropilmerkpto)ftalosiyanınato çinko(II) (14) çekirdekli sekiz kollu yıldız şekilli poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL1–3) (18–20)  $\epsilon$ -kaprolaktonun bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi varlığındaki halka açılması polimerizasyonu ile sentezlendi.

Çinko(II) ftalosiyanın 6 ve 14 bileşiklerinin agregasyon özellikleri derişim,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  katyonları ve dimetilformamid ve piridin gibi çözücüler açısından incelendi. 6 ve 14 bileşiklerinin flouresans spektrumları da ayrıca çalışıldı. 4SPCL3 ve 8SPCL3 bileşiklerinin görünür spektrumlarındaki değişiklikler derişim artışı ve metanol,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  ya da  $Pb^{2+}$  ilavesiyle birlikte araştırıldı. 4SPCL (10–12) ve 8SPCL (18–20) bileşiklerinin flouresans spektrumları da araştırıldı. Sentezlenen orijinal bileşiklerin yapıları, elementel analiz, UV–Vis, FT-IR, NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:**  $\epsilon$ -Kaprolakton, Agregasyon, Ftalosiyanın, Halka Açılması Polimerizasyonu, Polimerik Birimler İçeren Ftalosiyanın.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PHTHALOCYANINES CONTAINING MONOMERIC AND POLYMERIC UNITS

## ABSTRACT

In this work 4-(3-hydroxypropylmercapto)phthalonitrile (3) is synthesized via base catalyzed nucleophilic aromatic nitro displacement of 4-nitrophthalonitrile with 3-mercapto-1-propanol. A novel metal-free phthalocyanine (5) ( $M = 2H$ ) and its metal complexes (6–9) ( $M = Zn, Ni, Cu$  and  $Co$ ) are prepared by the cyclotetramerization reaction of 3 with the appropriate materials.

A new series phthalocyanine containing biodegradable tetraarmed star-shaped poly( $\epsilon$ -caprolactone) with different arm lengths (4SPCL1–3) (10–12) are synthesized by ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone using a 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(3-hydroxypropylmercapto)phthalocyaninato zinc(II) (6) as initiator and bis(2-ethylhexanoato)tin(II) as the catalyst.

A dinitrile precursor, 1,2-bis(3-hydroxypropylmercapto)-4,5-dicyanobenzene (4), is synthesized via base-catalyzed nucleophilic aromatic chlorine displacement of 4,5-dichlorophthalonitrile with 3-mercapto-1-propanol. A novel metal-free phthalocyanine (13) ( $M = 2H$ ) and its metal complexes (14–17) ( $M = Zn, Ni, Cu$  and  $Co$ ) were prepared by the cyclotetramerization reaction of (13) with the appropriate materials. A series of hydroxyl-terminated octaarmed star-shaped poly( $\epsilon$ -caprolactone)s (8SPCL1–3) (18–20) with a 2,3,9,10,16,17,23,24-tetrakis(3-hydroxypropylmercapto)phthalocyaninato zinc(II) (14) initiator core have been synthesized via ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in presence of bis(2-ethylhexanoato)tin(II).

The aggregation property of the zinc(II) phthalocyanines 6 and 14 are investigated in terms of concentration,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  cations and also different solvents, such as dimethylformamide and pyridine. The fluorescence spectra of compound 6 and 14 is also studied. The changes in the visible spectra of 4SPCL3 and 8SPCL3 7 and 18 are investigated with the increase of concentration and the addition of methanol and cations such as  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  or  $Pb^{2+}$ . The fluorescence spectra of 4SPCLs (10–12) and 8SPCLs (18–20) are also studied. All the novel compounds are characterized by elemental analysis, UV–Vis, FT-IR, NMR and mass spectral data.

**Keywords:**  $\epsilon$ -Caprolactone, Aggregation, Phthalocyanine, Ring Opening Polymerization, Polymer Bearing Phthalocyanines.

## GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, anorganik kimyanın temel alt gruplarından birisidir. Koordinasyon bileşikleri, bir metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın oluşturduğu karmaşık yapılı bileşiklerdir. Koordinasyon kimyası genel olarak, koordinasyon bileşiklerinin kimyası olarak tanımlanabilir [1].

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Eski çağlardan beri boyarmadde olarak kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak çözünebilen Prusya mavisi ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ), Aurolin ( $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$ , sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinon un kalsiyum ve alüminyum tuzlar) verilebilir. 19. yüzyılın sonunda, analitik yöntemlerin gelişmesiyle bu bileşiklerin çoğunun formülleri açıklanmış bağ ve yapı kuramları ortaya konulmuştur [2]. 1893'te, Alfred Werner, 27 yaşındayken çağdaşlarından farklı düşünerek ve anorganik kimya alanında kökten değişikliğe yol açan koordinasyon kimyası teorisini önermiştir. Alfred Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi bugün de kabul görmektedir. Werner çalışmasında kobalt tuzları ile amonyağın reaksiyonundan hazırlanan renkli kobalt bileşiklerinden faydalanmıştır. Sulu çözeltilerinde oldukça kararlı olan kobalt tuzları Werner'in molekül formüllerini belirlediği, yapı ve geometrileri tahmin edilebildiği dikkatli ve derin analizler yürütmesine olanak sağlamıştır [3]. Werner'in teorisine göre koordinasyon bileşiklerinde esas valens ve yardımcı valens olmak üzere iki tür valens vardır. Esas valens koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon basamağı, yardımcı valens ise merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Ayrıca Werner bu teorisine koordinasyon bileşiklerinin stereokimyasıyla da ilgilenmiştir. Bu teorisini daha da ileriye götürerek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini göstermiş ve bu alandaki çalışmalarından dolayı Alfred Werner 1913 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür [4].

Koordinasyon bileşimi Lewis asit-baz tepkimelerinde meydana gelen bileşikler olarak tanımlanabilir. Bir komplekste bir veya birkaç merkezi atoma koordine kovalent bağlarla bağlı olan atom ya da atom grupları bulunur [5]. Koordinasyon bileşiminin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Merkez atomu genellikle metal atomu veya katyonlardır. Bir koordinasyon bileşiminde merkezi atoma ya da iyonla bağlı olan nötr molekül veya iyonlara ligand adı verilir. Ligandlar merkezi atoma elektron çifti sunarak koordine kovalent bağları oluşturur. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara çok dişli ligand denir [6]. İki veya daha fazla noktadan metal atomuna bağlanan ligandlara şelatlaştırıcı ligandlar, bu bileşiklere ise şelatlar denir. Şelat halkaları çok sayıda atomdan oluşabilir. En yaygın olanları metal iyonu ile birlikte beş veya altı atom içeren halkalardır [2].

Merkez atomuna bağlı donör atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon bileşiklerinde katılarda olduğu gibi çok farklı koordinasyon sayıları ile karşılaşılabilir ve komplekslerin zenginliği ve kimyasal çeşitliliğinin kaynağı 2'den 12'ye kadar değişik koordinasyon sayısı alabilmesidir [1].

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra, kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kurallar geliştirilmiş ve teoriler önerilmiştir. Basit moleküller için kullanılan elektron nokta gösterimi ve hibrit orbital yöntemlerin gelişmiş hali olan, bağlanmayı hibrit orbitalleri ve elektron çiftleri kullanarak açıklayan Valens Bağ Teorisinden sonra sırasıyla, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teori geliştirilmiştir. Bu teori ile mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarında gözlenen enerji düzeyleri yaklaşık olarak açıklanabilmektedir, ancak bağlanmayı açıklamakta yetersizdir. Molekül Orbital Teorisinde, molekül orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak Kristal Alan Teorisinin yetersizlikleri giderilmiştir. Ligand Alan Teorisi ise Kristal Alan Teorisi ile Molekül Orbital Teorisinin ortak noktaları üzerine kurulmuş, bağlanmayı sınır orbitallerin elektronik enerji düzeyleri ile ilgili olarak daha ayrıntılı olarak açıklayan bir kuramdır [2,5]. Açısal Örtüşme Yöntemi ise molekül orbital hesaplamalarında, orbital enerjilerinin

bağlı büyüklüklerini tahmin eden bir yöntemdir. Bu yaklaşımda sınır orbitallerdeki değişimler kadar bağ enerjisi de dikkate alınmaktadır [2].

Makrosiklik ligandlar içeren koordinasyon bileşikleri 20. yüzyılın başından beri bilinmekte ve çalışılmaktadır. Porfirin, korrin ve ftalosiyanın kompleksleri; doğada bulunan sitokrom, klorofil ve hem gibi makrosiklik türlerle ilişkilerinden ve boya ve pigment olarak potansiyellerinden dolayı önemlidir.

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve bu üyelerin en az üçünün donör atom olduğu halkalı organik esaslı bileşiklerdir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomlar oksijen, azot, kükürt olabildiği gibi fosfor, arsenik, silisyum ya da kalay olabilir [7]. Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Elektronegatif ya da elektropozitif bağ yapan atomlardan oluşan hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmını, esnek karakterli hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmını oluşturur [8].

1960 yılından önce “sentetik makrosiklik”lerle ilgili az sayıda çalışma yapılmıştır. Örneğin 1950’lerde Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları büyük çoğunluğu porfirin ve ftalosiyaninlerle ilgili olan potansiyel üç ve dört dişli ligandlara ilişkin çeşitli makrosiklik bileşiklerin sentezini rapor etmişlerdir. Bu yeni makrosikliklerin bakır, nikel, kobalt kompleksleri çalışılmıştır. 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan bileşiği ilk olarak 1936 yılında sentezlenmesine rağmen, bu makrosiklik bileşiğin kobalt ve nikel kompleksleri 1960’ın ortalarına kadar hazırlanamamıştır [9].

Pedersen 1967 yılında çeşitli halka büyüklüklerinde, farklı sayıda eterik oksijen ve süstitüent içeren çok sayıda siklik polieter veya taç eter bileşiklerinin sentezini bildirmiş ve bu yeni seri makrosiklik bileşiklerin kompleksleşme ajanı olarak davranabildiğini ortaya koymuştur [10]. Taç eter bileşiklerinin bildirilmesinden hemen sonra, ilk makropolisiklik kompleksleştirici ajanlar veya kriptantlar Lehn ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [9]. Diğer sentetik makrosikliklerin büyük bir çoğunluğu 1960’dan itibaren elde edilmiştir ve bunun sonucu olarak makrosiklik sistemler kimyasına karşı artan bir ilgi ortaya çıkmıştır. Daha sonra biyolojik sistemlerdeki metal iyonlarının rolü üzerindeki ilgi artmaya başlamıştır ve böyle biyoorganik çalışmaların birçoğu hem doğal hem de sentetik makrosiklik komplekslerini kapsamaktadır [11].



Makrosiklik ligand kompleksleri çeşitli endüstriyel uygulamaları zenginleştirme ve fotosentez ve oksijen taşıma, katalitik özellikler gibi çok sayıda biyolojik proseslerde oldukça önemlidir. Metal ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi, radyoterapi ve tıbbi görüntüleme ve anti tümör tedavisindeki yüksek potansiyelleri ile birlikte DNA taşıyıcılara etkisi gibi potansiyel uygulamaları siklik ligandlar ve bu sistemlerin metal iyon kimyasının araştırılması için motivasyon sağlar.

Alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile makrosiklik bileşikler "konak-konuk etkileşimi" yaparlar. Konak genellikle farklı büyüklükte bir merkezi boşluk ya da kaviteye sahip enzim ya da sentetik siklik bir bileşik gibi büyük bir molekül ya da agregattır. Konuk bir monoatomik katyon, basit bir anorganik anyon veya hormon, feromon ya da nörotransmitter gibi daha karmaşık bir molekül olabilir. Moleküler kompleksler hidrojen bağı, iyon paylaşımı,  $\pi$ -asit- $\pi$ -baz etkileşimi, metal-ligand bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, çözücü ile yeniden düzenlenme ve kısmi olarak oluşan ya da koparılan kovalent bağlar ile bir arada bulunurlar. Bir konak-konuk etkileşimi, konak ve konuğun bağlanma yerlerinin tamamlayıcı stereoelektronik düzenlenmesini içerir [12].

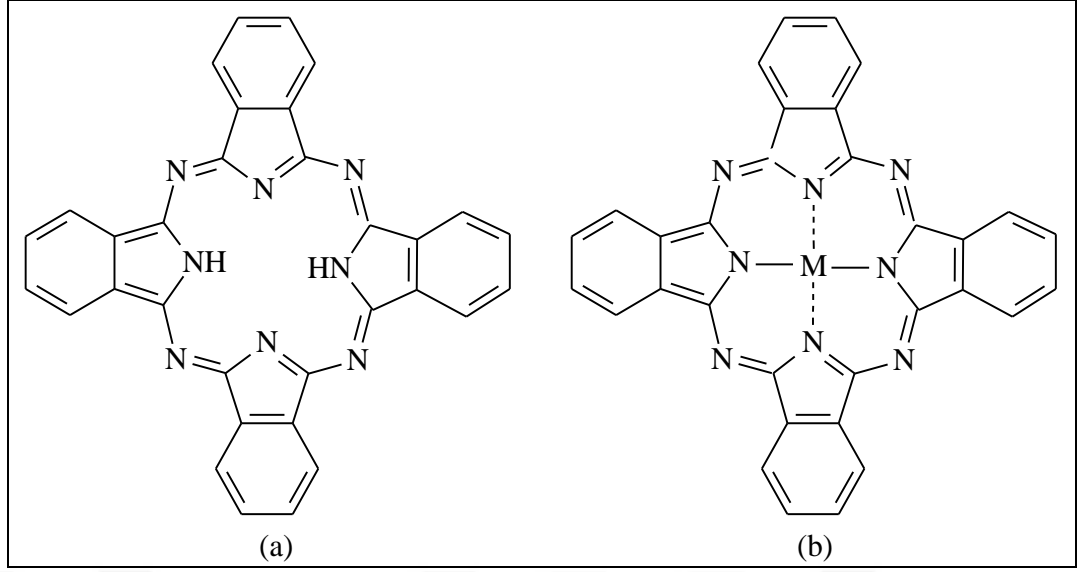
Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, makrosikliğin içerdiği donör atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, başlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. Metal iyonu ile makrosiklik bileşik kompleks oluştururken genellikle "sert-sert, yumuşak-yumuşak" uyumuna göre hareket ederler. Söz konusu olan sertlik kavramı asitler ve bazlar için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan yani polarlaşabilirliği düşük olan atom veya iyon olarak tanımlanmaktadır. Yumuşaklık ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, iyon veya moleküldür [13].

Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [14].

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin terimi Yunanca kaya yağı anlamına gelen nafta ve koyu mavi anlamına gelen siyanin kelimelerinden oluşmuştur. Ftalosiyenin terimini ilk olarak 1933'de Sir Reginald Linstead makrosiklik bileşikleri tanımlamak için kullanmış, bileşiğin yapısını "nafta", ve keskin mavi-yeşil rengini "siyanin" kelimesi ile ifade etmiştir. Ftalosiyeninler, yüksek konjugasyonlu  $18-\pi$  elektronuna sahip, 8'i karbon, 8'i azot olmak üzere 16 üyeli makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirinler, tetrabenzoporfirazinler veya dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirel türevidir olan ftalosiyeninler, ilk kez 1907 yılında Londra'da bulunan South Metropolitan Gaz Şirketi'nde çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmiştir. Braun ve Tcherniac ftalamid ve asetik anhidritle 2-siyanobenzamid sentezi sırasında, bilinmeyen yapı ve kökünde renkli bir safsızlık fark etmişlerdir. Bununla birlikte bu renkli ürün üzerinde çalışılmamıştır. 1927 yılına kadar ikinci bir ftalosiyenin eldesi bildirilmemiştir. 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde Diesbach ve von der Weid, *o*-dibromobenzen ile bakır(I) siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyenini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır. Ftalosiyeninlerle ilgili üçüncü bulgu 1928'de İskoç Boya Ltd. Şirketi çalışanlarının demir reaksiyon kabı içerisinde ftalik anhidrit içerisinden amonyak geçirerek yaptıkları endüstriyel ftalimid sentezi sırasında gözlenmiştir. Benzer örneklerin hazırlanmaları sırasında, eser miktarda koyu mavi safsızlıklar oluşmuştur. Dunsworth ve Drescher demir içeren yeşilimsi mavi ürün ile ilgili ön çalışmalarında bu ürünün birçok reaktanta karşı ve farklı koşullarda yüksek kararlılıkta olduğunu bulmuşlardır. Ftalosiyeninlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarıncı 1933 yılında aydınlatılmış, daha sonra Robertson tarafından X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır [15,16].



Şekil 1.1. a) Metalsiz ftalosiyenin b) Metalli ftalosiyenin

Ftalosiyenin ligandı, metallerin hemen hepsini koordine edebilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır [17]. Ancak daha farklı koordinasyon sayısını tercih eden metallerle karepiramit, tetrahedral ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedir. Bu durumda merkez metal atomu, klor, su ya da piridin gibi bir veya iki aksiyal ligandı koordine edebilmektedir. Aksiyal pozisyonlardaki süstitüsyon çözünürlüğü arttırmakta ve moleküllerarası etkileşimleri azaltmaktadır bu da molekülleri optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır. Ftalosiyenin ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler (double-decker veya triple-decker) oluşturabilmektedirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyenin ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Burada merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur ve kare antiprizma geometridedir [18-21].

Sıra dışı ftalosiyenin türevlerine örnek olarak, subftalosiyeninler (SubPc) ve süperftalosiyeninler (SüperPc) verilebilir. Ftalosiyeninlerin düşük analogları olan subftalosiyeninler, ftalosiyeninlerde bulunan tetrapirolik sistem yerine tripolik sistem içeren iç makrosikliği ile tanınırlar. Ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyeninler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [22]. Süper ftalosiyeninler merkezinde uranyum(VI) bulunan beş izoindolin birimli ftalosiyeninlerdir. Metal iyonunun büyüklüğünden dolayı yedi koordinasyonlu beşgen çift piramit kompleksleri oluşur [23,24]. Ayrıca

benzen çekirdeği yerine genişletilmiş  $\pi$ -sistemine sahip naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) grupları bulduran ftalosiyeninler de mevcuttur. Naftaftalosiyeninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Başlangıç naftalonitril bileşiğine bağlı olarak, iki tūr naftaftalosiyenin vardır. Eđer 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Nc), 2,3- naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Nc) elde edilmektedir [19,25,26].

Ftalosiyeninlerin sahip olduğu tēm özelliklerin dışında, elektronik spektrum özellikleri en ilginç ve önemli olanıdır. Koyu mavi-yeşil renkleri, kimyacıların ilgisini çekmiş ve güzel renkleri ve alışılmadığ spektral özellikleri sayesinde potansiyel uygulamaları bulunmuştur. Düzlemsel aromatik  $18\pi$ -elektronuna sahip ftalosiyeninler elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [17].  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindeyir. Ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumu metal ftalosiyenin komplekslerinden farklıdır. Metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin Q bandı ikiye yarılmıştır ve metal komplekslerinden daha uzun dalga boyunda bulunurlar [16,27-30].

## 1.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılmaları

Ftalosiyenin terimi orijinal olarak spesifik bir bileşiğin adıdır. Bununla birlikte günümüzde kendi sınıfına ait sübtitüe ya da sübtitüe olmayan tēm bileşikleri temsil etmektedir. Bu durum birçok yanlış anlaşılmaya sebep olabileceğinden karışıklığı önlemek üzere ftalosiyeninlerin merkezlerinde bulunan katyona, yan grubun izoindol üzerinden bağlanma türüne ve bağlı olan yan grup türü ve sayısına göre farklı şekillerde aşağıdaki adlandırma şemasına göre adlandırılması kabul edilmiştir (şekil 1.2.).

# $a-(L)_nMPC-n\&p-S$

$a-(L)_n$ : Merkez katyona bağı aksiyal ligandlar ve sayısı

M: Merkez iyon

Pc: Ftalosiyanın

$n\&p$ : Benzo süstitüentlerin numara ve konumları

$t$ : tetra periferal: 2(3),9(10),16(17),23(24)

$tnp$ : tetra nonperiferal: 1(4),8(11),15(18),22(25)

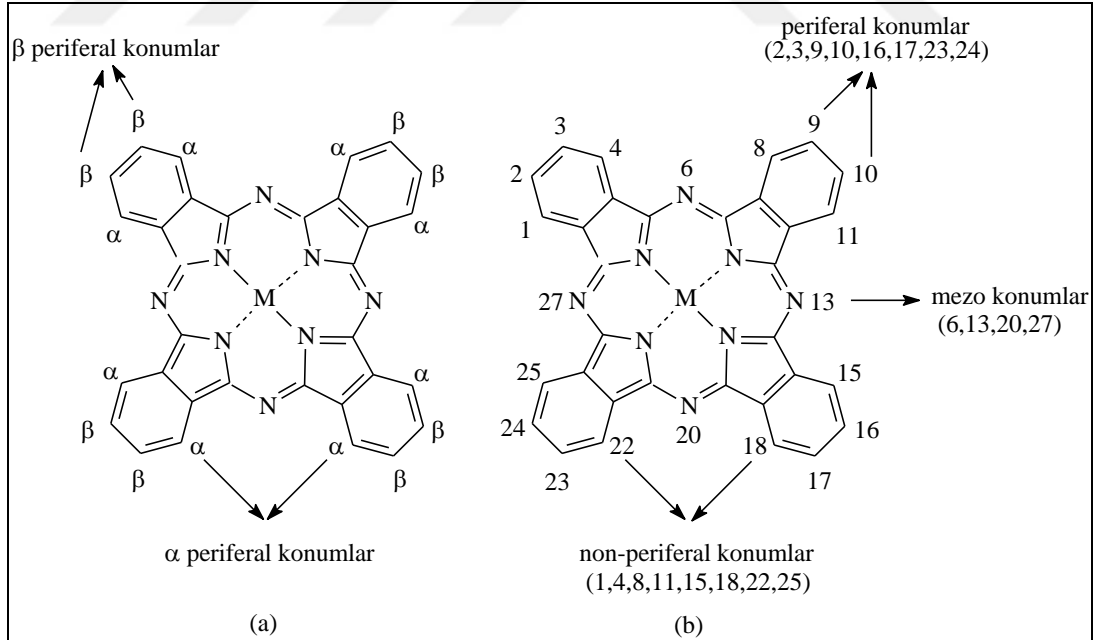
$op$ : okta periferal: 2,3,9,10,16,17,23,24

$onp$ : okta nonperiferal: 1,4,8,11,15,18,22,25

S: Benzo süstitüent adı

Şekil 1.2.Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması

Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel ‘p’ (periferal) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan ‘np’ (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır. Ayrıca izoiminoindolin ünitelerini bağlayan köprü azotlara ise mezo konum denir [17]. Şekil 1.3.’te ftalosiyanın bileşiklerinin konumları ve kabul edilen numaralandırılması verilmiştir [31].



Şekil 1.3. Ftalosiyanın halka sisteminin (a) yaygın adlandırması (b) UIPAC numaralandırması

### 1.3. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları

Genelde ftalosiyanınlar şiddetli mavi-yeşil renklerinden dolayı renklendirici ve boya gibi kullanılır. Sadece 1987 yılında 45000 tondan fazla ftalosiyanın üretilmiştir. Ftalosiyanınlar, ilk olarak tükenmez kalemler için mürekkep olarak, plastik ve metal yüzeylerin renklendirici olarak ve kot ve diğer giysiler için boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler üzerinde yapılan eski çalışmaların çoğu ftalosiyanınların bu alandaki potansiyellerini fark eden tekstil ve boya endüstrisi tarafından desteklenmiştir. Son zamanlarda ftalosiyanınların fotoiletken ajanlar olarak fotokopi cihazlarında kullanılabileceği de gösterilmiş ve uygulamaya konmuştur [18-21].

Eşsiz elektronik spektrumlarından dolayı ftalosiyanınlar kanser tedavisinde fotodinamik terapi olarak ve kan hücrelerinin sterilizasyonu için kullanılan bir yöntem olarak, optik depolama cihazları ve diğer bilgisayar uygulamalarında, elektronik görüntüleme sistemlerinde, solar hücrelerde ve kimyasal sensörlerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte yüksek derecede aromatik kararlılığa sahip olan özel yapısı ve düzlemsel doğası nedeniyle birçok kimyasal reaksiyonda, özellikle atık maddelerde ve benzinde kükürt kontrolü için katalizör olarak, sıvı kristaller, moleküler metal ve iletken polimerler, Langmuir-Blodgett filmlerinde ve yakıt pili üretiminde elektrokatalizör olarak çalışılmalarına olanak sağlar. Ftalosiyanınlar tıp, çevre, enerji ve bilgi gibi geniş alanlarda değişen muazzam uygulama olanaklarına sahiptir [18-21].

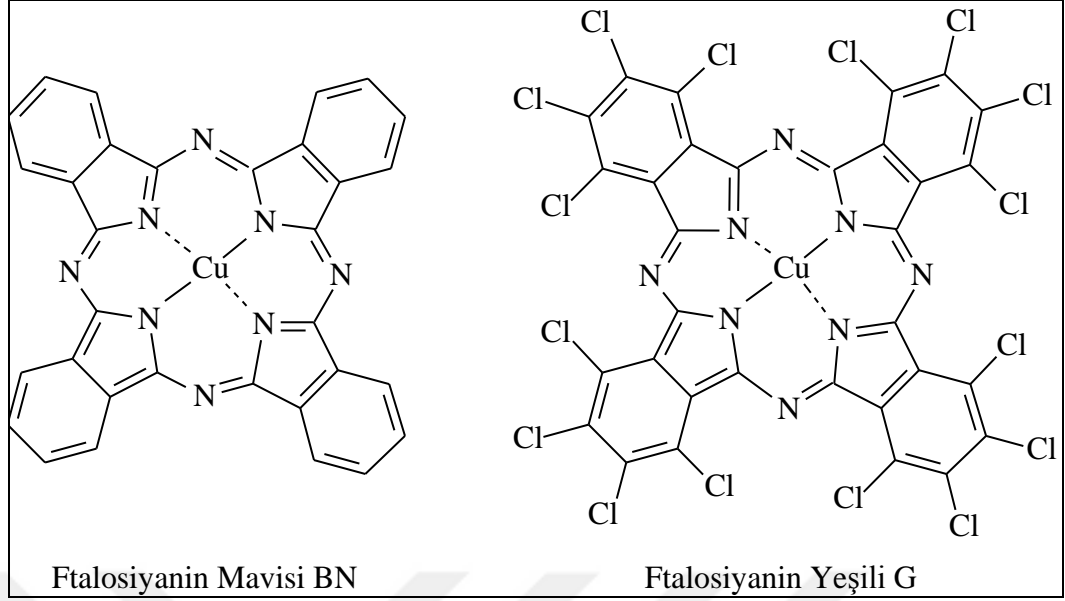
Oldukça yüksek termal kararlık, asidik-bazik koşullarda inert olma, birçok çözücüde çözünmeme ve yüksek renk gücü ile ışığa dayanıklılık ve renklerinin inanılmaz derecede saf ve şiddetli olmasından dolayı ftalosiyanınlar renklendirme, boya tekstil ve kağıt endüstrisinde kaliteli mavi, mavi-yeşil ve yeşil pigment olarak önem kazanır. Sentezlerinin kolaylığı ve başlatıcı maddelere kolayca ulaşılabilmesinden dolayı ftalosiyanın boyalarının üretimi ucuzdur [32].

Çözücülerin çoğunda çözünmedikleri için süstitüentsiz ftalosiyanınlar boyarmadde olarak doğrudan kullanılmaz. Oysa bazı metal ftalosiyanın kompleksleri daha çözünebilir küp boyalar vermek üzere ditiyonit ile indirgenebilir. Tekstil maddesinde bekletildiğinde ve havaya maruz bırakıldığında bu boyalar çözünmeyen forma

yükseltgenir ve lifler içerisinde, renkli ürüne neden olarak çöker. İndantren parlak mavi 4G olarak bilinen kobalt ftalosiyanın buna bir örnektir [32].

Bu arada daha çözünür ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve potansiyel boyarmadde olarak araştırılmıştır. Aslında suda çözünür polisülfonat ftalosiyanın içeren ve boya olarak kullanılan ftalosiyanınları içeren ilk patent 1929'da kabul edilmiştir. Bundan sonra çözünürlüğü ve liflere karışma kabiliyetini arttırmak için ftalosiyanınlara sülfonik asit, sülfonil klorürler, amidler, tioller, tersiyer ve kuarternir amonyum bileşikleri gibi fonksiyonel gruplar eklenmiştir. Bakır ftalosiyanının sülfü türevleri Sirius turkuaz ve direkt açık turkuaz olarak bilinen ve pamuk için değerli direkt boyalardır. Tiol süstitüe ftalosiyanınlar disülfid oksidasyonuyla sülfid banyosunda pamuk için uygulanabilir. Bu arada karboksi süstitüe ftalosiyanınlar polimerizasyon boyunca ilave edildiğinde poliamid ve poliesterlerin renklendirilmesinde pigment olarak oldukça kullanışlıdır. Son olarak; tekstil endüstrisinde kullanılan çok popüler metottan biri (özellikle pamuk ve diğer selüloz maddelerde) fabrikalarda ftalojenik boyamadır. Bu yöntem ara ürün olarak diminoizoindolin başlatıcısı kullanıldığında lifler üzerinde ftalosiyanınların direkt sentezini içerir [16].

Ftalosiyanınlar ile kararlı kompleks oluşturan birçok metal iyonu boyalarda kullanılır. Bunlar kobalt(II), çinko(II) ve alüminyum(III)tür. Metal ftalosiyanınında en çok kullanılanlar bakır(II) kompleksleridir. 1978'de Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen toplam pigment üretiminin %25'i bakır(II) ftalosiyanın kompleksleridir. Bunun sebebi bakır komplekslerinin oldukça kararlı olması ve hazırlanmasının kolay olmasıdır. Ayrıca; pigment bakır ftalosiyanının diğer ftalosiyanınlarla karşılaştırıldığında (diğer ftalosiyanınlara oranla) sabitlik derecesi fazla, keskin ve daha koyu renktedir. Örneğin; nikel ftalosiyanın pigmentleri soluk ve renk olarak daha yeşildir ve birçok uygulama için daha az caziptir. Tersine; kobalt renk boyaları daha parlaktır ve yükseltgenmeye karşı daha hassastır bu yüzden boyada renklendirici olarak memnun edici değildirler. Bununla birlikte kobalt temelli küp boyalar (Indanthrene Brill Blue 4G) diğer tüm küp boyalar kadar kararlıdır, peroksit veya klorlu ağartma için sabitlik derecesi zayıftır. Bu nedenle genelde birçok uygulamada bakır ftalosiyanınlar tercih edilir [16].



Şekil 1.4. Bakır ftalosiyenin pigmentleri

Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyeninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyeninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlayan diğer özellikleridir [33,34].

Fotodinamik terapi (PDT) kanser viral enfeksiyonlarının tedavisinde ve kan ürünlerinin sterilizasyonun için geliştirilen yeni bir yöntemdir. Hedef dokuda biyolojik maddenin fotooksidasyonu temel alınır ve özel bir dalga boyunda ışığı absorplama yeteneğine sahip ve kullanılan enerjiyi dönüştüren fotosensitizer, spesifik dalga boyunda ışık ve moleküler oksijen olmak üzere 3 temel bileşen içerir. Fotodinamik terapinin temel özelliklerinden biri iki ışık tedavi edici bileşeni fotosensitizer ve ışığı bir arada içermesidir. Her ikisi de kendi başlarına zararlı değildir fakat ikisi bir aradayken; moleküler oksijenle birlikte eninde sonunda biyolojik hasara neden olur ve tümör ya da virüs yok olur.



Fotodinamik etki yıllardır bilinmektedir. Eski uygarlıklar cilt hastalıkları tedavisi için güneş ışınlarını ve bitki özlerini kullanmışlardır. M.Ö. 1400'lerden önce fotosensitizer olarak bilinen psoralenler Psorela corylifia tohumundan çıkarılmış ve vitiligonun tedavisinde kullanılmıştır. Yine de 1900 yılına kadar Raab paramesyum üzerinde akridin turuncusunun etkisi ve bunun laboratuvarında ışığın şiddetine bağlı olduğuna dikkat ettiğinde fotodinamik hareket resmi olarak ortaya çıkarılamamıştır. Fotodinamik etki ilk kez 1907'de bu etki üzerinde büyük çalışmalar yapan Tappeiner ve İodlbauer tarafından ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra; çalışmaların büyük kısmı kanser ve virüs tedavisinde fotodinamik terapinin kullanılabilirliği üzerine olmuştur. Günümüzde birçok fotosensitizer klinikte kabul edilmekte veya klinik denemelerde kullanılmaktadır. İdeal bir fotosensitizer aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Kimyasal olarak homojen olmalı ve bilinen ve sabit bir bileşimi olmalıdır
- 2) En düşük toksisiteye sahip olmalı ve sadece ışık varlığında zararlı olmalıdır
- 3) Hedef doku tarafından seçimli olarak alınmalıdır
- 4) Vücuttan hızlıca atılmalı, böylece düşük toksisite bırakmalıdır
- 5) Fotokimyasal reaktivitesi yüksek olmalı, singlet oksijen ve diğer reaktif oksijen türlerini üretme yeteneği olmalıdır
- 6) Yüksek molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) ile birlikte, dokuya nüfuzunun en yüksek olduğu 600-800 nm arasında yüksek absorpsiyona sahip olmalıdır.

Ayrıca, klinik olarak bu tekniğin potansiyel kullanımını arttırmak için bu aralıkta ucuz diot lazerler kullanılabilir. Ftalosiyanimler bu kriterlerin birçoğunu gösterirler. Kolaylıkla sentezlenebilirler, yüksek kararlılıkta ve kimyasal saflığı yüksek derecede elde edilir. Bileşimleri bilinir ve en az seviyede toksik etki gösterirler [16,18].

Sonuç olarak ftalosiyanimler fotodinamik terapide fotosensitizer olarak oldukça umut vericidir ve kanserin ve virüs enfeksiyonlarının fotodinamik tedavisinde ve kan bileşenlerinin sterilizasyonunda çeşitli ftalosiyanim türevlerinin kullanılma ihtimalini değerlendirmek üzere çok sayıda kapsamlı çalışma yürütülmüştür.

Boya ve fotosensitizer olarak kullanımından farklı olarak, ftalosiyanim katalizörleri sadece bileşenin fotokimyasal özelliklerine bağlı değil ayrıca onların eşsiz yapısına da bağlıdır. Ftalosiyanim komplekslerinin düzlemsel yapısı, merkez metal atomuna kolayca bağlanması ve ekstra koordinasyon yerlerinin varlığından dolayı

ftalosiyaninler kimyasal tutunma için idealdir ve merkez metal atomunun çeşitliliği ftalosiyaninleri elektrokimyasal reaksiyonlar için oldukça kullanışlı kılar. Ftalosiyaninlerin dehidrojenasyon, oksidasyon ve elektrokimya içeren reaksiyonlarda heterojen katalizör gibi kullanılmasının çeşitli avantajları vardır:

- 1) Birçok metal iyonu ile kompleksler oluşturmaları, elektrokatalizör olarak kullanışlı olmalarını sağlar.
- 2) pH ve sıcaklık değişimlerine karşı oldukça kararlıdırlar.
- 3) Metal ile kare düzlem kompleksler oluştururlar, böylece reaksiyonda bulunabilecek ek ligandların kompleksleşmesi için uygun iki oktahedral yer bırakır.
- 4) Benzen halkaları kimyasal süstitütentlerin  $\pi$  makrohalka sistemine dahil olmasına olanak sağlar. Eklenecek fonksiyonel grup dikkatli seçildiğinde  $\pi$  sistemine elektron sunulabilir ya da sistemden elektron çekilebilir, böylece elektronlar moleküllerin ftalosiyanin yüzeyine kimyasal tutunmasında ve elektrokimyasal proste faydalı olur.
- 5) Süstitüe kompleksler organik çözücülerde çözünebilir. Bu, yüzey katalizöründe olduğu gibi aynı çevrede bulunan çözeltide metal iyonunun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin çalışılmasına izin verir.

Bu nedenle ftalosiyaninler birçok kimyasal reaksiyonda katalizör olarak oldukça kullanışlıdır.

Ftalosiyaninlerin kükürt içeren bileşiklerin yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılmasının çevre açısından oldukça önemli bir uygulama olduğu bulunmuştur. Aslında ftalosiyanin katalizörleri sıvı atıkların arıtılmasında, katalizörün atık sudaki amonyum bisülfiti uzaklaştırdığı patentli bir proste de kullanılırlar. İlk olarak kobalt ve vanadyum ftalosiyaninler kullanılmasına rağmen nikel, bakır, molibden, manganez ve tungstenin de kullanışlı olduğu görülmüştür. Ayrıca herhangi bir uygun süstitüe ftalosiyanin de kullanılabilir. Temel aşama  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ten tamamen bağımsız olan arıtılmış su üretmek için  $\text{NH}_4\text{HS}$  içeren sıvı atık prosesi ve elementel kükürt ve amonyumun geri kazanımından oluşur. Bu prosedür özellikle benzinin rafine edilmesinde ve kükürtün atıklardan uzaklaştırıldığı petrol endüstrisinde önemlidir. Ftalosiyanin katalizörünün kükürtün uzaklaştırılması proseslerinde kullanıldığı birçok patent verilmiştir. Bununla beraber ftalosiyanin komplekslerinin,

benzindeki ve diğer petrol ürünlerindeki ve fabrika bacası atıklarındaki kükürt içeren bileşenleri yükseltgeyebildiği de görülmüştür [21].

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [35-39].

Non-lineer optik alanı Maiman'ın ilk çalışan lazeri ispatlamasıyla ortaya çıkmıştır [19]. Kısa bir süre sonra Franken ve arkadaşları böyle bir lazer ile aydınlatılan kuartz bir kristaldeki frekans eşleşmesini göstermişlerdir. Bu önemli gelişmelerden sonra non-lineer optik konusunda başlayan ilgi hala devam etmektedir.

Son yıllarda optik sinyalleri optik iletişim ve optik sinyal çözümü uygulamalarında kullanmak üzere non-lineer optik materyaller oldukça ilgi çekmektedir. Yüksek hızdaki elektrooptik, ve tam optik anahtarlama ve modülatörlerde yeni materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek yoğunlukta veri depolama, faz konjugasyonu, holografi ve uzaysal ışık modülasyonu gibi diğer alanlarda da organik non-lineer optik materyaller kullanılabilir. Üçüncü bir uygulama alanı ise optik parametrik osilatörler ve ikinci ve üçüncü harmonik jeneratörlerdir. Organik materyaller, anahtarlar ve modülatörler için pikosaniyenin altında cevap süresi, büyük non-lineerlik, ucuz maliyet ve küçük dielektrik sabiti gibi birçok avantaj sunmaktadır.

Ftalosiyanimler birçok nedenden dolayı non-lineer optik uygulamaları için organik materyaller arasında en çok yönlü olanlardır; ftalosiyanimlerin temelinde yüksek optik non-lineerlik verdiği bilinen yüksek konjugasyonlu  $\pi$ -elektron makrohalkası bulunur. Ftalosiyanimler pikosaniyenin altında cevap süresi ile yüksek non-lineerlik sağlar. Yakın IR aralığı bölgesinde absorpsiyon kayıpları düşüktür. Bu non-lineer

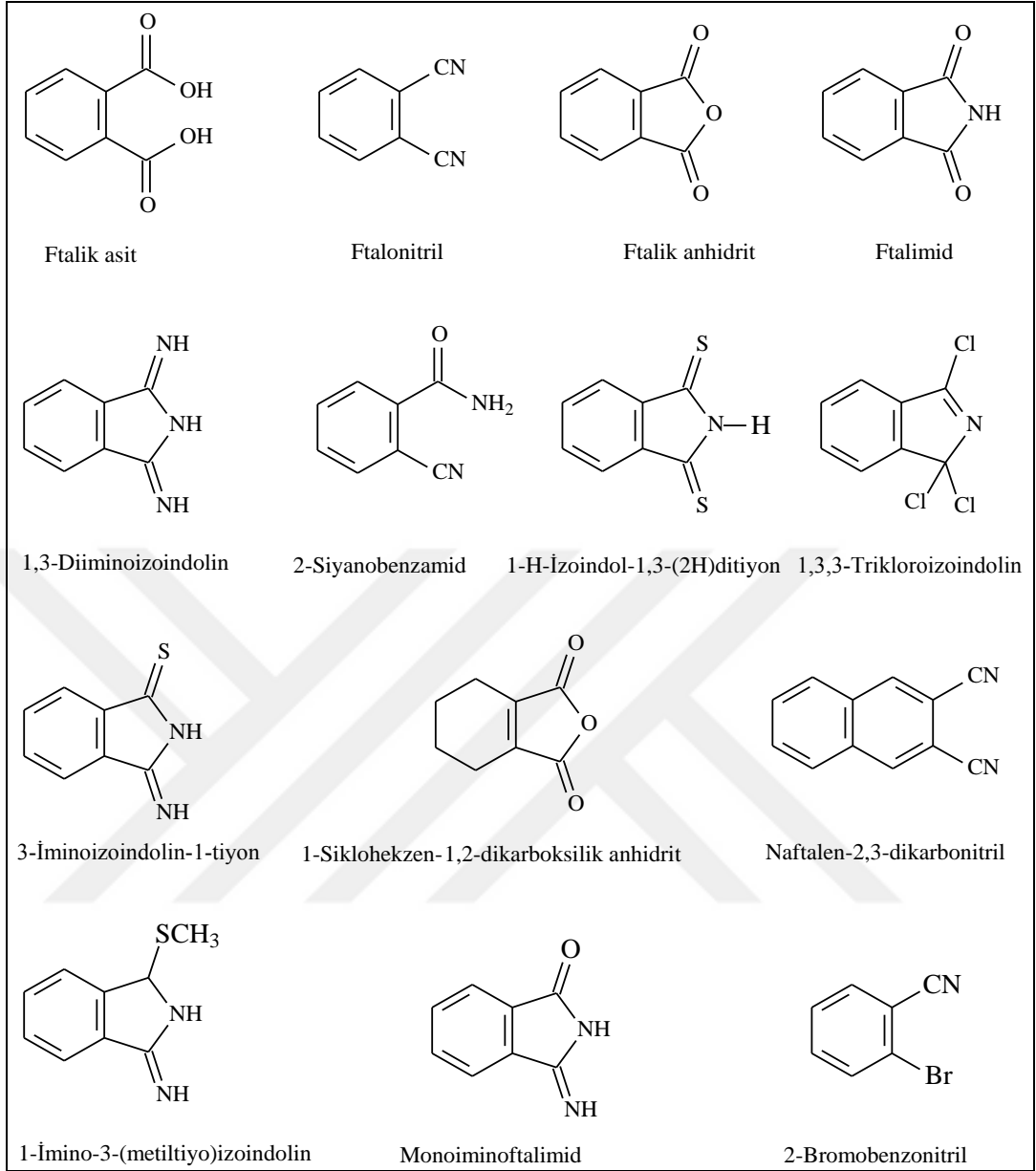
optik cihazlara güç gereksinimlerini ve ısıyı yüklemesini azaltır. Anorganik materyallere göre dielektrik sabitlerinin düşük olması, optik anahtarlama uygulamaları için faydalı bir özelliktir.

Son yıllarda ftalosiyanimler, ikinci harmonik jenerasyon, üçüncü harmonik jenerasyon ve optiksel azaltıcı cihazlarda kullanım için incelenmişlerdir. Düşük simetriye sahip ftalosiyanimler, özellikle ikinci derece non-lineer optik özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetrikli ftalosiyanimler, ya makro halkaya, elektron veren veya elektron çeken süstitüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanim ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyanimler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde non-lineer optik cevaplar verebilmektedirler [40-44].

#### **1.4. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri**

##### **1.4.1. Geleneksel sentez yöntemleri**

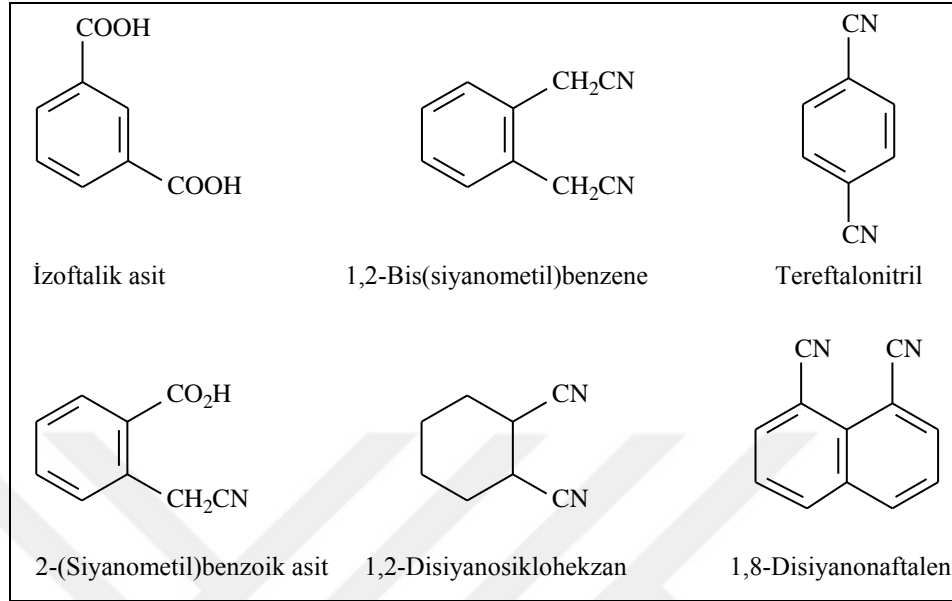
Linstead'in öncülük eden çalışmasında, ftalosiyanimler ve metal komplekslerinin çok sayıda yöntem ile sentezlenebileceğini gösterilmiştir. Genel olarak ftalosiyanimler, uygun bir ftalosiyanim başlatıcısının bir metal iyonu kaynağı varlığında ısıtılmasıyla bir template reaksiyon yoluyla oluşurlar. Bu başlatıcılar ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, 1,3-diiminoisindolin ve 2-siyanobenzamid gibi *orto*-dikarboksilik asit türevleridir (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri

*Orto*-süstitüsyon olması gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş yada doymamış grupta ayrılamaz. Ayrıca bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çifte bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çifte bağın oluşumuna olanak sağlayan bir düzenlenme olasılığı olmalıdır. Bu nedenle izoftalik asit, 1,2-bis(siyanometil)benzen, tereftalonitril, 2-(siyanometil)benzoik asit, 1,8-disiyanonaftelen ve 1,2-disiyanosikloheksan gibi bileşikler ftalosiyanın sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değillerdir (Şekil 1.6.). Ftalosiyanın sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli

başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanın halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur.



Şekil 1.6. Ftalosiyanın siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri

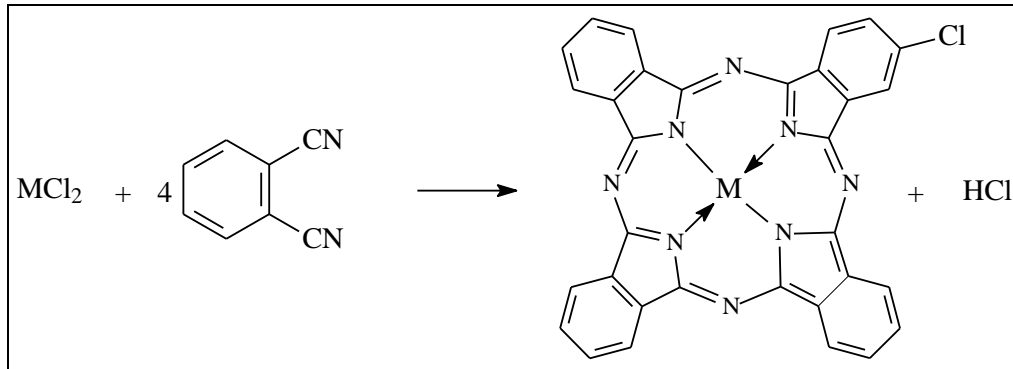
Bu başlatıcılar arasında en çok kullanılanlar, cıva ve gümüş hariç, çoğu metal ile kolayca yüksek verimde kompleksler oluşturabilen ftalonitrillerdir. Örneğin ftalonitrilin bronz bakırla 190–270 °C'deki reaksiyonu nitrile göre % 75–90 gibi iyi bir verimle bakır ftalosiyanın verir [45]. İminler ve anhidritler kompleks oluşturmak için üre gibi bir aminleştiriciye ve borik asit yada amonyum molibdat gibi bir katalizöre ihtiyaç duyarlar. Bununla birlikte böyle durumlarda kullanışlılıkları azalır. Bu gibi template reaksiyonlar eriyik reaktant ya da kinolin (238 °C), imidazol (256 °C), 1,2,3,4-tetrahidronaftalen (207 °C) veya nitrobenzen (210–211 °C) gibi yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücüler içerisinde yürütülür. Metal iyon kaynağı olarak saf metaller (Zn, Co, Cu, Fe), tuzları (NiCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>2</sub>, Zn(OAc)<sub>2</sub>), oksitleri (CaO, PbO, MnO<sub>2</sub>) ve sülfatlarından (PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>) uygun olanı koşullara bağlı olarak kullanılabilir. Reaksiyon koşulları da değişebilir. Reaksiyon sıcaklığı genellikle 150–300 °C arasında değişir. Bununla birlikte –10, –20 °C'de kompleksleşmenin gerçekleşmesine izin veren daha reaktif başlatıcılar hazırlanmıştır [46]. Diğer yandan reaksiyon süreleri başlangıç maddelerinin reaktivliğine ve kullanılan reaksiyon koşullarına bağlı olarak birkaç dakikadan günlerce kadar

sürebilir. Bununla birlikte bu reaksiyonlar genellikle 5 dakika ile 1 saat arasındaki tipik reaksiyon sürelerinde oldukça hızlı gerçekleşir [16].

Metal ftalosiyanimleri hazırlamak için tek bir yöntem yoktur. Metal kompleksleri hazırlamak üzere birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler ftalonitrilin bir metal veya metal tuzuyla reaksiyonu, ftalik anhidrit, ftalik asit veya ftalimidin, üre, metal tuzları ve bir katalizör ile reaksiyonu, 2-siyanobenzamidin bir metal ile reaksiyonu ve ftalosiyanimin bir metal ile daha kararlı bir ftalosiyanim oluşturmak üzere reaksiyonu gibi reaksiyonları içerir [16].

#### 1.4.1.1. Ftalonitril türevleri üzerinden

Ftalonitriller, metal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda çözücü varlığında ya da erime sıcaklığında yüksek verimde ftalosiyanim oluşturmak üzere reaksiyona girerler [47]. Örneğin bu yöntemde, ftalonitril stokiometrik miktarda metal klorürlerle 180–190 °C'de kinolin veya kinolin-triklorobenzen karışımı içerisinde iki saat boyunca ısıtılır. Kobalt, nikel, krom, demir, kloroalüminyum, kurşun ve titanyum ftalosiyanimler bu yöntem ile hazırlanmıştır [15].



Şekil 1.7. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanim sentezi

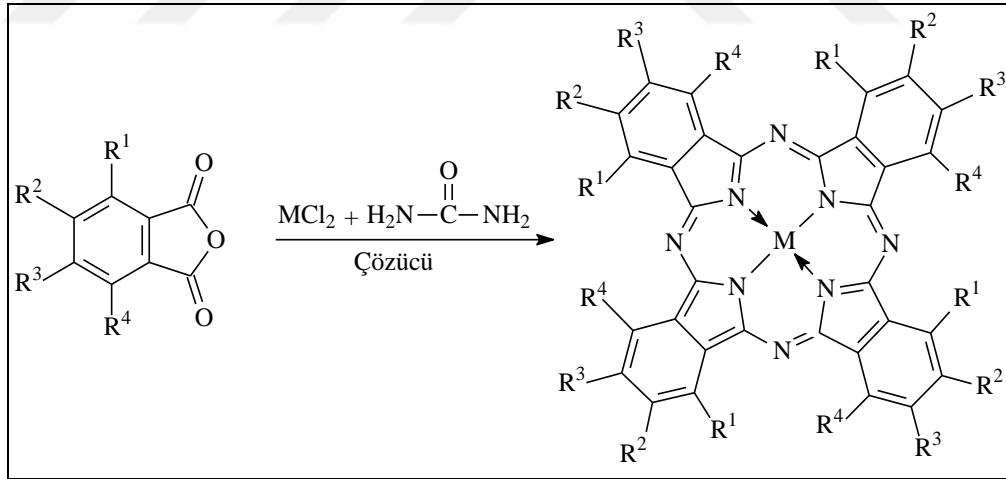
Reaksiyon kinolin yerine üre varlığında da yapılabilir. Hem kinolin hem de üre durumunda, akseptör olmadığı zaman, bozunma ürünleri ftalosiyanim molekülüne giren halojenler için akseptör olarak davranır.

Ftalosiyanimler kuvvetli bazik şartlara karşı kararlı olduklarından sodyum alkoksit türevleri gibi kuvvetli anorganik bazların yanı sıra kuvvetli proton akseptör özelliğine sahip 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi kuvvetli organik bazlarla birlikte alkoller ve

diğer protik çözücüler kullanılarak da sentezlenebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, DBN'nin, DBU ve sodyum alkoksitten verim açısından daha etkili olduğu bulunmuştur [48].

#### 1.4.1.2. Ftalik anhidrit türevleri üzerinden

Bu yöntemde ftalik anhidrit, bir metal tuzu, üre ve katalizör kullanır. Reaksiyon genelde 170–200 °C'de 4 saat ısıtıldıktan sonra tamamlanır. Isıtma sürecinin sonunda daha yüksek sıcaklıklara ulaşılmış olmalıdır. Reaksiyon ortamı olarak triklorobenzen, nitrobenzen, etilen glikol ve 1-kloronaftelen kullanılabilir. Bu prosedür ile bakır, kobalt, nikel, demir ve kalay ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Reaksiyon koşullarına göre çözücü olarak nitro benzen kullanıldığında Co(II) ftalosiyanim sentezinde %70–98 arasında verim elde edildiği gözlenmiştir [49]. Merkez metal atomu için metal halojenürler kullanıldığında ürenin bozunma ürünleri yine halojen akseptörü gibi davranabilirler. Amonyum molibdat etkili bir reaksiyon katalizörüdür. Arsenik pentaoksit, demir(III) klorür, zirkonyum(IV) klorür ve borik asit de katalizör olarak kullanılmıştır [15,49].

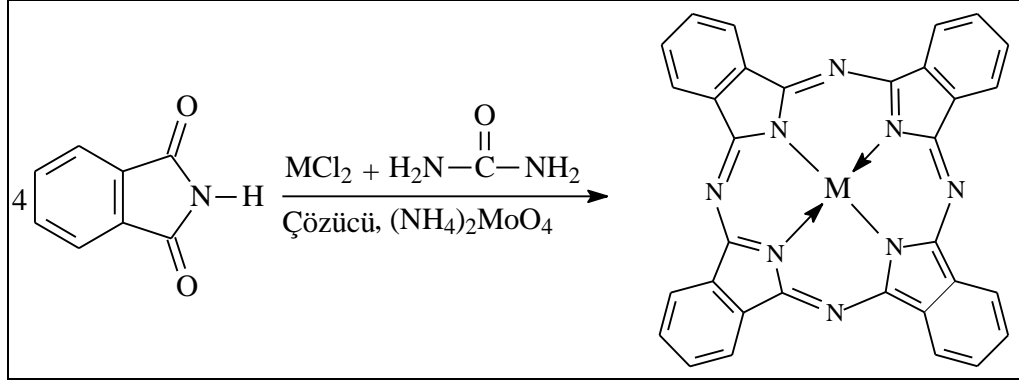


Şekil 1.8. Ftalik anhidrit türevi üzerinden ftalosiyanim sentezi

#### 1.4.1.3. Ftalimid türevleri üzerinden

Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanim sentezinde uygun metal tuzu, azot kaynağı olarak üre ve katalizör olarak amonyum molibdat kullanılır. Bu tür reaksiyonlar nitrobenzen gibi çözücülerin varlığında gerçekleştirilir. Dobrowolski ve arkadaşları PdCl<sub>2</sub> varlığında ftalimid kullanarak %68 verimle PdPc sentezlemişlerdir [50].

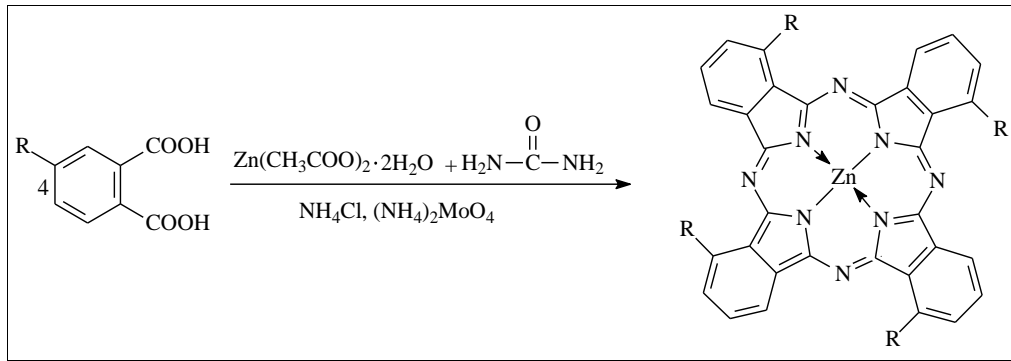




Şekil 1.9. Ftalimid üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.4.1.4. Ftalik asit türevleri üzerinden

Çinko(II) asetat dihidrat, 4-süstitüe ftalik asit türevi, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat 160-170 °C’de yarım saat karıştırılır, ardından sıcaklık 210 °C’ye çıkarılarak reaksiyon 6–8 saat devam ettirilir, daha sonra sıcaklık karışım tamamen katılaşıncaya kadar 230 °C’ye çıkarılır. Reaksiyon süresinin ardından eriyik soğutulur, öğütülür ve NaCl ile doyurulan %10’luk sulu HCl ile bekletilir ve kaynayana kadar ısıtılır. Soğutulduktan sonra çöken kısım süzülür, %10’luk sulu HCl ile yıkanır, süzgeç üzerinde kurutulur ve aseton, sıcak aseton ve aseton-etanol-su karışımı (10:10:1) ile yıkanır. Kalan kısım %1’lik amonyakta çözülür, çözelti süzülür HCl ile asitlendirilir, NaCl ilave edilir ve karışım 50–60 °C’ye ısıtılır. Çöken kısım süzülür, birkaç kez 2:1 %80’lik sulu etanol-aseton ile yıkanır ve aseton ile suda yeniden çöktürülür [51,52].

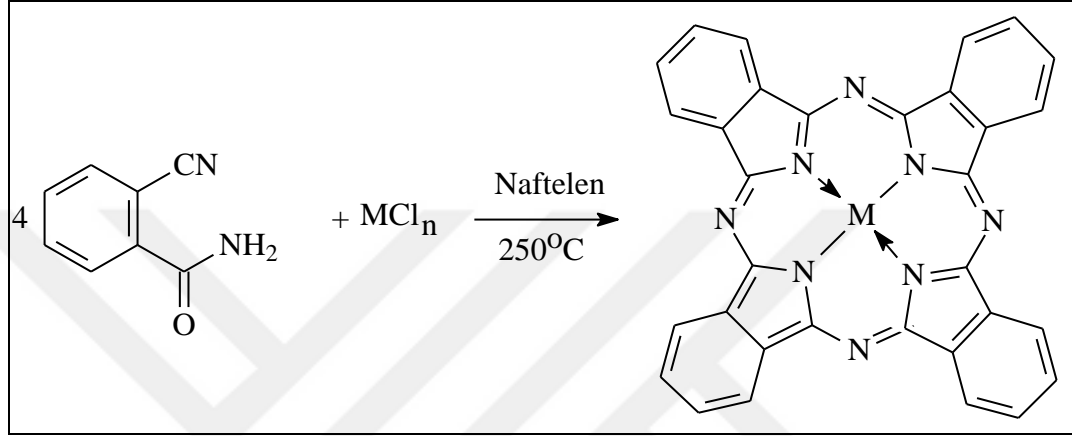


Şekil 1.10. Ftalik asit türevi üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.4.1.5. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden

2-Siyanobenzamidin bir metal veya metal tuzu varlığında bir çözelti içerisindeki

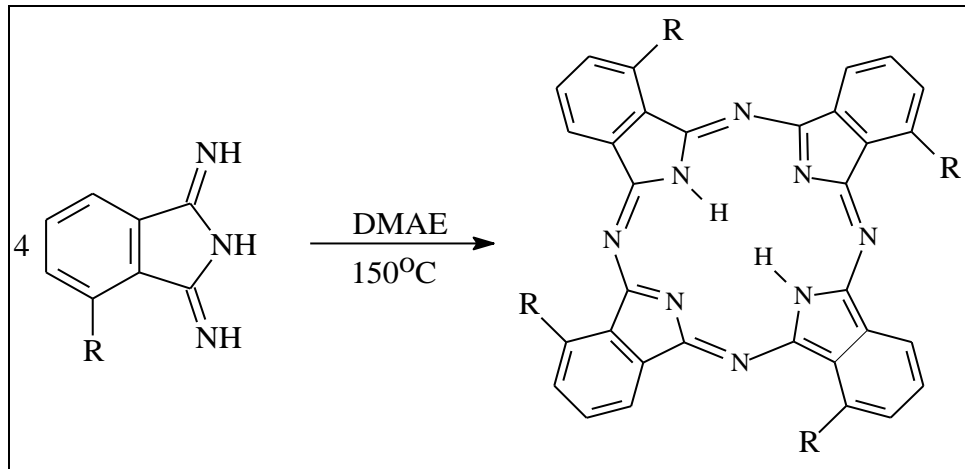
siklotetramerizasyonu sübstitüentsiz metalli ftalosiyaninlerin hazırlanması için başarılı bir şekilde kullanılır. Bu yöntem normalde sübstitüe türevlerin sentezine uygulanmamaktadır. Yöntemde 2-siyanobenzamid ve bir metal 4 ile 6 saat arası 250 °C'ye kadar ısıtılır. Ürün derişik sodyum hidroksit ile ısıtılarak ftalamid ve 2-siyanobenzamiddan kurtarılır. Demir, nikel, kobalt, magnezyum, rutenyum ve bakır ftalosiyaninler bu yöntem ile yapılmıştır [45,53,54].



Şekil 1.11. 2-Siyanomenzamid üzerinden ftalosiyanin sentezi

#### 1.4.1.6. 1,3-Diiminoizindolin türevleri üzerinden

Ftalonitrile sodyum metoksit varlığında amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu genellikle DMAE içerisinde riflaks edilmesiyle gerçekleştirilir [55,56].

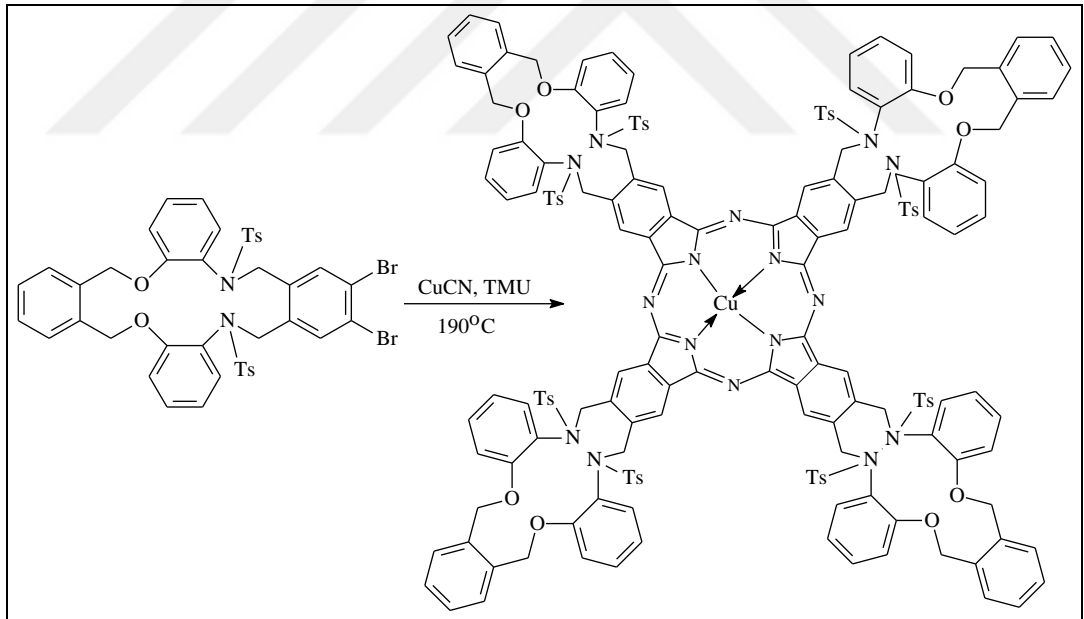


Şekil 1.12. 1,3-Diiminoizindolin türevi üzerinden ftalosiyanin sentezi

Bilgin ve arkadaşları 1,3 diiminoizindolin türevi ve DMAE ortamında argon atmosferinde 150 °C’de 48 saat reflaks etmiş, elde ettikleri koyu yeşil maddeyi oda sıcaklığına getirdikten sonra süzmüş, etil asetat, etanol ve dietil eter ile yıkadıktan sonra vakum altında kurutmuşlar ve %58 verimle yeşil renkli ürün elde etmişlerdir [57].

#### 1.4.1.7. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden

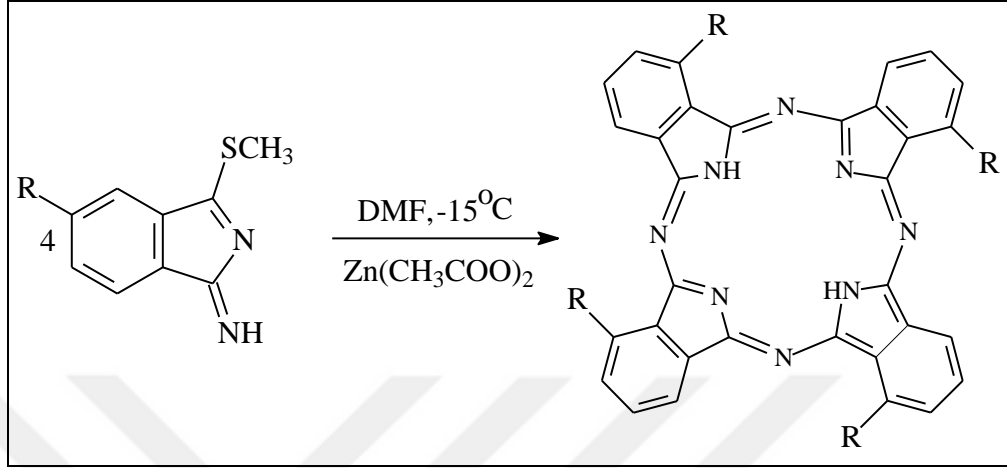
Bakır(II)ftalosiyanın ilk kez 1927’de 1,2-dibromobenzenin bakır(I) siyanür ile muamelesi sonucu yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde Rosenmund- von Braun yöntemi ile ftalonitril hazırlanırken bakır(II)ftalosiyanın elde edilmesi de yaygındır. Bu reaksiyon dibromürün CuCN ile bir çözücü içerisinde, genellikle DMF veya kinolin, ısıtılmasını içerir. Şiddetli koşullar altında, özellikle yüksek derişim ve yüksek sıcaklıklarda çoğu *o*-dibromobenzen türevlerinden doğrudan CuPc elde edilebilir [38,58,59].



Şekil 1.13. 1,2-Dibromobenzen türevi üzerinden ftalosiyanın sentezi 1-İmino-3-metiltiyo-izindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda –20 °C gibi düşük sıcaklıklarda da ftalosiyanın sentezlenebileceği gözlenmiştir. Greenberg ve arkadaşları, 1-imino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindolin ve çinkoasetatın –15 °C’de DMF içerisindeki reaksiyonundan %5 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyaninato Zn(II) bileşiği elde etmişlerdir. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindolinin

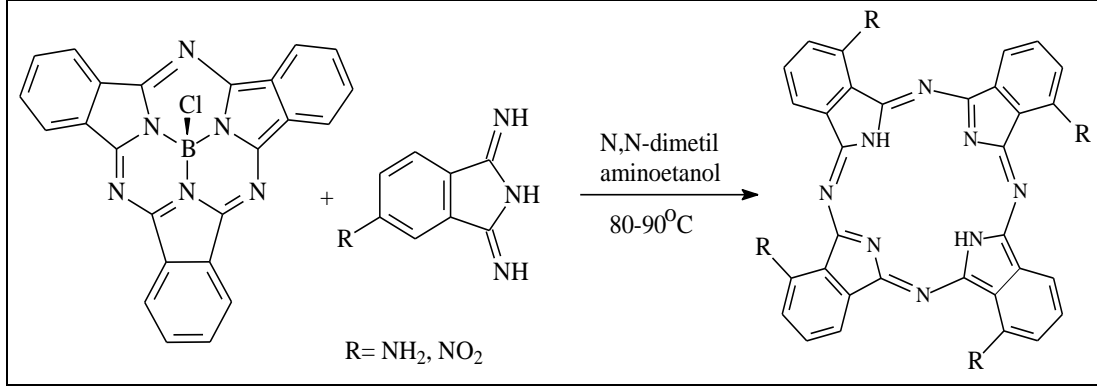
kondenzasyon reaksiyonu oda sıcaklığında DMAE içerisinde gerçekleştirildiğinde 2,9,16,23-tetrapentoksiftalosiyenin %5–8’lik bir verimle izomerlerin karışımı halinde elde edildiği gözlenmiştir [46].



Şekil 1.14. 1-İmino-3-metilyiyo-izoindolin türevi üzerinden ftalosiyenin sentezi

#### 1.4.1.8. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden

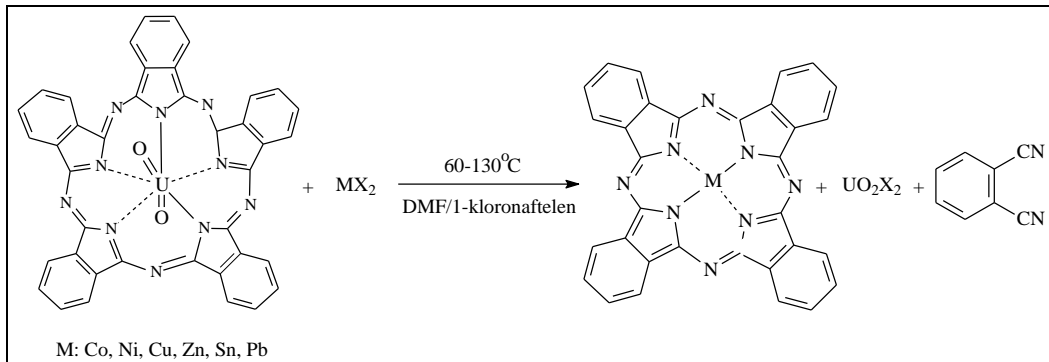
Üç izoindolin biriminin düzenlenmesi, boron subftalosiyeninleri simetrik olmayan süstitüe ftalosiyenin sentezi için oldukça reaktif hale getirir. Çeşitli diiminoizoindolinlerle basit bir halka büyümesi reaksiyonu üç periferel benzen halkası aynı, dördüncüsü farklı olmak üzere istenen simetrik olmayan ftalosiyeninlerin elde edilmesiyle sonuçlanır. Bu tür bir halka büyümesi sterik gerginlikten dolayı gerçekleşir [60]. Her zaman saf 3:1 süstitüsyon oranı elde edilemeyebilir. Bunun yerine boron subftalosiyenininin hem 5-amino-1,3-diiminoizoindolin hem de 5-nitro-1,3-diiminoizoindolin ile reaksiyonunda olduğu gibi farklı süstitüe ftalosiyeninler oluşur [61]. Aminösüstitüe izoindolin ile reaksiyonu istenilen monoaminoftalosiyenin yanında bazı süstitüe olmayan ftalosiyeninler de yol açar. Bunun yanı sıra nitro-süstitüe iminoizoindolin mümkün olan tüm süstitüe ftalosiyeninlere neden olur.



Şekil 1.15. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.4.1.9. Halka büzülmesi ile süperftalosiyeninler üzerinden

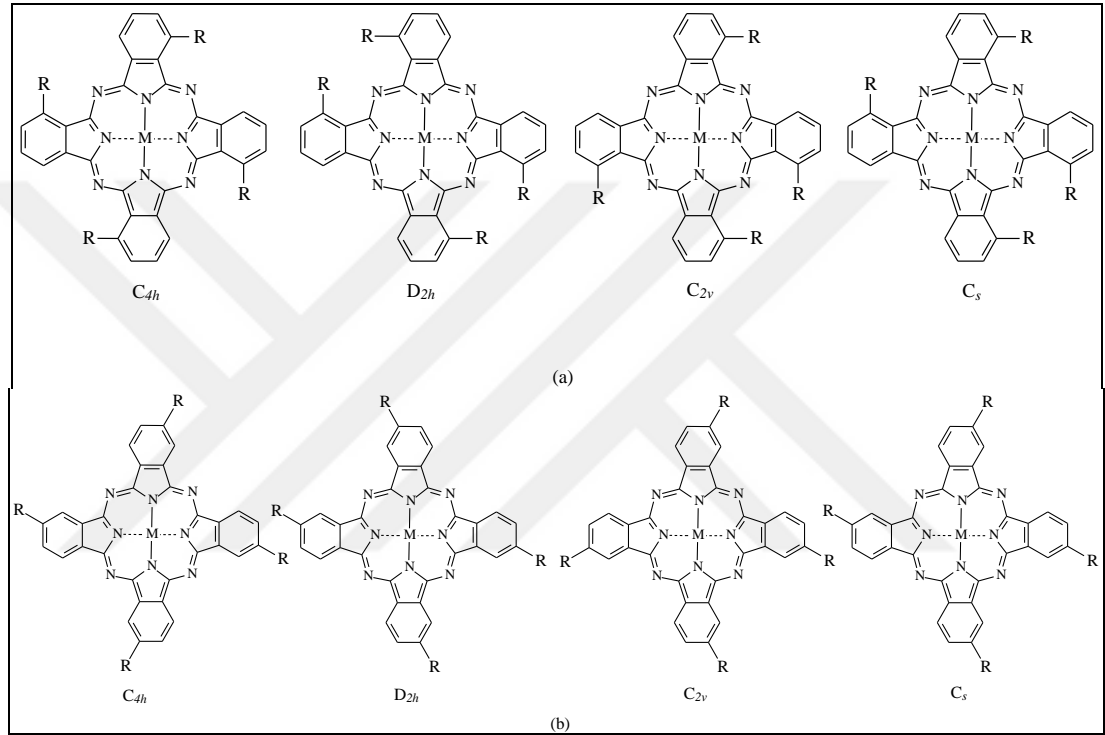
Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş izoindolin birimi içeren süperftalosiyenin makrosikliği, ftalosiyanın oluşturmak üzere büzüşür. Süperftalosiyeninler liganda oldukça yüksek sterik gerginliğe yol açar. Bu gerginlikten dolayı Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> veya Ni<sup>2+</sup> gibi metal iyonları ile bir ftalonitril vererek basit bir ftalosiyenin kompleksi ve bir aktinit tuzu vermek üzere kolayca reaksiyona girer. Reaksiyonu etkileyen moleküldeki gerginlik kaybı ile birlikte aromatik kararlılığın yeniden sağlanmasıdır. SPcUO<sub>2</sub>'nin çeşitli metal tuzları ile dimetilformamid/1-kloronaftelen içerisinde 60–130 °C'deki reaksiyonunda uranil iyonunun değişimi ve halkanın büzüşmesiyle sonuçlandığını gösterilmiştir. Aynı koşullar altında SPcUO<sub>2</sub> sulu veya susuz asitlerle muamele edildiğinde metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [62, 63].



Şekil 1.16. Halka büzülmesi ile süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.4.2. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler genel olarak dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler. Bu dört yapısal izomerin klasik kolon kromatografisi ile başarılı bir şekilde ayrıldığını gösteren birkaç çalışma bulunmaktadır. Ayrıca yapısal izomerleri izole etmek için orta ya da yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, HPLC ve ince tabaka kromatografisi gibi yöntemler de kullanılabilir [56,64–68].



Şekil 1.17. (a) 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrasübstitüe ve (b) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin olası dört yapısal izomeri

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler süstitüentlerin periferel, non-periferel ve aynı anda hem periferel hem de non-periferel konumlarında bulunmasına göre üç gruba ayrılabilir.

3-sübstitüe ftalik asit türevleri 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması için kullanılan en yaygın başlatıcılardır. 3-Sübstitüe başlatıcıdaki süstitüentın büyüklüğü sterik olarak en az kalabalık ve en az çözünebilir olan  $C_{4h}$  simetrisindeki ftalosiyenin baskın olduğu söylenebilir [31]. Ancak farklı reaksiyon koşullarında merkez metal iyonuna ve periferel

sübstitüentlerin yapısına bağlı olarak dört izomerinde farklı oranlarda oluştuğu gözlenmiştir [69,70].

4-Sübstitüe ftalik asit türevleri kullanılarak 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyeninler hazırlanabilir. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrasübstitüe ftalosiyeninlere benzer şekilde dört farklı yapısal izomerin karışımı halinde bulunurlar. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde yapısal izomerlerin oranlarının % 12,5  $C_{4h}$ , %25  $C_{2v}$ , %50  $C_s$  ve % 12,5  $D_{2h}$  olması beklenir [65].

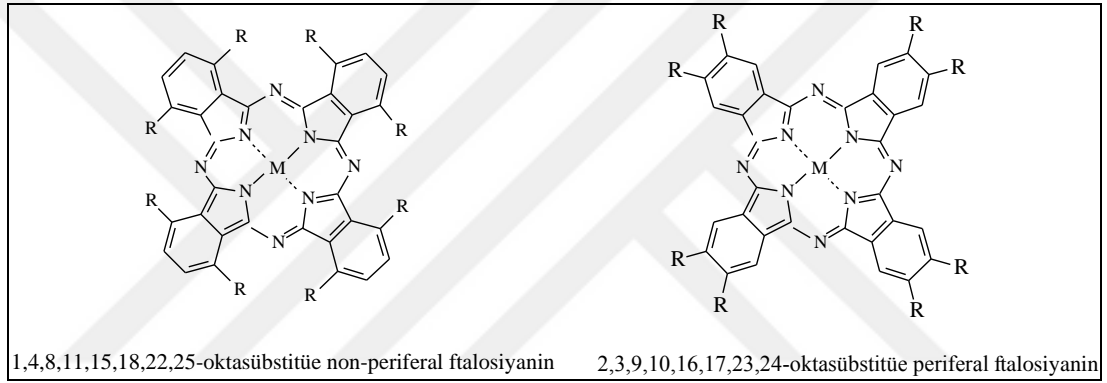
3- ve 4-sübstitüe ftalik asit türevlerinin karışımı kullanılarak sentezlenen ftalosiyeninlere yapılan literatür taramasında rastlanmamıştır. Bu durum istatistiksel olarak çok sayıda farklı yapısal izomerin bir karışım halinde oluşmasına ve bu izomerlerin ayrılmasındaki güçlüğü atfedilebilir.

### 1.4.3. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Oktasübstitüe ftalosiyeninleri sübstitüentlerin makro halka üzerindeki pozisyonlarına göre non-periferal, periferal ve aynı anda hem periferal hem de non-perifal sübstitüe olarak dört gruba ayırmak mümkündür.

1,4,8,11,15,18,22,25-oktasübstitüe non-periferal ftalosiyeninler simetrik doğalarından dolayı  $D_{4h}$  veya  $C_{4v}$  simetrisine sahiptirler [31]. Uzun zincirli alkil sübstitüentlerin varlığı bu tür ftalosiyeninleri polar olmayan çeşitli çözeltilerde çözünür hale getirir. Ayrıca uzun alkil zincirlerinin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasübstitüe ftalosiyeninlere katılması sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar [31,71]. Bu tür ftalosiyeninler Cook ve arkadaşları tarafından 2,3-disiyanohidrokinonun alkollerle Diels-Alder reaksiyonu yoluyla elde edilen 3,6-dialkoksi-1,2-disiyanobenzenlerin ftalosiyeninlere dönüştürülmesiyle elde edilmiştir. Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPC-onp-Cn'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir [72,73]. Cammidge ve Cook tarafından 3,6-dialkilftalonitril hazırlamak için önerilen alternatif bir reaksiyon yönteminde ise 3,6-di(triflorometansulfoniloksi)ftalonitril ve alkil çinko halojenür arasındaki Negishi kenetlenme reaksiyonu kullanılır [74].

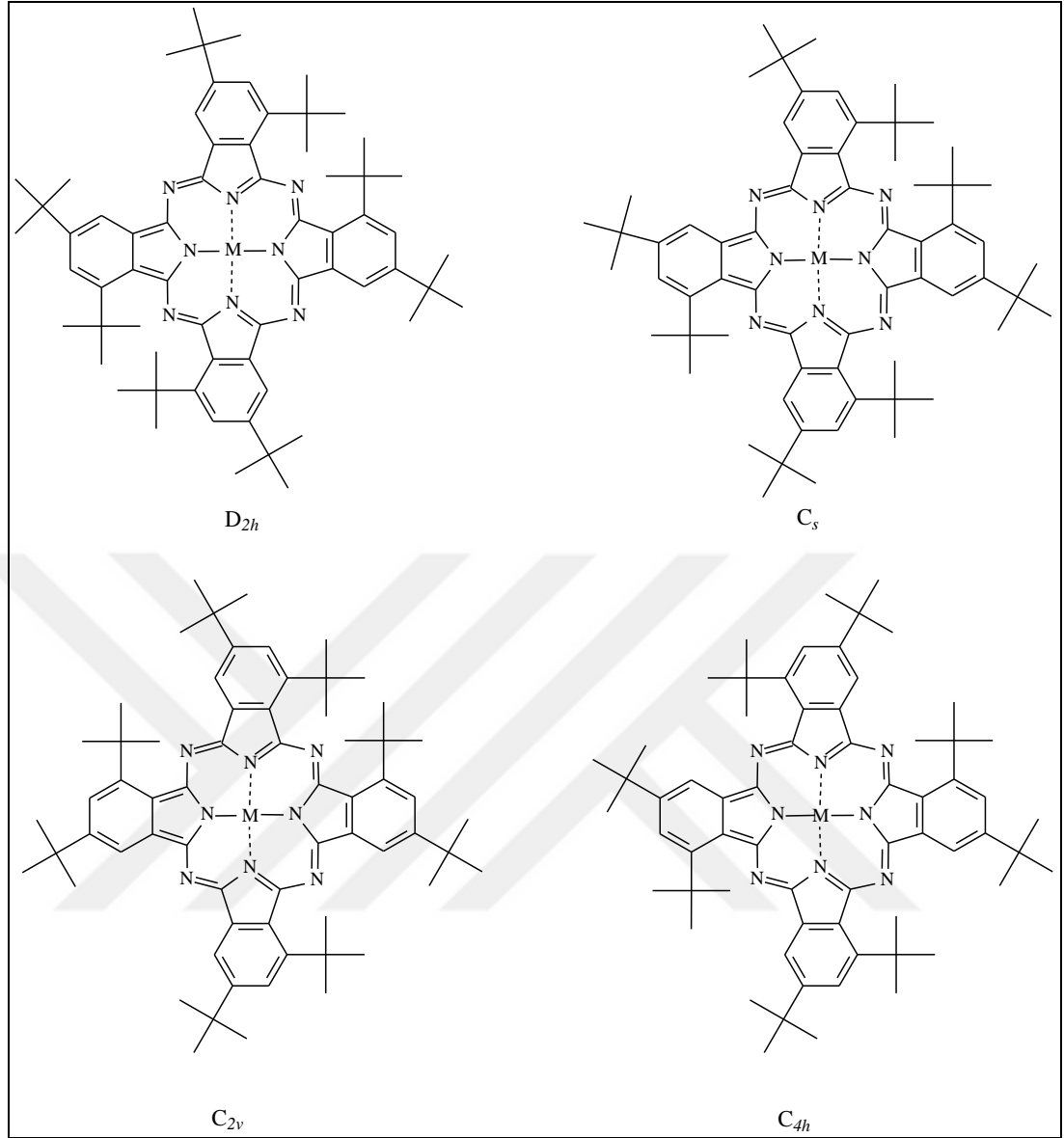
2,3,9,10,16,17,23,24-oktasübstitüe periferel ftalosiyeninler tek izomerlidir. Bu tür ftalosiyeninler Wöhrle ve arkadaşları tarafından 4,5-dikloroftalik asitten başlanarak sentezlenen 4,5-dikloroftalonitril türevleri kullanılarak uygun çözücülerde DBU ya da DBN baz katalizörleri varlığında sentezlenmiştir [75]. 1,2-Dialkilbenzenlerin bromlanması takiben Rosenmund-von Braun reaksiyonu ve siklotetramerizsyon 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil sübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması için en etkili yöntemlerden biridir [76]. Ayrıca 4,5-dikloroftalonitril ve alkil çinko halojenürler arasındaki çapraz-eşleşme tepkimeleri de 4,5-dialkilftalonitrillerin hazırlanması için kullanılabilir [77]. Son olarak 1980'lerin sonlarında görüldüğü gibi, alisiklik alkil sübstituentler ftalosiyenin çekirdeğine asidik yöntem ile bağlanabilir [78].



Şekil 1.18. Non-periferel ve periferel ftalosiyeninler

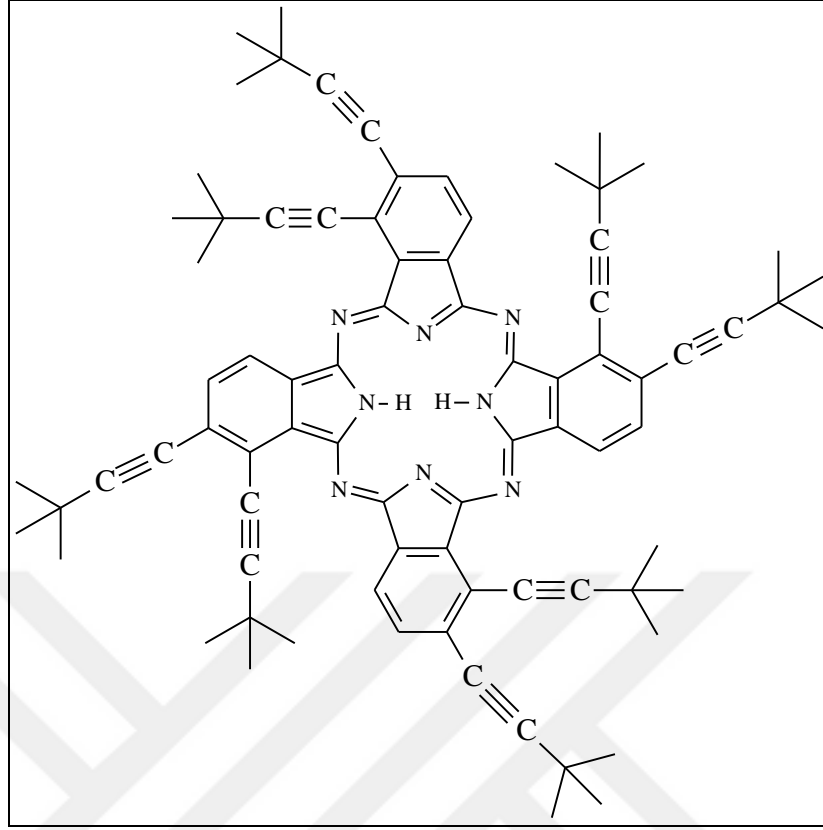
1,3,8,10(9,11),15,17(16,18),22,24(23,25)-oktasübstitüe ftalosiyeninlere nadir rastlanır. Bu tür ftalosiyeninler yapısal izomerlerin bir karışımı halinde elde edilir. Hanack ve arkadaşları 3,5-di-*tert*-bütil ftalonitrilden başlanarak bu tip oktasübstitüe ftalosiyeninleri yapısal izomerleri halinde elde ederek HPLC ile %2  $D_{2h}$ , %69  $C_s$ , %23  $C_{2v}$  ve %6  $C_{4h}$  verimde izole etmeyi başarmışlardır [79].





Şekil 1.19. 1,3,9,11,15,17,23,25-oktasüstitüe ftalosiyanimler

1,2,8,9(10,11),15,16(17,18),22,23(24,25)-oktasüstitüe ftalosiyanimlerle ilgili şu ana kadar birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlardan biri Leznoff ve arkadaşları tarafından 3,4-dibromoftalonitril ile *tert*-bütilasetilenin reaksiyonu ile elde ettikleri 3,4-bis(*tert*-bütilenil)ftalonitrilden başlayarak sentezledikleri 1,2,8,9,15,16,22,23-oktakis(3,3-dimetil-1-butinil)ftalosiyanimdir. Elde ettikleri ftalosiyanimin tek izomer halinde bulunmasını ftalonitrilin 3-konumunda hacimli grupların bulunması ile açıklamışlardır [80].



Şekil 1.20. 1,2,8,9,15,16,22,23-oktasübstitüe ftalosiyanın örneği [80]

## 1.5. Ftalosiyanın Türleri

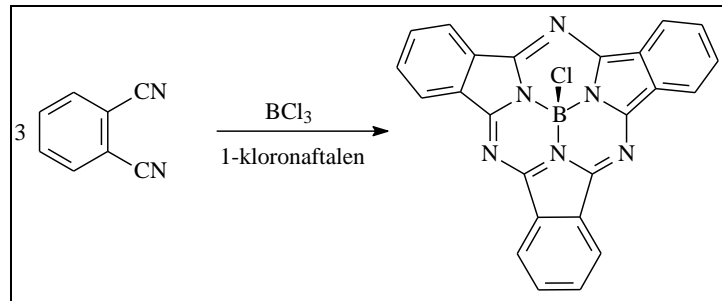
### 1.5.1. Subftalosiyanınlar

Küçük atomik çapı ve Lewis asitliğinden dolayı bor ftalonitril ya da 1,3-diiminoizominoindol türevleri ile kolayca reaksiyona girerek subftalosiyanın kompleksleri oluşturur. Benzer şekilde bu tip bileşikler maleonitrillerden ya da 2,3-disiyanonaftalenlerden elde edilirse, sırasıyla subzoporfirin ve subnaftaftlosiyanınler adını alırlar. Ftalosiyanınların bu düşük analogları, ftalosiyanınlarda bulunan tetrapirrolük sistem yerine tripirrolük sistem içeren iç makrosikliği ile tanınır. Bir indolin biriminin kaybı 560 nm civarında gözlenen Q bandında hipsokromik ya da maviye kaymaya neden olur. Bununla birlikte bor subftalosiyanının iç makrosikliği  $\pi$  orbitallerini dolduran delokalize 14- $\pi$  elektronu bulundurduğundan Huckel'in  $4n+2$  aromatiklik kuralına uyan aromatik yapıdadır.

Subftalosiyanın komplekslerinde Bor +3 yükseltgenme basamağında olduğundan koordinasyon yönünden doymamıştır ve  $\sigma$ -bağlı bir aksiyal liganda sahiptir. Çoğu

durumda bu aksiyal ligand subftalosiyenin sentezi sırasında serbest kalan bir halojenürdür. Bunun yanı sıra, kullanılan başlangıç bor reaktantına göre bu aksiyal ligand –OH (hidroksil), –Ph (fenil), –OR(alkoksi, ariloksi) ya da –R (alkil) grupları da olabilir. Özellikle fenil grupları takdirinde geri bağlanmayla kararlı koordine kovalent bağ oluşturmak üzere fenil  $\pi$ -orbitalleri metalin  $\pi$  simetrisindeki orbitalleriyle daha etkin örtüşürler. Bunun sonucu olarak da daha kuvvetli koordine kovalent bağ ve daha kararlı subftalosiyenin kompleksleri oluşur.

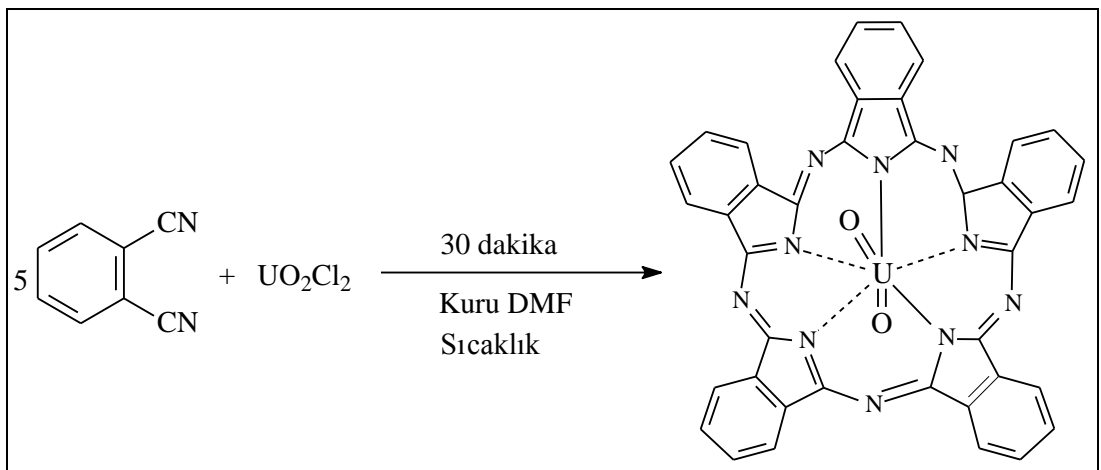
Ftalosiyeninler ve subftalosiyeninler arasındaki önemli bir fark kararlılık ve reaktivitelerindedir. Ftalosiyeninler oldukça kararlı bileşiklerken, subftalosiyeninler kararsızdır ve diiminoizöindolin gibi bileşiklerle reaksiyona girerek metallsiz ftalosiyenin verir. Bu reaktivite subftalosiyeninlerin X-ışını kristal yapıları incelenerek açıklanabilir. Düzlemsel yapıda olmak yerine subftalosiyeninlerde bor tetrahedral geometridedir ve yapı kase şeklindedir. Bu düzlemsellik kaybı subftalosiyenin kompleksinde dar bir hacme sıkışan indolin birimleri arasındaki sterik engellemeden kaynaklanır. Makro halkadaki p-orbitallerinin etkin olmayan örtüşmesi gergin ve aromatik kararlılık kaybı ile kararsız yapıya yol açar. Bu durum subftalosiyeninlerin yüksek reaktiviteye sahip olmalarına ve uygulama alanlarının genişlemesine olanak sağlar. Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Mor renklerinden dolayı elektrolitografi ve baskı için etkileyici boyalardır. Uyarılmış hallerinin özellikleri subftalosiyeninleri fotodinamik terapi için potansiyel uygulamalarla birlikte iyi fotosensitizerler haline getirir. Ayrıca kayıt ortamları için faydalı moleküller olarak tanımlanırlar [16,81,82].



Şekil 1.21. Sübstitüentsiz subftalosiyenin sentezi

### 1.5.2. Süperftalosiyenler

Süperftalosiyenler ilk kez 1964 yılında sentezlenmiş ve yapısı X-ışını kristallografisi ile 1975 yılında aydınlatılmıştır [23,83]. Süperftalosiyenin elde etme üzere ftalonitril ve mutlak susuz  $UO_2Cl_2$  DMF içerisinde  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30–80 dakika ısıtılmıştır ve süperftalosiyenin reaksiyon karışımından %24 verimle izole edilmiştir [24]. Elde edilen süperftalosiyenin X-ışını yapısal analizine göre yapı düzlemsellikten bir hayli uzaktır ve bu durum makrosiklikteki sterik gerginliğe atfedilir. Bu nedenle, periferal olarak süstitüe olmayan süperftalosiyenler bile normal metalli ftalosiyenlerden daha fazla çözünür. Uranyum atomuyla azot arasındaki uzaklık 2,5–2,6 Å olarak belirlenmiştir. Bu ftalosiyenin türevleri ekstra bir izoindolin birimi içerirler. Metal iyonunun büyüklüğünden dolayı yedi koordinasyonlu beşgen çift piramit kompleksleri oluşur. Ekstra izoindolin biriminin eklenmesi ile Q ve Soret bandı pikleri  $\pi$ -sisteminin bir sonucu olarak toluen ya da 1-kloronaftelen içerisinde 910–940 ve 415–425 nm'de ortaya çıkar. Süperftalosiyenin oluşumu liganda sterik gerginliğe yol açar. Kristallerde yapılan X-ışını kırınım çalışmaları bu ftalosiyenin türevlerinin düzlemsel olmadığını ve dalgalı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Subftalosiyenlerde olduğu gibi süperftalosiyenler de labildir ve  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ya da  $Ni^{2+}$  gibi metal iyonlarıyla basit ftalosiyenin kompleksi ve aktinit tuzu oluşturmak üzere bir ftalonitril kaybederek reaksiyona girerler.



Şekil 1.22. Süperftalosiyenin sentezi [24]

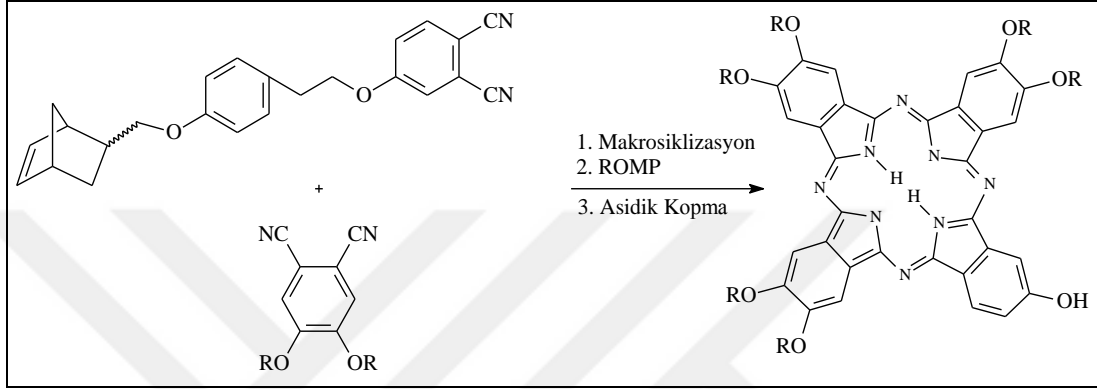
### 1.5.3. Naftaftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Günümüze kadar iki tip naftaftalosiyanin bilinmektedir. Başlangıç materyali olarak 2,3-disiyanonaftalen ve analogları kullanıldığında 2,3-naftaftalosiyaninler (2,3-Ncs), 1,2-disiyanonaftalen ve analogları kondense olursa 1,2-naftaftalosiyaninler (1,2-Ncs) elde edilirler.  $\pi$ -Sistemi dikkate alındığında, 2,3-Ncs için herhangi bir izomer yoktur ancak 1,2-Ncs durumunda dört tip izomer ( $C_{4h}$ ,  $C_s$ ,  $D_{2h}$  ve  $C_{2v}$ ) bulunmaktadır [26]. Ftalosiyaninlere benzer olarak, ışık spektrumunda yaklaşık 765-790 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Yapılarında buldukları ilave elektron sistemi ile oldukça ilgi çeken bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin ve analoglarının birçok uygulama alanı bulmasına karşın, naftaftalosiyaninler daha az ilgi çekmişlerdir. Bunun nedeni, sentezlenmelerindeki güçlüğün yanı sıra birçok organik çözücü içerisindeki çözünürlüklerinin az olması olarak açıklanabilir. Yapılarındaki ilave  $\pi$  elektron sistemi, bu bileşiklerin potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [19].

### 1.5.4. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyondaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Reaksiyon verimlerinin düşük olması ve farklı süstitüe ürünlerin karışımının elde edilmesi nedeniyle asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi simetrik ftalosiyaninlere göre daha az çalışılmıştır. Aynı süstitüentleri taşıyan izoindolin birimlerine sahip ftalosiyaninlerin aksine, iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenen düşük simetrik ftalosiyaninlerin sayısı çok azdır. Bu durum, onların sentez ve ayrılmalardaki güçlüklerden kaynaklanmaktadır. İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar, polimer destek yöntemi [84], subftalosiyaninlerin büyümesi [26], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in [85] reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden istatistiksel kondenzasyondur [56]. İlk iki yöntem kullanılarak, sadece üç benzer ve bir farklı izoindolin biriminden oluşan tek bir ürün elde edilebilir. Üçüncü yöntem, iki benzer izoindolin biriminden oluşan  $D_{2h}$  simetrisindeki ürünü elde etmede kullanılabilir.

Asimetrik ftalosiyenin diğer bir türünü sentezlemek için istatistiksel kondenzasyon yöntemi kullanılmalıdır. İki ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyenin verir. İstenen ftalosiyenin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Son yıllarda, asimetrik ftalosiyenlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı bu konuda yoğun araştırmalara sebep olmaktadır.

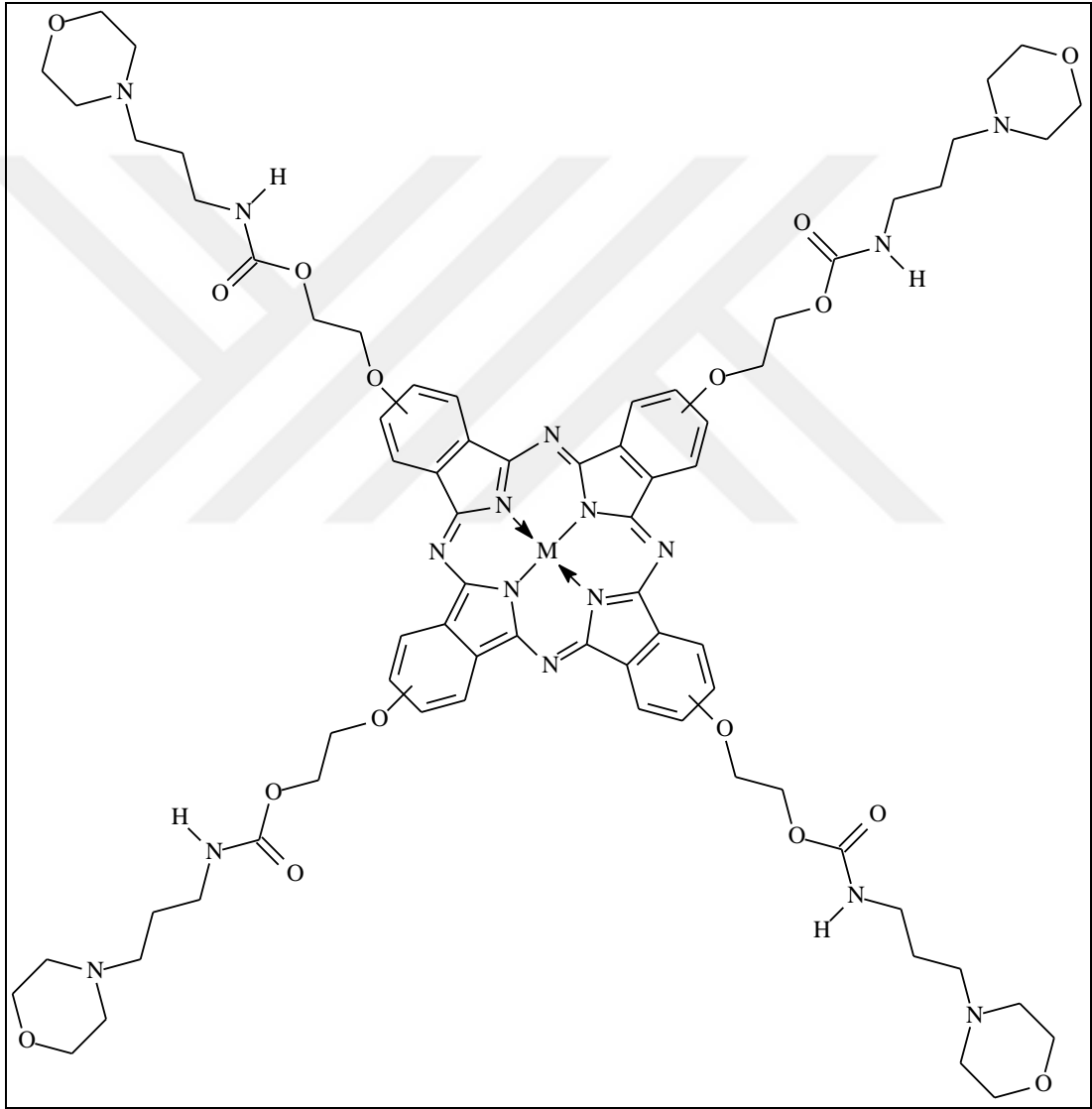


Şekil 1.23. Asimetrik bir ftalosiyenin sentezi [86]

### 1.5.5. Çözünabilir ftalosiyenler

Süstitüentsiz ftalosiyenlerin kesin olarak bilinen bir dezavantajı organik çözücülerde ve suda çözünürlüklerinin düşük olmasıdır [87]. Bu nedenle ftalosiyenin kimyası alanındaki araştırmaların önemli amaçlarından biri çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktır [88]. Genel olarak süstitüent içermeyen ftalosiyenlerin çoğu, yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünmezler. Çözünbilmeleri için ancak derişik asit (örneğin  $H_2SO_4$ ) veya yüksek kaynama noktalı aromatik çözücüler (örneğin kinolin) gerekmektedir. Ftalosiyenlerin çözünürlüklerindeki bu durum ya makrosiklik yapının çevresine hacimli veya uzun zincirli grupların girmesi ile ya da eğer merkez metal atomu elverişli ise aksiyal ligantların metal atomuna eklenmesi ile sağlanabilir [16]. Alkil grup süstitüe ftalosiyenler lipofiliktir ve bilinen organik çözücülerde çözünabilirler. Aynı şekilde ftalosiyenin iskeletine hidrofilik grupların girmesi ile de sulu ortamlarda çözünabilirlik sağlanır. Ftalosiyenlerin suda çözünabilir olmaları, biouygulanabilirlikleri ve canlıda dağılımı açısından oldukça önemlidir [89]. Tetra ve oktasüstitüe ftalosiyenlerde bulunan süstitüentler düzenli makrosiklik yapılar arasındaki mesafeyi artırır ve bu da çözünürlüğü artırır. Genel olarak tetrasüstitüe ftalosiyenlerin çözünürlükleri oktasüstitüe yapılarla

göre daha fazladır [56]. Bu davranışın ana sebebi simetrik yapıdaki oktasüstitüe ftalosiyanimlere göre tetrasüstitüe ftalosiyanimler dört yapısal izomerin farklı oranlarda karışımı ( $C_{4h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ) şeklinde sentezlenebilirler. Bu da tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin katı halde düzenlenme derecesini düşürür. Aynı zamanda makrosiklik yapının çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenişleri sayesinde oluşan daha az simetrik izomerler, daha yüksek dipol momente sahip olurlar [90].



Şekil 1.24. Çözünabilir ftalosiyanimin örneği [91]

### 1.5.6. Polimerik ftalosiyanimler

Ftalosiyanimin makrosikliğinin optik ve elektronik özellikleri, ftalosiyanimleri geniş uygulamalar için uygun hale getirmektedir.

Yarım yüzyılı aşkın süredir geliştirilmekte olan ftalosiyanimin içeren polimerlerin çeşitliliği; ftalosiyanimin birimlerinin diziliminin ve düzenlenmesinin kovalent, iyonik bağlarla ya da fiziksel etkileşimlerle yapılabildiği, kolayca işlenebilir materyallerin hazırlanmasına olanak sağlar.

Bir ftalosiyanimin bir makromolekül ile kombinasyonu veya bir ftalosiyanimin makromolekül matrisine dahil edilmesi, özel özelliklere sahip yeni malzemeler tasarlamak için bir başka güçlü araçtır. Bir metal iyonu, bir ligand ve makromolekül gibi bir kimyasal çevre kombinasyonu, ftalosiyanimin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Fonksiyonel hale getirilmiş makromoleküller, metal kümeleri, metal iyonu, metal kompleksi ya da bir makromolekül ile metal şelatının kombinasyonundan oluşan makromoleküller metal kompleksi alanının bir parçasıdır. Ftalosiyanimler ile makromoleküllerin kombinasyonları sentezlenme şekline göre çeşitli tiplere ayrılabilir [92].

I. Tip kombinasyon: Ftalosiyanimin ligandın bir polimer ağı ya da zincirinin bir parçası olduğu polimerler genellikle organik çözücülerde çözünürlükleri çok düşüktür ya da çözünmezler fakat uygun taşıyıcılar üzerinde filmleri ya da kaplamaları hazırlanabilir. Polimerler oldukça iyi termal kararlılık, yüksek elektrik iletkenliği ve iyi katalitik ya da elektrokimyasal aktivite gösterirler.

II. Tip kombinasyon: Bu durumda ftalosiyanimin çekirdeğindeki metal iyonu polimer zincirinin bir parçasıdır ve ftalosiyanimin birimlerinin sıkı istiflenmesi polimerlerin elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına yol açar.

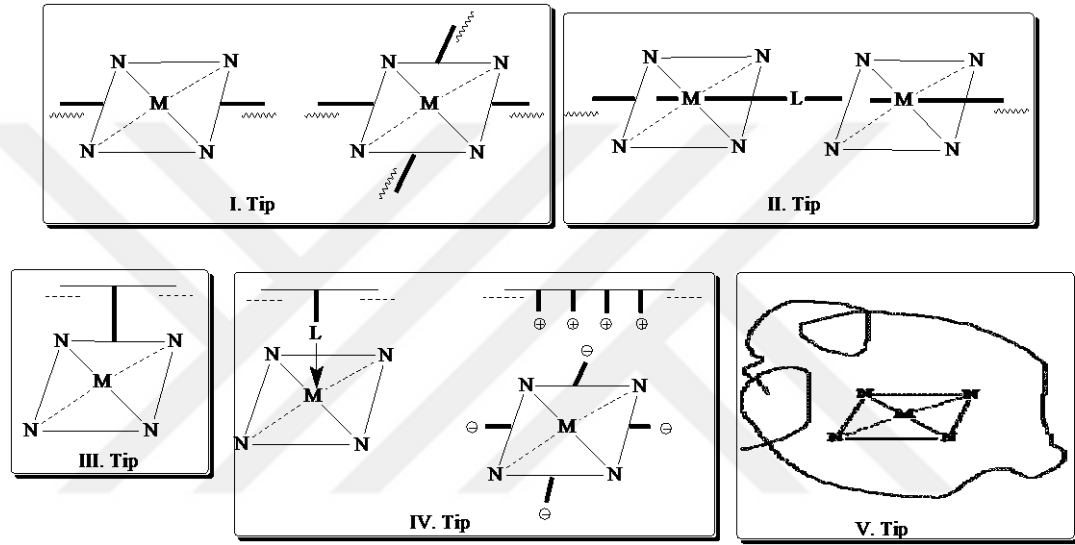
III. Tip kombinasyon: Ftalosiyanimler organik ya da anorganik makromoleküle bir ligand vasıtasıyla kovalent bağlanır. Bu materyallerin karakteristik özellikleri elektron ya da fotoelektron transferi, katalitik ya da fotokatalitik aktivitedir.

IV. Tip kombinasyon: Ftalosiyanimin etkileşimi, ftalosiyanimin merkez metal atomu ile polimerdeki donör atom arasında koordine kovalent bağ yoluyla ya da yüklü bir



ftalosiyanin ile yüklü bir polimer zinciri arasında elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleşir. Bu maddeler temel olarak katalizör ya da fotokatalizör aktiflikleri için araştırılırlar.

V. Tip kombinasyon: Ftalosiyanin birimleri bir organik veya anorganik makromolekül içerisinde fiziksel etkileşimlerle dahil edilmektedir. Bu malzemeler, boya malzemeleri, fotoiletkenler, aktif elektrot kaplamaları ve fotoelektrokimya ve katalizörlerde kullanılan aktif elektrot kaplamaları olarak ilgi çekmektedir.

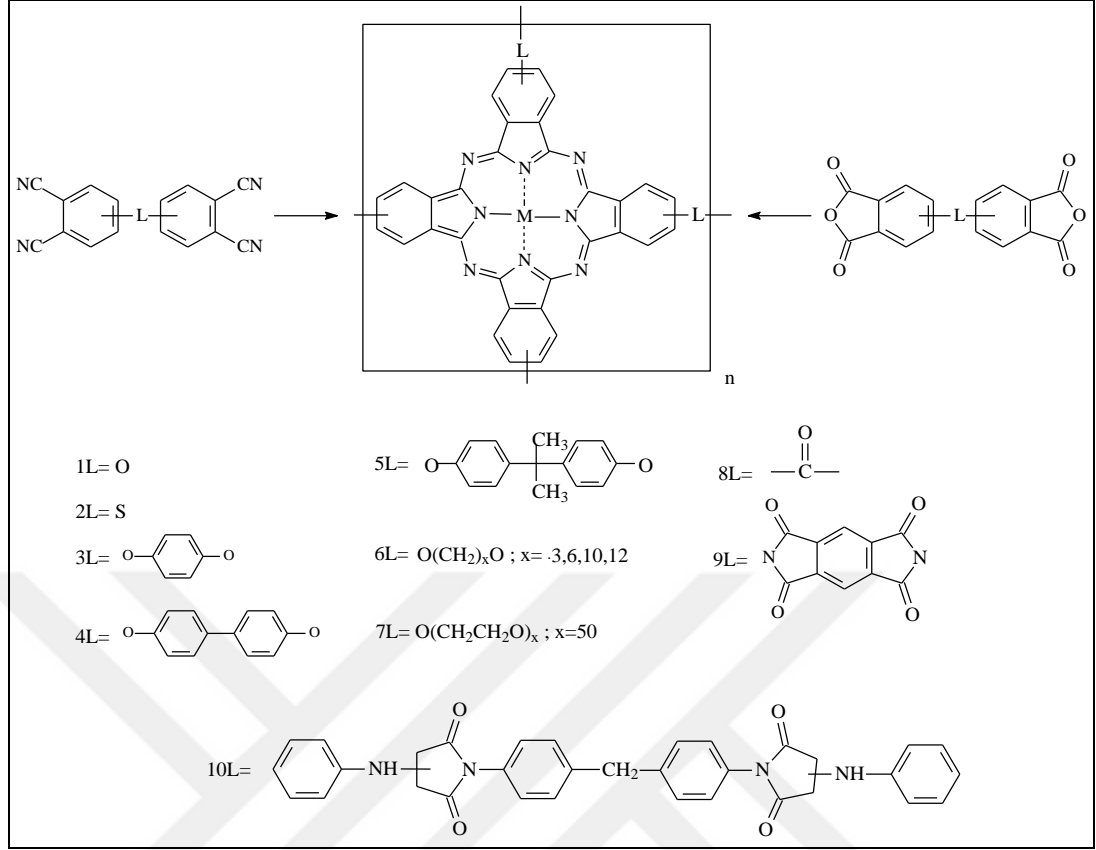


Şekil 1.25. Ftalosiyaninler ile makromoleküllerin sentezlenme şekline göre kombinasyonları

Ftalosiyanin içeren polimerler makrosiklik halkanın makromoleküler yapıya ağ yapılı, ana zincir veya yan zincirle dahil olduğu polimerler olarak sınıflandırılır [93].

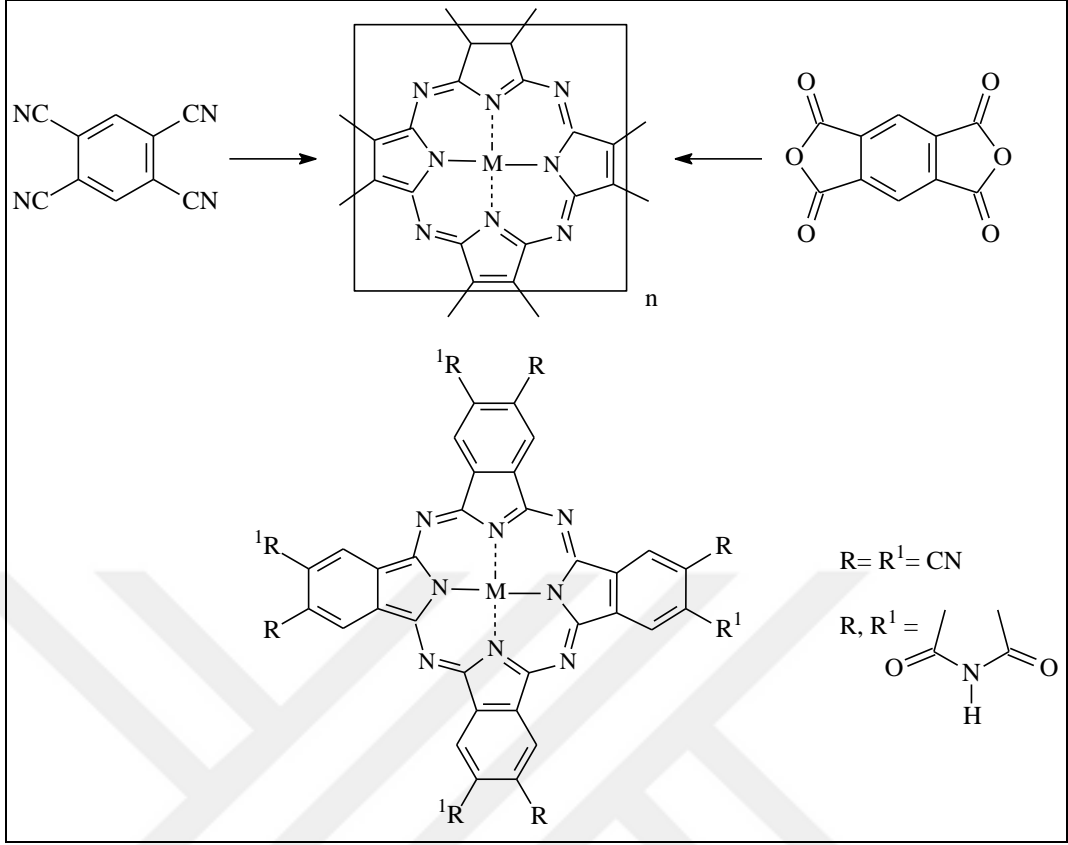
### 1.5.6.1. Ağ yapılı polimerler

1950'lerin sonlarında, Marvel ve çalışma arkadaşları ftalosiyanin sentez koşulları altında bir bis(ftalonitril) veya bir bis(ftalik anhidrit) türevinin reaksiyonu sonucu koyu mavi renkli bir maddenin oluştuğunu bildirmişlerdir [18,94]. Bu ilk çalışmadan itibaren polisiklotetramerizasyon yoluyla polimer ağı oluşumunu ilgilendiren birçok çalışma yapılmaktadır. Bu polimerik maddeler organik çözücülerde çözünmedikleri ya da çözünürlükleri son derece düşük olduğu için karakterizasyonu oldukça güçtür.



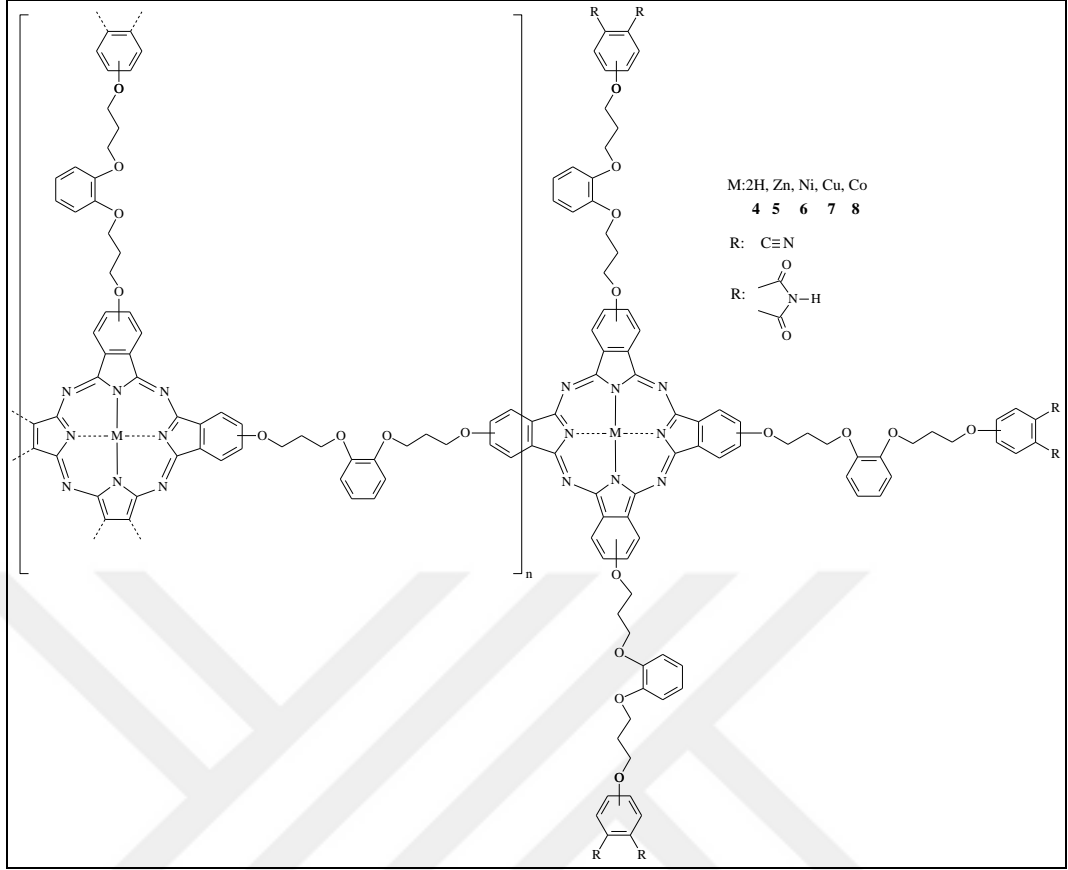
Şekil 1.26. Bis(ftalonitril)ler ya da bis(ftalik anhidrit)lerin siklotetramerizasyon tepkimeleriyle ağ oluşumu [93]

1,2,4,5-tetrasiyanobenzen ya da polimellitik anhidritin polisiklotetramerizasyonu sonucu, poli-ftalosiyenin (PPc) olarak adlandırılan,  $18-\pi$  elektron aromatik sistemi bir benzoid halkasıyla bağlı olan 2 boyutlu ağ polimeri oluşması beklenir. Teorik hesaplamalar PPc'in düşük band aralığından dolayı oldukça yüksek intrinsik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir [95]. Wöhrle ve çalışma arkadaşlarının piromellitik anhidritin üre, metal tuzu ve molibdat katalizörünün reaksiyonundan daha düşük verimde ve metallenmenin tamamlanmadığı, imid son grubuna sahip PPc'ler 9'dan yüksek polimerizasyon derecesi ile elde edilmiştir [96]. Aynı grubun yaptığı başka bir çalışmada, triazin oluşmaksızın en uygun koşullarda PPc sentezlemek için yaptıkları ayrıntılı çalışmada, farklı sıcaklıklarda ( $350-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen ile  $\text{CuCl}_2$ 'ün bulk polimerizasyonu sonucu sadece nitril son gruplu kısmen uniform polimerik ftalosiyeninler hazırlanmıştır. Bu reaksiyonda polimerizasyon derecesinin 8'den yüksek olduğu bulunmuştur. [97].



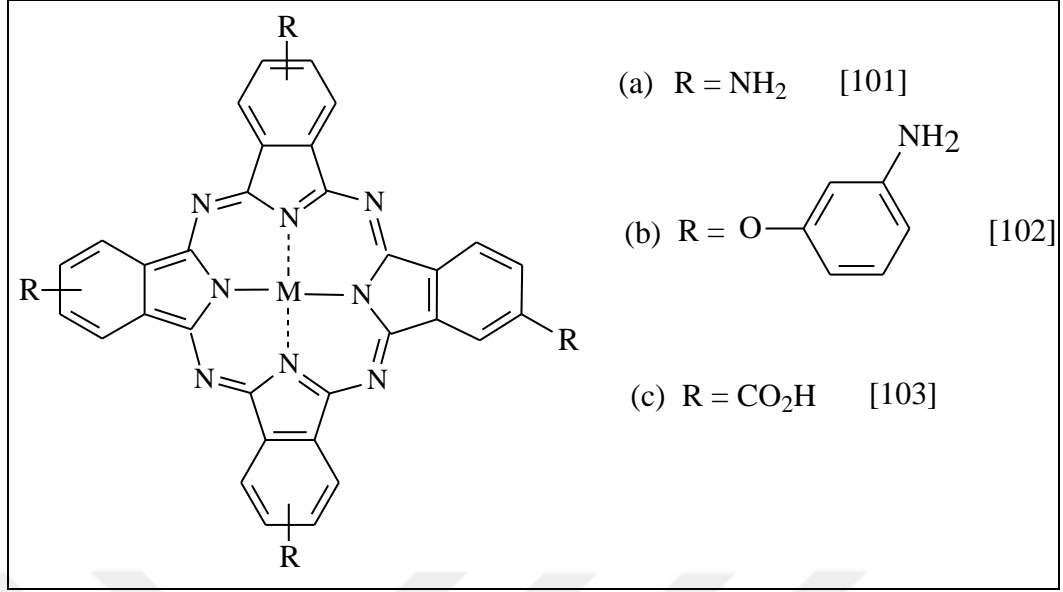
Şekil 1.27. Poli(ftalosiyenin) örnekleri [95–97]

Bilgin ve arkadaşları tarafından bifonksiyonel ftalonitril türevleri kullanarak O-, S- ve N- fonksiyonel gruplarına sahip periferel olarak makrosiklik grupları [28,30], esnek 1,3,6,9,11-pentatiyaundekan birimleri [27,98,99] ve uzun triazadoksa türevleri, 1,2-bis[(3-oksapropil)oksa]benzen [100] bulunduran yeni ağ yapılı polimerik ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerik ftalosiyenin iletkenlik, agregasyon ve metal ekstraksiyon davranışları detaylı bir şekilde çalışılmıştır.



Şekil 1.28. *o*-Bis[(3-hidroksipropil)oksi] birimleri içeren polimerik ftalosiyanın örneği [100]

Ağ yapı polimerlerin oluşumu için uygun süstitüentli ftalosiyanınlerin monomer olarak kullanılması geleneksel basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarının uygulanmasına izin verir. Basamaklı polimerizasyon yönteminin kullanılması elde edilen son malzemedeki ftalosiyanın miktarı üzerinde, siklotetramerizasyon yoluyla birleştirilen ağ yapılara göre, daha fazla kontrole olanak sağlar. Tetrasüstitüe ftalosiyanınlerin hazırlanması kısmen kolaydır ve ağ yapısının hızlı oluşumunu destekler.

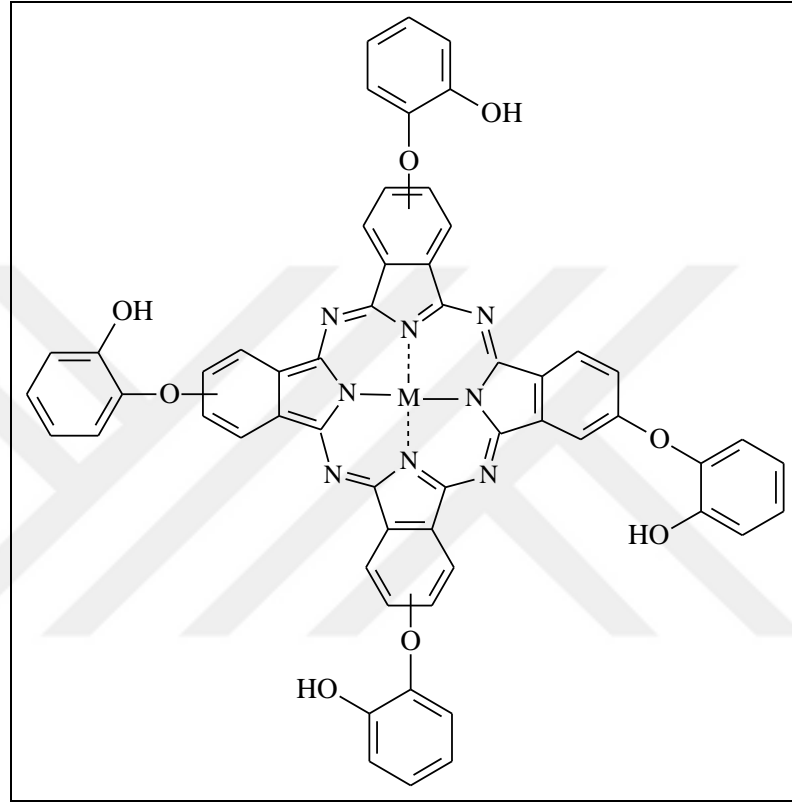


Şekil 1.29. Önceden hazırlanmış ftalosiyanın türevlerinden elde edilen polimer ağ yapıları için başlatıcı örnekleri

Plazma polimerizasyonu düşük molekül kütleli organik bileşiklerden polimer filmleri elde etmek için genel bir yöntemdir. Gaz fazındaki bileşik bir radyo frekansı üreticisi ile başlatılan bir düşük plazma sıcaklığına maruz bırakılır. Polimerize materyal, plazma içinde yerleştirilen bir substrat üzerinde birikir. Ftalosiyanın durumunda plazma polimerizasyonu ftalosiyanın halkasının bütünlüğünün korunduğu tekdüze, amorf filmler verir. Materyalin polimerik yapıda olduğu, düşük molekül kütleli ftalosiyanınlar için iyi birer çözücü olan piridin ya da sülfürik asitte çözünmemesi ile anlaşılmaktadır. Plazma polimerizasyonu ile oluşan bağ türlerinin, radikal oluşumu yoluyla gerçekleştiği önerilmesine rağmen bilinmemektedir. Oksijen içeren bazı türlerin varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gösterilmiştir. Plazma polimerize ftalosiyanın filmlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Piezoelektrik kristal üzerinde birikme organik bileşiklerin takibi için, polimerize plazma ftalosiyanınların kimyasal olarak kararlı ve aşınmaya karşı dirençli aktif tabaka oluşturduğu, sensörlerin fabrikasyonuna olanak sağlar. Özellikle ftalosiyanınların polisiklik aromatik bileşikler için etkililiği bu tür cihazları kullanarak mutajenik bileşiklerin hassasiyetle tespit edilmesini sağlar [104].

Birçok elektron bakımından zengin aromatik bileşikler gibi Şekil 1.30.'da verilen ftalosiyanın de sağlam bir kaplama elde etmek üzere bir elektrodun yüzeyinde elektropolimerize edilebilir. Bu şekilde modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlar

moleküler oksijenin dört elektron alarak suya indirgenmesi, nitrit iyonlarının, organik peroksitlerin, dopamin ve kan serumunda glüközün tespit edilmesi de dahil olmak üzere birçok elektrokatalitik süreçte kullanılmıştır. Ftalosiyanın üzerindeki fenolik süstitüentler elektrokromik davranışı gösteren filmler vermek üzere elektropolimerize olabilir [93,105].



Şekil 1.30. Elektropolimerize ftalosiyanın örneği [105]

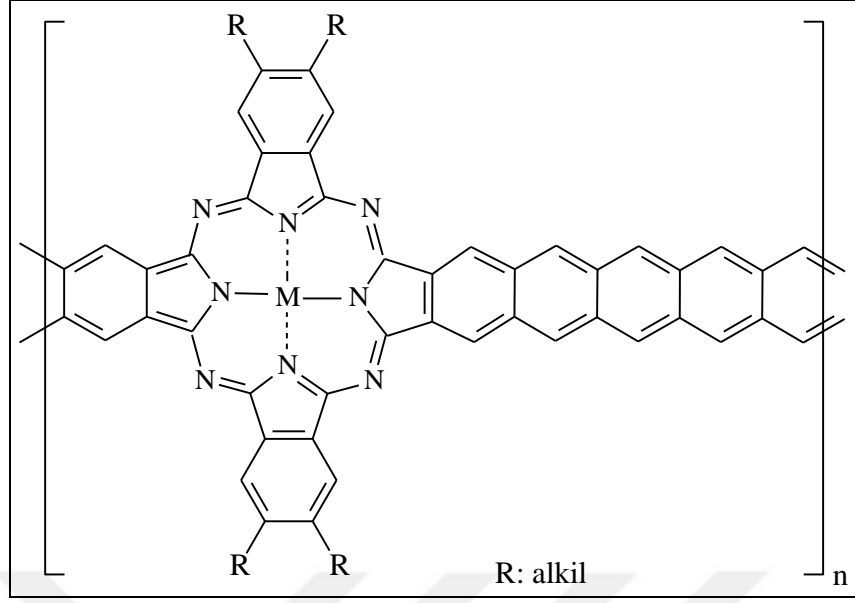
#### 1.5.6.2. Ana zincir ftalosiyanın polimerleri

Ftalosiyanın makrohalkası yoluyla bağlı ana-zincir polimerleri bifonksiyonel bir ftalosiyanın monomeri gerektirir. Bu bileşiklerin sentezi, sadece bir tanesi polimer bağı için istenen fonksiyonel grubu içeren iki başlatıcı madde (örneğin A ve B) arasındaki basit bir karışık siklotetramerizasyon reaksiyonu ile çözülemeyecek kadar zordur. Bu tür tepkimeler iki simetrik ftalosiyanın (AAAA, BBBB), bir başlatıcının üç molekülü ve diğerinin bir molekülünden türeyen iki simetrik olmayan ftalosiyanınin (AAAB, BBBA) yanı sıra istenilen bifonksiyonel bir türevden (AABB) oluşan ürünlerin karışımını verir [106]. Eşit reaktiviteye sahip iki başlatıcı arasındaki karışık ekimolar siklotetramerizasyon reaksiyonu için toplam ftalosiyanın

ürünlerinin sadece %36'sı bifonksiyoneldir. Yapısal izomerlikten kaynaklanan bir başka sorun ise bifonksiyonel ürünün üçte ikisi komşu benzo türlerindeki reaktif gruplarına sahipken (AABB,  $C_{2v}$  simetri) üçte biri tam tersi izomerden oluşur (ABAB,  $D_{2h}$  simetri). Eğer iki başlatıcı da farklı polaritede süstitüentlere sahipse, tüm bu altı ftalosiyanın ürünü kromatografik olarak ayrılabilir [107]. Ancak saf bir AABB veya ABAB yapısında bifonksiyonel bir Pc monomerden hiçbir ana zincir polimeri hazırlanmamasına rağmen, karışık siklotetramerizasyon tepkimelerinden türetilmiş ortalama iki fonksiyonelli bir ftalosiyanın karışımından poliesterler ve poliimidler (muhtemelen çok dallanmış bir yapıda) hazırlanmıştır [108–111].

$D_{2h}$  simetrisine sahip bifonksiyonel monomerler lineer konfigürasyonlu polimerler verdikleri için tercih edilirler. Bu tür izomerler kendi kendine kondezasyona uğrayamayan diiminoizoindolin ve 1,3,3-trikloroizoindolin gibi iki başlatıcı arasındaki karışık siklotetramerizasyondan seçimli olarak düşük verimle de olsa elde edilebilirler [85,112]. Sterik olarak engelli bir başlatıcı (örn. 3,4,5,6-tetrafenilftalonitril) içeren bir karışık siklotetramerizasyon tepkimesi ile de istenilen  $D_{2h}$  izomeri elde edilebilir [113,114]. Hanack ve arkadaşları lineer konjuge merdiven polimerler elde etmek üzere ftalosiyanın birimlerinin bir oligoasen köprüleriyle bağlı olduğu bir sentez yöntemi kullanmıştır [115]. Polimerler  $D_{2h}$  simetrik bis(diene) ve bis(dienofil) ftalosiyanın monomerlerinin Diels-Alder tepkimelerini takiben bağlayıcı gruptaki altı üyeli halkaların aromatisasyonu ile birleşir. Tam olarak konjuge polimerlerin intrinsik yarıiletkenliğe sahip oldukları tahmin edilir [116]. Ftalosiyanın ve hemiporfirazin temelli oligomerik yapıların bir kısmı da dahil olmak üzere gerekli  $D_{2h}$  simetrisine sahip çapraz konjuge bir makrosiklik sentezi için çalışmalar başarılı olmuştur [79,117,118].

Merkezi boşlukta yerleşik iyonlara bağlı aksel ligandları içeren tepkimeler yoluyla ana zincir Pc polimerlerinin hazırlanması mümkündür. Bu vesileyle Pc halkalarının metalik bir omurga üzerine şişe geçirilmiş gibi görünmesinden dolayı bu sistemlere şiş kebab polimerler denir. Bununla birlikte  $Hg^{2+}$  kationlarının hem merkezi iyon hem de köprü grubu olarak davrandığı sadece bir tek saf metalik şiş kebab örneği keşfedilmiştir [119,120].



Şekil 1.31. Bir ana zincir ftalosiyanın örneği [114]

### 1.5.6.3. Yan zincir polimerleri

Bir tek bağlayıcı grup yolu ile Pc biriminin bir polimer omurgasına bağlandığı yan zincir polimer sentezi için üç genel metod vardır. Bunlar, (i) önceden oluşmuş polimere bir ftalosiyanın türevini aşılama, (ii) polimere bağlı bir başlatıcı içeren karışık siklotetramerizasyon ve (iii) monomer içeren bir ftalosiyanın polimerizasyonudur [93].

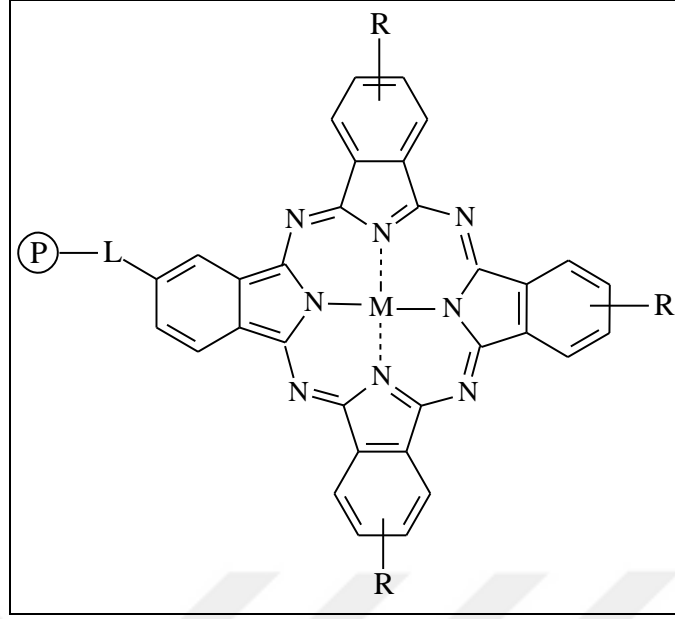
Polimer bağlı ftalosiyanınların gelişimi için yapılan çalışmalar, metal içeren ftalosiyanınların (örneğin FePc, MnPc ve CoPc) ham petrokimyasallardaki tiollerin endüstriyel ölçekte aerobik oksidasyonu ve diğer birçok reaksiyon için katalizör olarak kullanılmasından ileri gelmektedir. Kofasiyal agregasyon metal merkezin perdelemesi nedeniyle ftalosiyanının katalitik aktivitesini engeller. Polimer destekli ftalosiyanınlar kendi kendine birleşme ve katalizörün kolay bir şekilde geri kazanılmasına olanak sağlar. Benzer avantajlara sahip polimer esaslı katalitik sistemler elde etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri elektrostatik ya da metal-ligand etkileşimini temel alan kovalent olmayan bağlanmayı kullanarak bir ftalosiyanın türevinin bir polimere sabitlenmesidir [92]. Yan zincir polimerleri dört yöntemle hazırlanabilirler:

1. Daha önceden hazırlanmış bir polimere ftalosiyanın aşılama: Bu yöntemle örnek olarak Reaktif Mavi 15 gibi bir reaktif triazin içeren monofonksiyonel bir



ftalosiyenin boyası tarafından pamuğun endüstriyel olarak (selüloz) renklendirilmesi verilebilir. Ftalosiyenin katkılı pamuk atık sudan poliaromatik hidrokarbon absorpsiyonunda kullanılmaktadır [121]. Şekil 1.28. (a)'da verilen ftalosiyenin örneğinin ( $M=Co^{2+}$ ) aminlenmiş, çapraz bağlı polistirene yüksek reaktif 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin kullanılarak bir aşılama ajanı olarak kovalent aşılama tiyol oksidasyonu yapabilen bir malzeme üretir [122]. Eşit ölçüde etkili katalitik sistemler bir ester bağı oluşumu tepkimesi [123] veya disikloheksilkarbodiimid ortamında amid bağı oluşumu [124] yolu ile poli(vinil amin) kullanan kısmen klorometillenmiş polistiren üzerine Şekil 1.28. (c)'de verilen ftalosiyenin örneğinin doğrudan aşılması ile elde edilir. Bu örneğin açilklorür türevi Friedel-Craft tepkimesi yoluyla polistiren [125] veya poli( $\gamma$ -benzil-L-glutamat) [126] ile reaksiyon verebilir.

2. Polimer bağı başlatıcıların kullanılması: Polimer bağı bir ftalonitril ve çözelti bazlı ftalonitril arasındaki karışık siklotetramerizasyon reaksiyonu Şekil 1.32.'de şematik olarak verilen ftalosiyenin türevi polimer oluşumuna yol açar. Bu yöntem orijinal olarak Leznoff ve arkadaşları tarafından çözücüde şişen, çapraz bağlı polistiren boncuklar üzerinde polimer destekli reaksiyonların kullanılmasıyla simetrik olmayan (AAAB) süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi için geliştirilmiştir [127]. Bu prosedür asimetric ftalosiyeninlerin sentezi için zahmetli bir yöntem gibi görünse de, yüksek derişimde aktif konumlu ftalosiyenin esaslı polimer destekli katalizör üretmek için uygun bir prosedür gibi görünmektedir. Ftalosiyenin içeren yan zincirlerin hazırlanması için polimer bağı ftalonitril başlatıcı kullanımına ilişkin diğere nadir örnekler, poli(fosfazen) [128] ve poli(aril eter) ana zincirlerini içerir [129].

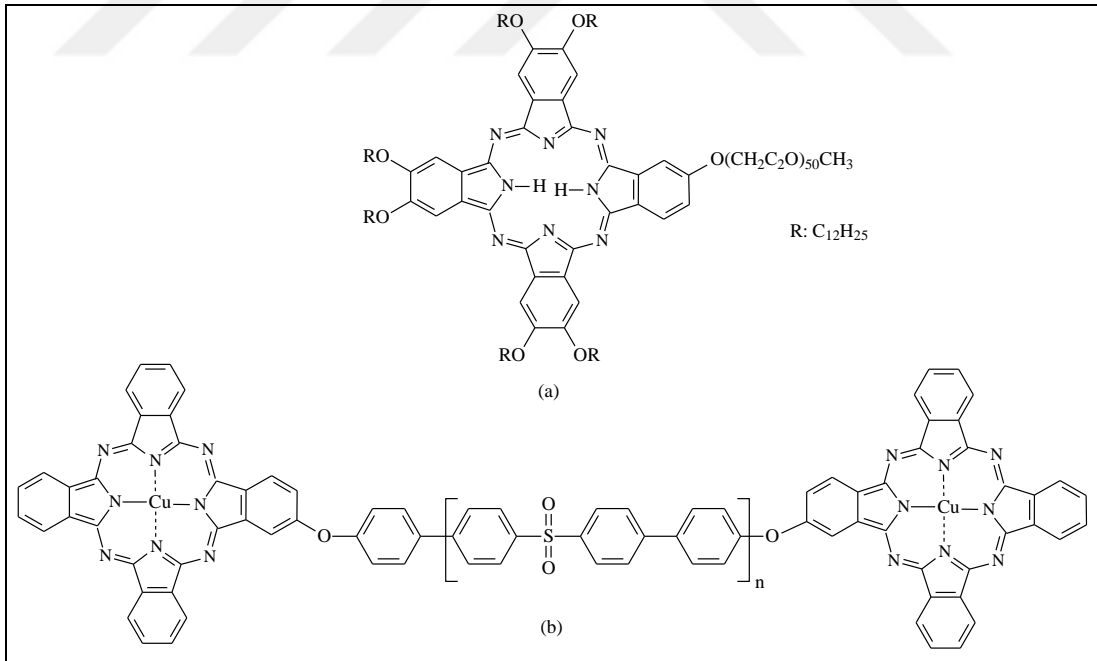


Şekil 1.32. Polimer bağlı başlatıcıların kullanılması ile elde edilen yan zincir polimerleri şematik gösterimi

3. Ftalosiyanın içeren monomerlerin polimerizasyonu: Daha önce tarif edilen yan zincir ftalosiyanın polimerleri hazırlama yöntemlerinin her ikisinde de, dahil edilen Pc birimlerinin derişimi düşük tutulmadıkça, çözünmeyen bir polimer oluşumuna neden olan çapraz bağlanma olasılığına sahiptir. Bu nedenle, yapısal olarak tekdüze yan zincir ftalosiyanınların hazırlanması için tercih edilen yöntem bir ftalosiyanın içeren vinil monomerin polimerizasyonunu içerir [130]. Sadece bir vinil grubu gereklidir, aksi takdirde yine çözünemeyen bir ağ oluşur, bu sebeple monomer bir AAAB-tip asimetrik ftalosiyandan üretilmelidir. Karışık ftalonitril siklotetramerizasyon reaksiyonları kullanılarak hazırlanan, tek bir reaktif hidroksil veya amino grubuna sahip olan uygun maddeler, daha sonra akrilat veya metiakrilat, akrilamid veya stiren monomerlerinin sentezinde başlatıcı olarak görev yaparlar [131–133]. Periferik alkil süstitüentlerin kullanımı, başlatıcıların ve monomerlerin kromatografik saflaştırılması için gerekli çözünürlüğü sağladığından çok önemlidir. Ayrıca, çözünmeyi sağlayan gruplar, çözeltiliye dayalı serbest radikal polimerizasyonunu ve elde edilen polimerin moleküler kütle tayini için GPC yönteminin kullanılmasını kolaylaştırır. Stiren esaslı polimerizasyon, özellikle ftalosiyanın monomerine  $Zn^{2+}$  eklenmesiyle birlikte, yüksek polimerizasyon derecesi ve düşük polidispersite değerleriyle birlikte oldukça iyi sonuçlar vermektedir

[133]. Tüm bu polimerlerin çözelti davranışları ftalosiyanin birimlerinin kofasiyal agregasyonu ile karakterize edilir.

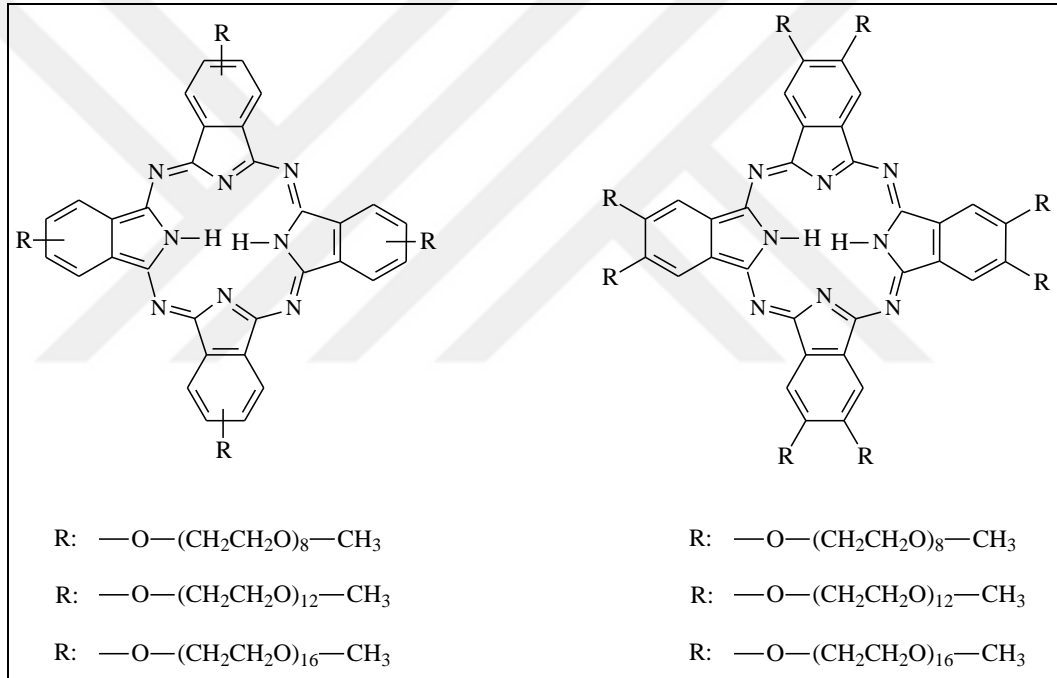
4. Ftalosiyanin polimer son-grupları ve dendritik çekirdekleri: Ftalosiyanin son grupları içeren polimerlerle ilgili çalışmalar incelendiğinde ftalosiyaninin kendi kendine birleşme yoluyla polimerin özelliklerine etkilediği gözlenmiştir. Örneğin, poli(etilenoksi) monometil etere (PD 50) bir ftalonitril parçasının ilave edilmesi, 4-nitroftalonitrilin hidroksil uç grubu ile aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4,5-Bis(dodesil)ftalonitrilin aşırısı ile gerçekleştirilen siklotetramerizasyon tepkimesi Şekil 1.33. (a)'yı verir [134]. Ftalosiyanin son grubu, geniş bir termal aralığın üzerinde düşük molar kütleli ftalosiyanin türevlerine benzer bir kolumnar mezofaz göstermektedir. Maddenin DSC kromatogramına göre 35, 70 ve 210 °C'de üç farklı geçişi bulunmaktadır. X-ışını kırınımı, bu geçişlerin, poli(etilenoksi) kristal alanlarının erimesiyle, dodesiloksi yan zincirlerinin erimesiyle ve son olarak kolumnar mezofazdan izotropik sıvının akışıyla ilişkili olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 1.33.(b)) [135].



Şekil 1.33. Ftalosiyanin son grubu içeren polimer örnekleri

Ftalosiyanin bileşimini bir yıldız polimer veya dendrimerin tek çekirdeği olarak kullanma fikri McKeown ve meslektaşları tarafından araştırılmıştır. Düşük polimerizasyon derecesine sahip (3, 8, 12 ve 16) ftalonitril uçlu oligo(etilenoksi)

başlatıcılarının siklotetramerizasyonu ile hazırlanan suda çözünür ftalosiyanın-merkezli poli(etilenoksi) türleri, amfifiller gibi ilginç bir davranış sergilemişlerdir. Ftalosiyanın çekirdeğinden yayılan daha uzun yan zincirlere sahip polimer (Polimerizasyon derecesi=16) durumunda, saf malzeme tipik küresel poli(etilenoksi) kristalleri oluşturur ve termotropik kolumnar mezofaz göstermez [136]. Bununla birlikte, bu malzeme sulu çözeltide, hidrofobik ftalosiyanın çekirdeklerinin kolumnar agregatlara kendiliğinden birleşmesinden kaynaklanan liyotropik sıvı kristallik sergilemiştir. Kofasiyal agregasyon, metal içeren ftalosiyanınlerin aksiyal konumlarına poli(etilenoksi) yan zincirleri yerleştirilerek engellenebilir. Bu suda çözünebilir maddeler PDT için fotosensitizerler olarak değerlendirilmiştir [137].



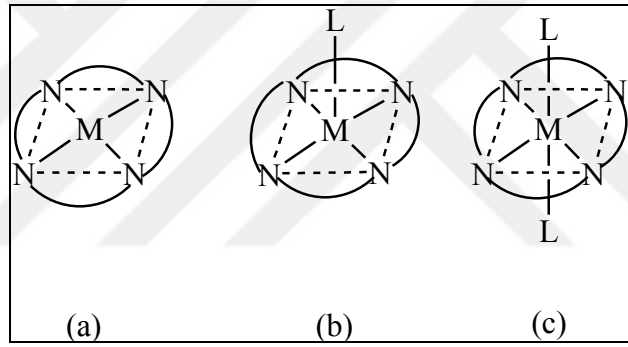
Şekil 1.34. Ftalosiyanın çekirdeği içeren yıldız polimer örnekleri

## 1.6. Ftalosiyanınlerin Özellikleri

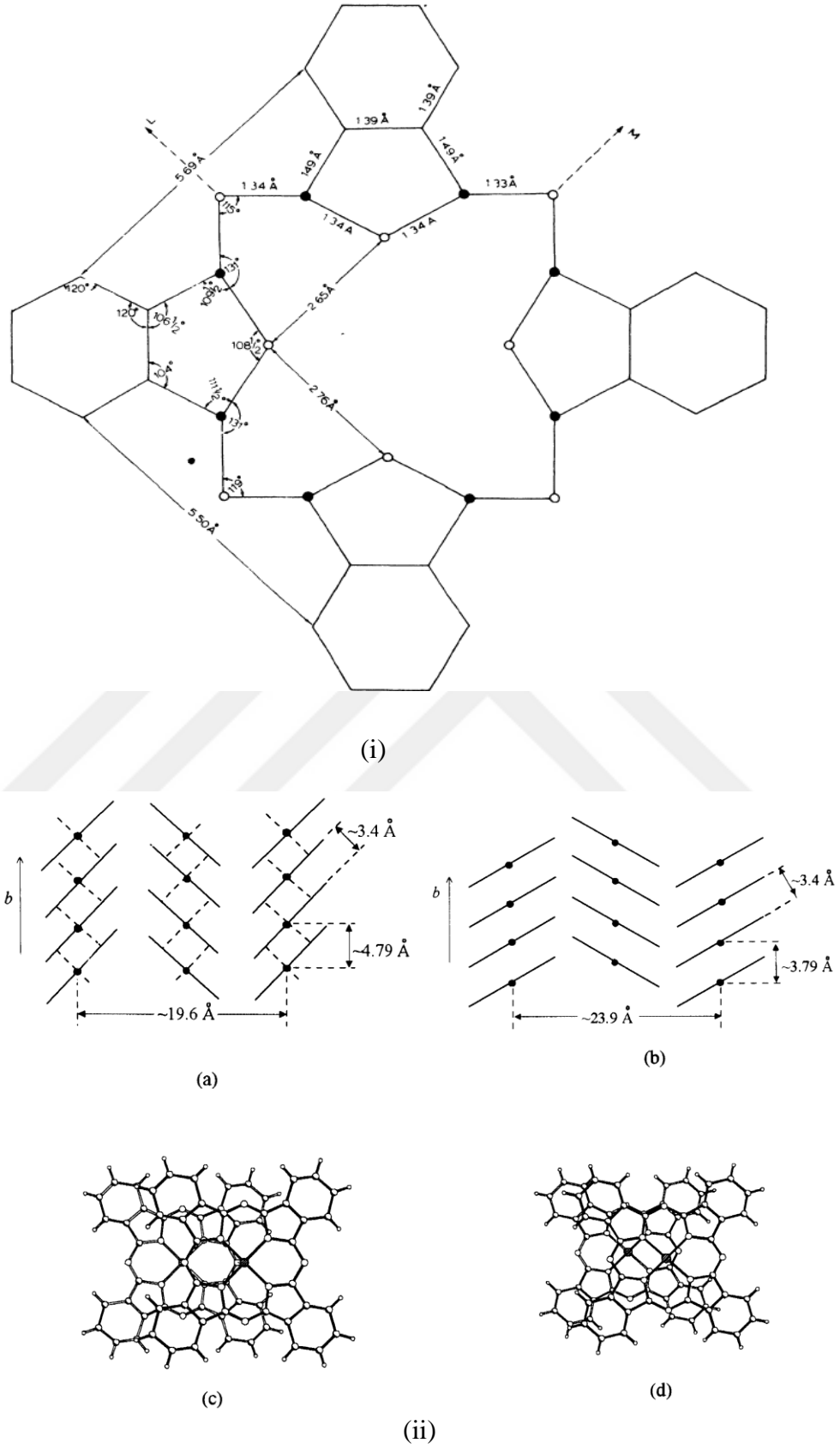
### 1.6.1. Ftalosiyanınlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyanınlerin en önemli iki özelliği kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile uzanan renkleri ve yüksek kararlılıklarıdır. Örneğin bakır ftalosiyanınin tonu süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

X-ray çalışmaları ile aydınlatılan molekül yapılarına göre ftalosiyanın molekülleri düzlemsel ve simetrik. Metalli ftalosiyanınlar  $D_{4h}$ , metallsiz ftalosiyanınlar ise  $D_{2h}$  simetrisine sahiptir [138]. Linstead ve Robertson metallsiz ftalosiyanınde karbon-azot bağı uzunluklarının merkez makrosiklikte 1,34 Å, benzen halkalarını içteki tetrapirrolük makrosikliğe bağlayan karbon-karbon bağlarının ise 1,49 Å uzunluğuna sahip olduğunu bulmuştur (Şekil 1.36. (i)) [139]. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å, düzlemsellikten sapması 0,3 Å' dur. Ftalosiyanınlar merkez metal atomuna bağlı olarak genellikle 4 koordinasyon sistemli kare düzlemseldir. Farklı metallerin ftalosiyanın çekirdeğine eklenmesi ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 4 koordinasyon sistemli tetrahedral, 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [17,140].



Şekil 1.35. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a)Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu



Şekil 1.36. i) Metalsız ftalosiyanın molekülünün boyutları (ii) M(II)Pc kristallerinin  $\alpha$ -formu (b ve d) ve  $\beta$ -formunun (a ve c) moleküler düzenlenmesinin şematik gösterimi

Ftalosiyeninlerin sentez yöntemlerine göre farklı kristal yapıları gözlenmiştir (Şekil 1.36.(ii)) [141]. Farklı kristal yapılarından en önemlileri  $\alpha$ -formu,  $x$ -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formudur.  $\alpha$ -Formu en çok karşılaşılan formdur. Sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşurlar ve sentez esnasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilirler.  $\beta$ -Formu sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında meydana gelir. Metalli ftalosiyenin moleküllerinin  $\alpha$  ve  $\beta$  kristalin formlarında geometri, moleküliçi bağ mesafeleri ve açıları çok benzerdir, temel farklılıklar moleküler mimari ve kristal düzenlenmelerinde, özellikle istifleme eksenine göre düzlemsel M(II) Pc molekülünün eğimindedir [142]. 300 °C'nin üzerinde ısıtma ile  $\alpha$ -formu, daha kararlı olan  $\beta$ -formuna dönüşür [143].  $\beta$ -formu derişik sülfürik asit içerisinde çözülüp suda çöktürülerek  $\alpha$ -formuna dönüştürülebilir [15]. Diğer bir kristal yapısı olan  $x$ -formu da metalsiz ve düzlemsel metalli ftalosiyeninlerde görülür.  $\alpha$ -Metalsiz ftalosiyeninlerin öğütülmesiyle elde edilen  $x$ -formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [144].

### 1.6.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan oldukça gergin yapıda bulunan moleküllerdir. Sentezlenmeleri sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi metal içeren ftalosiyeninlerin ürün veriminin yüksek olmasını sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyenin sentezinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere göre daha düşüktür. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin bileşiklerinin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve sübstitüentlerine bağlıdır [18]. Ftalosiyeninlerin kararlılığı, iç oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün iç oyuk çapı 1,34 Å civarındadır. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır.

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri oldukça kimyasal ve termal olarak kararlı türlerdir. Asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklardan etkilenmezler ve süblimasyonla saflaştırılırlar. Örneğin Cu ftalosiyeninler 580 °C civarında

bozunmadan süblimleşirler [45]. Co ve Ni kompleksleri 750 °C'den önce bozunmazlar, metal ve azot gazını serbest bırakmaları ve karbon kalıntısının elde edilmesi yaklaşık 800 °C'de olur [145]. Yüksek konjugasyona sahip olan ftalosiyanın sistemleri yalnızca güçlü indirgenler, metalik lityum veya hidrojen sülfür gibi bileşiklerle ya da asidik ortamda hidrojen peroksit ya da permanganat ile yükseltgenerek ftalimide dönüşerek bozunurlar. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, trikolorometiltiyo gibi flor içeren süstitüentler ve fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplar ilave edilerek ftalosiyanınlerin yükseltgen maddelere karşı kararlılıkları arttırılabilir [32].

### **1.6.3. Ftalosiyanınlerin spektroskopik özellikleri**

#### **1.6.3.1. Ftalosiyanınlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları**

Ftalosiyanınlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçtür. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin FT-IR spektrumları birbirine benzerdir fakat ftalosiyanınin iç kısmındaki -NH titreşimi için 3280 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pik ile farklılık gösterirler [146]. Ftalosiyanınlerin ana çekirdeğine ait FT-IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm<sup>-1</sup> civarında -C-H titreşim gerilme pikleri, 1600 ve 1475 cm<sup>-1</sup> civarında aromatik halka iskeletine ait -C=C titreşim pikleri, 750-790 cm<sup>-1</sup> arasındaki düzlem dışı -C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyanın halkasına aittir [147].

#### **1.6.3.2. Ftalosiyanınlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları**

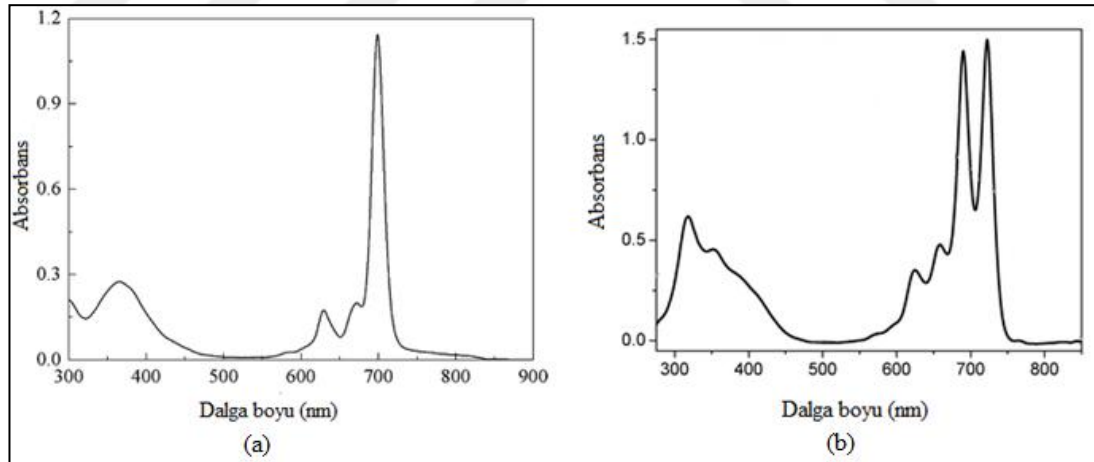
Süstitüentsiz ftalosiyanınlerin karakterizasyonlarında düşük çözünürlük ve agregasyon özelliklerinden NMR spektroskopisi etkin bir şekilde kullanılamamaktadır. Bununla birlikte ftalosiyanınlere süstitüe gruplar ilave edilmesiyle birlikte çözünürlüklerinin artması sonucu bu yöntem kullanışlı hale gelmiştir. Tetra-süstitüe ftalosiyanınler sentezlenirken dört yapısal izomerin karışımı halinde bulunurlar. Bu nedenle <sup>1</sup>H-NMR sinyalleri genellikle yayvan, geniş pikler şeklindedir. Okta-süstitüe ftalosiyanınler tek izomer şeklinde bulduklarından dolayı daha düzgün ve dar pikleri içeren <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına sahiptirler [56].



Ftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları genellikle makrosiklik  $\pi$ -sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı kayması gösterir. Bu nedenle ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyeninlerde merkezde bulunan  $-\text{N-H}$  protonları düzlemsel yapıdaki  $18 \pi$ -elektron sistemlerinin ( $4n+2$  elektron) etkisiyle TMS'den daha yüksek alanda sinyal verir [93]. İlave aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [148].

### 1.6.3.3. Ftalosiyeninlerin UV-Visible absorpsiyon spektrumları

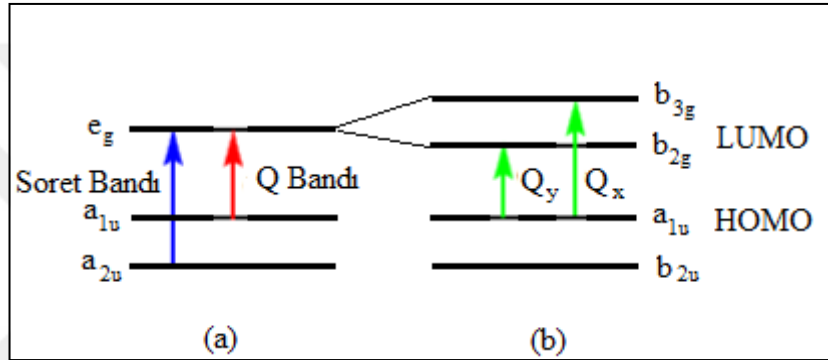
Ftalosiyeninlerin sahip olduğu tüm özelliklerin dışında, elektronik spektrum özellikleri en ilginç ve önemli olanıdır. Koyu mavi-yeşil renkleri, kimyacıların ilgisini çekmiş ve güzel renkleri ve alışılmadık spektral özellikleri sayesinde potansiyel uygulamaları bulunmuştur. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarında iki karakteristik band gözlenir. Bunlardan ilki  $600-700 \text{ nm}$  civarında ortaya çıkan Q-bandı ve ikincisi  $300-400 \text{ nm}$  civarında şiddeti biraz daha düşük olan B ya da Soret bandıdır [18].



Şekil 1.37. (a) Metalli ve (b) Metalsiz ftalosiyenin için UV-Vis spektrum örneği

Q-bandları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalli ftalosiyeninlerde tek bir şiddetli band halinde gözlenirken metalsiz ftalosiyeninlerde Q-bandı ikiye ayrılmıştır. Metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler. Q-bandı metalli ftalosiyenin halkasının iki en yüksek enerjili dolu

moleküler orbitali (HOMO),  $a_{1u}$  ve  $a_{2u}$ , ile en düşük enerjili boş moleküler orbital,  $e_g^*$ , arasındaki  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır.  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  den büyük molar absorplama katsayısına sahiptirler. Metalsiz ftalosiyanınların simetrisi iç protonların kavitesinden dolayı simetri daha düşüktür ve  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı eşenerjili değildir. Bu nedenle Q–bandı ikiye yarılr. Metalsiz ftalosiyandeki iç protonların kavitesinden dolayı,  $e_g$  orbitalleri dejenerasyona uğrar ve iki farklı enerjide elektron geçişlerine izin vererek Q–bandlarının yarılmasına neden olurlar. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır.



Şekil 1.38. (a) Metalli (b) Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri

Soret yada B bandları, ftalosiyanınlar için 340 nm civarında bulunur ve Q–bandından daha düşük molar absorplama katsayısına sahiptir ( $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Ftalosiyanınlarda gözlenen Soret bandları  $n \Rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır [149,150]

#### 1.6.3.4. Ftalosiyanınların elektrokimyası ve yarı-iletken özellikleri

Ftalosiyanın iskeleti, indirgenebilen veya yükseltgenebilen bir dianyon,  $\text{Pc}^{2-}$ , olarak bulunur. Metallendirilmemiş ftalosiyanının elektrokimyasal aktivitesi halka üzerinde meydana gelen prosesle ilgilidir; öte yandan, elektroaktif merkezi metalleri ihtiva eden MPc'ler, halka proseslerine ilaveten, merkezi metallerle ilgili elektroaktivite de sergilemektedir. Ayrıca ftalosiyanınlara süstitüe elektroaktif ligandlar da kendi karakteristik redoks piklerini ya da çiftlerini gösterirler [151,152].

Ftalosiyanınların redoks aktivitesi doğrudan moleküldeki HOMO ( $a_{1u}$ ) ve LUMO enerji seviyeleri ile ilgilidir. Yükseltgenme elektron ya da elektronların HOMO enerji seviyesinden ayrılması iken indirgenme elektron ya da elektronların LUMO

enerji seviyesine ilave edilmesidir (Şekil 1.38.). HOMO enerji seviyesinden elektronların başarılı bir şekilde ayrılması  $Pc^{1-}$  ve  $Pc^0$  ile sonuçlanır. Benzer şekilde ftalosiyanın kompleksinin LUMO enerji seviyelerine elektron ilave edilmesi  $Pc^{3-}$ ,  $Pc^{4-}$ ,  $Pc^{5-}$  ve  $Pc^{6-}$  ile sonuçlanır [153].

Ftalosiyanın en karakteristik özelliklerinden biri 500–700 nm dalga boylarındaki, 1,6–2,5 eV'a karşılık gelen güçlü absorpsiyonlarıdır. Q-bandındaki bu geçiş (HOMO→LUMO) HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde yeni yük taşıyıcılara yol açar. Süstitüe olmayan ftalosiyanın için yapılan birçok çalışmada, ftalosiyanın ince filmlerinin yarı iletken özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır [154]. Çoğu durumda, süstitüentsiz ftalosiyanın kısmen yükseltgendiği ve p-tipi iletkenlik özelliği gösterdiği bulunmuştur. Elektron çekici süstitüentlere sahip ftalosiyanın ile yapılan optik ve elektrik ölçümleri, süstitüentsiz ftalosiyanın ile benzer özellikler gösterdiklerini fakat bu moleküllerin kolayca indirgenmelerinden kaynaklanan n-tipi iletkenlik gösterdiklerini ortaya koymaktadır [33,155]. Polimerik ftalosiyanın elektriksel özellikleri, konjuge yapıları ve ışığa, ısınmaya, neme ve havaya karşı kararlılığı nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu nedenle, polimerik ftalosiyanın, çevreye karşı kararlı elektrik iletken malzemeler olarak kullanım için uygun adaydırlar [95].

Bilgin ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni tür monomerik ve polimerik ftalosiyanın ile iletkenlik özellikleri de araştırılmış ve ilgili değerlerin yarı iletken malzemelerin iletkenlik değerine benzer şekilde  $10^{-10}$  ila  $10^{-4}$  S/cm<sup>-1</sup> arasında olduğu bulunmuştur [27,28,30,97,99]. Daha yüksek elektriksel iletkenlik değerleri elde etmek üzere kısmen yükseltgenmiş hallere ulaşmak için iyot ve nitrozil gruplarının polimerik ftalosiyanın bileşiklerine nüfuz etmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda yük taşıyıcı birimlerin derişimindeki artışa bağlı olarak iletkenliğin arttığı gözlenmiştir [27,97].

### 1.7. Ftalosiyanın Agregasyonu

Ftalosiyanın agregasyonu, monomeri dimere ve daha yüksek derecede komplekslere dönüştüren ve bağ yapmayan çekim kuvvetleri ile gerçekleşen halkaların düzlemsel etkileşimi olarak tanımlanır [156]. Ftalosiyanın çözelti içerisinde istiflenme yoluyla agregasyon eğiliminde olduğu bilinmektedir. Bunun öncelikli sebebi benzen

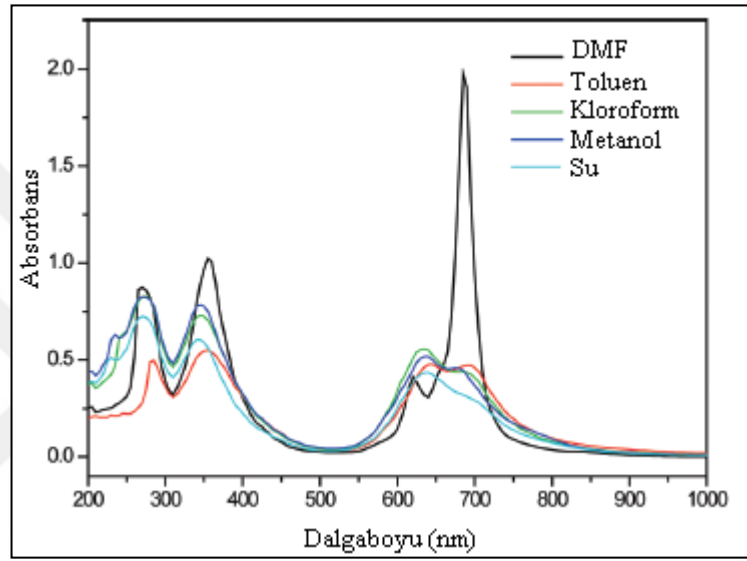
halkalarının ve aromatik ftalosiyanın çekirdeğinin hidrofobik yapısıdır. Ayrıca ftalosiyanın düzlemsel yapısı birbirleri üzerine istiflenmelerine olanak sağlayarak,  $\pi$  elektron bulutlarının kararlı bir şekilde örtüşmelerine olanak sağlar. Bu örtüşme  $\lambda$  boylarında hipsokromik ya da maviye kayma ile birlikte Q- ve B-bandlarında yayvanlaşmaya neden olur [16].

Ftalosiyanın bileşiğinin ilk molekül kütlesi ölçümü Linstead'ın laboratuvarında, naftalen içerisinde çözünen magnezyum ftalosiyanın kaynama noktası yükselmesi deneyi ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm magnezyum ftalosiyanın dihidratın monomerik hali ile tutarlıdır. Benzer şekilde, ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyonu çözünen ftalosiyanın elde edilene ve spektroskopik olarak çalışılana kadar gözlenmemiş veya beklenmemiştir. Genel olarak ilk çözünebilir ftalosiyanın bileşikleri periferik sülfonik asit süstitüsüyonu yoluyla çözünen hale getirilen ftalosiyanın bileşikleridir. Bu gelişme ile ftalosiyanın, 1900 lerin başından beri çalışılan ve agregasyon özelliği araştırılan iyonik boya ailesine dahil olmuştur. Ftalosiyanın boyanın eşsiz simetri, metal kompleks oluşumu ve görünür bölge spektrumundaki güçlü ve dar uzun dalga boyundaki elektronik geçişleri gibi özellikleri ftalosiyanın agregasyon çalışmaları için özellikle ilgi çekici bir sistem haline getirmiştir. Ayrıca yapı (nötr, katyonik, metal koordinasyonu vb), büyüklük, süstitüsyon konumu ve periferik süstitüentlerin sayısının agregasyonu etkilediği daha önceden bulunmuştur. Agregatlaşmış halde, elektronik moleküller arası etkileşimler agregatlaşmamış hale göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirir. Bu değişiklik renklerinde, fotodinamik ve katalitik aktivitede kendini gösterir.

İlk görünür ftalosiyanın spektrumu 1937'de yayımlanmış ve agregasyonu açıkça kanıtlamıştır. Sülfolanmış çinko ftalosiyanın spektrumu daha kantitatif olarak yedi yıl sonra çalışılmış ve agregasyonun çözücü, sıcaklık ve pH'a bağlı olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada boya agregatının büyüklük, yapı ve dimer, düzlemsellik, optik eşleşme gibi kavramlarla bağlı ilk kez ftalosiyanın bileşiğine uyarlanmıştır.

Ftalosiyanın komplekslerinin agregasyonu çözücünden etkilenir. Organik çözücülerin ftalosiyanın agregasyonunu etkilediği bilinmektedir, bununla birlikte sulu ortamda yüksek derecede agregatlaşmış kompleksler bulunur. Ancak birçok ftalosiyanın kompleksi susuz ortamda bile agregatlaşmış halde kalır. Benzen ya da

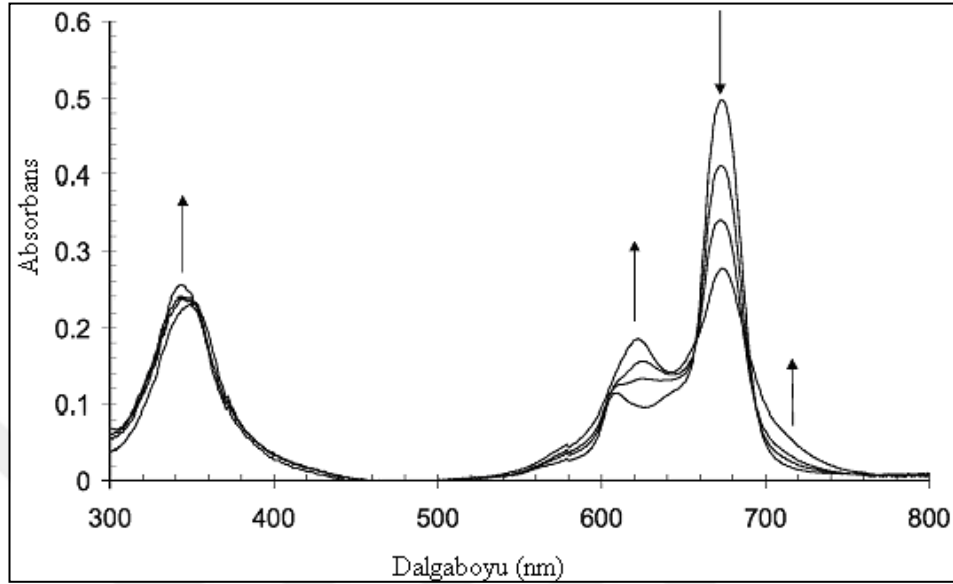
toluen gibi aromatik çözücülerin ftalosiyanın için dar Q bandı verdiği bilinirken aromatik çözücülerde genişleme görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar [87]. Şekil 1.39.'da Shannguan ve arkadaşlarının tetra(timin-1-il asetamido)ftalosiyanın çinko kompleksinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Spektruma göre çözücünün polar karakteri arttıkça 685 nm de gözlenen Q–bandının genişliği artmış ve 640 nm civarında maviye kayan bir band ortaya çıkmıştır [157].



Şekil 1.39. Tetra(timin-1-il asetamido)ftalosiyanın çinko(II) kompleksinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu

Lever ve çalışma arkadaşları agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Q bandlarını oda sıcaklığında 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde,  $-180^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğuttuklarında ise 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmişlerdir [158]. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmada metallsiz ftalosiyanınin  $25^{\circ}\text{C}$ 'deki UV–Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm de yayvan bir band gözlemlenmişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık  $50^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartıldığında UV–Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma dönüştüğünü göstermektedir [159]. Beeby ve arkadaşları da ftalosiyanınlerin agregasyonu üzerine etkisini gözlemlenmek üzere sentezledikleri süstitüe çinko ftalosiyanın kompleksinin 293 K ila 77 K arasındaki UV–Vis

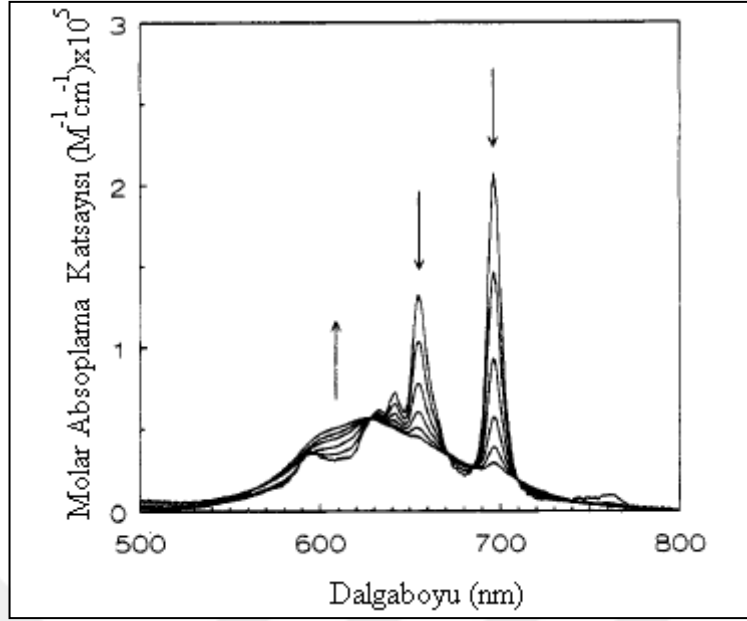
spektrumunu incelemişlerdir (Şekil 1.40.). 293 K de 660 ve 685 nm de gözlenen monomer hale ait absorpsiyon pikleri, 77 K de pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler ya da daha yüksek derecede agregatlar olarak gözlenmiştir [160].



Şekil 1.40. Süstitüe ZnPc kompleksinin dietil eter içerisindeki absorpsiyon spektrumu, okların yönü sıcaklıktaki azalmayı vermektedir

Sülfolanmış çinko ftalosiyanınin agregasyonu üzerine pH etkisi çok uzun yıllar önce incelenmiş ve bu etkinin kuvvetli asidik bir süstitüent olan sülfonik asitten kaynaklandığı düşünölmüştür. Bununla birlikte Ostler ve arkadaşları,  $Al(Cl,O)Pc(\beta-SO_3Na)_2$  sistemine pH değışiminin belirgin bir etkisi olduğu bulunmuştur. pH a bağı olarak iki tür dimer elde edilmiştir ve aksiyal konumdaki alüminyuma koordine olan farklı süstitüentlerden (Cl ya da O) kaynaklandıkları önerilmiştir. pH 2,5 tan 7,5 a çıkarıldığında kırmızıya dimer absorpsiyon bandındaki yayvanlaşma farklı dimer yapıların oluşumuna atfedilmiştir [161,162].

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanınin ( $H_2Pc$ ) dodekan çözücüsünde farklı derişimlerdeki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır. Dielektrik sabiti oldukça düşük olmasından dolayı dodekan seçilmiş ve böylece çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisi engellenmiştir. Ftalosiyanınin çözeltisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q-bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620–625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [163].



Şekil 1.41. H<sub>2</sub>Pc'nin Dodekan çözeltisinde derişime bağı UV-Vis Spektrumu, derişim aralığı  $7,74 \times 10^{-6}$  -  $4,89 \times 10^{-4}$  M, okların yönü derişim artışını göstermektedir

Ftalosiyanın halkasına tek atomu üzerinden bağlanan basit periferel grupların agregasyona etkisi bağı oldukları iç ve dış benzo- konumlarına göre  $\alpha$ - ve  $\beta$ -konumlarına göre incelenmiştir.

Sulu çözeltilerde ftalosiyaninleri çözüdür hale getirmek için kullanılan periferel gruplar doğal halde iyoniktirler. Bu gruplar çoğunlukla sülfonat ve ayrıca karboksilat ve kuaterner amin grubunu belirtir ve hepsi  $\beta$ -konumlarında tetra-süstitüedir. Oda sıcaklığında sülfonat süstitüenti için ftalosiyanın dimerizasyon katsayısı  $10^8$  ila  $10^5$  M<sup>-1</sup> arasında değışmektedir. Karboksilat ve amonyum süstitüentlerinin de ftalosiyanın dimerizasyon katsayıları yüksektir. Tuz ilavesi agregasyonda artış gösterirken su ile karışabilen organikler belirgin şekilde disagregasyona neden olur [164].

Organik çözeltilerde ftalosiyaninleri çözünebilir hale getiren periferel grupların polaritesi, büyüklüğü, şekli ve sayısı çok daha fazla çeşitlilik göstermektedir. Polarite ile ilgili olarak, ftalosiyanın halkasına polar bağların agregasyonu arttırıp azaltmadığına ilişkin açık bir resim ortaya çıkmaz. Örneğin, oktadesilsulfamid grubu ftalosiyaninleri apolar çözücülerde çözüdür hale getirir, fakat ftalosiyanın halkasına bağlanmasının polar karakteri disagregasyonun gerçekleşmesi için daha polar

çözücüleri gerektirir. Çözücü polaritesinin artmasıyla birlikte disagregasyon artar fakat bu çok kuvvetli bir artış değildir [165].

Büyüklik ve şeklin etkisi biraz daha açıktır. Örneğin süstitüentler metoksi grubundan oktadesiloksi grubuna doğru değiştiğinde dimerizasyon sabitlerinde çok değişim olur. Süstitüent neopentoksi grubu ile değiştiğinde dimerizasyon sabitlerinde çok az değişiklik olur. Bununla birlikte fenoksi grubu iki tersiyer butil grubu ya da bir kümilfenil grubu ile daha hacimli hale getirilirse dimerizasyon katsayısında belirgin bir azalma olur [156].

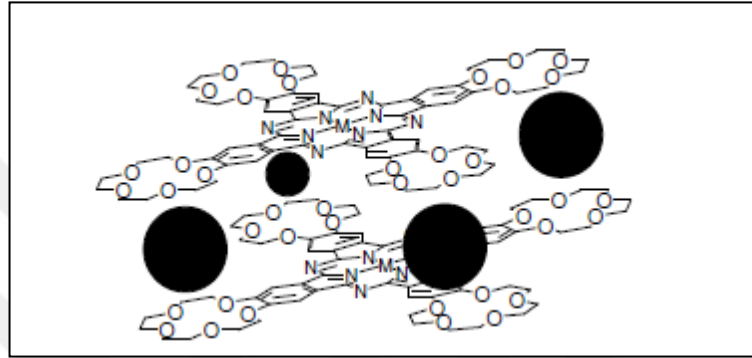
Son olarak  $\beta$ -konumundaki süstitüentlerin zincir uzunluğunun agregasyona etkisi incelendiğinde ftalosiyanın halkası polimetilsiloksan oligomerleri ile sarıldığında agregasyonun azaldığı gözlenmektedir. Benzer bir etki florometilen zincir gruplarının uzunluğunun agregasyona etkisi incelendiğinde de gözlenmektedir [166].

Periferal olarak sekiz  $\alpha$ -konumunda süstitüent bulunduran ftalosiyanınlar ilk olarak Cook ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, çözünlüklerinin arttığı, Q-bandında belirgin bir şekilde kırmızıya kayma olduğu ve sıvı kristallerin olduğu gözlenmiştir [167]. Metilden desile kadar uzanan bir seri doğrusal alkil süstitüent için bu bileşiklerin sikloheksan içerisinde  $10^{-4}$  M derişime kadar agregasyona uğramadığı ve en uzun zincir üyesinin agregasyona henüz başladığı bulunmuştur [168]. Okta- $\alpha$ -süstitüe ftalosiyanın sınıfının fiziksel özellikleri süstitüentin yapısındaki değişikliklere karşı oldukça hassastır. Okta- $\alpha$ -alkil süstitüe ftalosiyanın serilerine ilave olarak okta- $\alpha$ -alkoksi ve okta- $\alpha$ -alkoksimetil serileri de çalışılmış ve agregasyona alkoksimetil serilerinin en kuvvetli, alkoksi serilerinin ise en zayıf şekilde uğradığı bulunmuştur [169].

Periferal olarak  $\alpha$ -süstitüe ftalosiyanınların dimerizasyon sabitlerinin kantitatif ölçümleri, bu konumdaki süstitüsyonun  $\beta$ -konumundaki süstitüsyona göre agregasyon eğilimini düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Bu durum ftalosiyanın halkasının iç benzo konumlarına bağlı süstitüentlerin sterik engellemesinden kaynaklanan  $\alpha$ -süstitüsyon etkisi ile açıklanmaktadır. Süstitüentler ftalosiyanın halkası düzleminin altında ya da üstündeki bölgeleri sterik olarak zorlar. Bu sterik etki ftalosiyanın sistemi üzerinde gerilmenin yerini alır ve düzlemsellikten sapmaya neden olur [170].



Periferal süstitüent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası gibi) içeren bazı ftalosiyanın türevleri için çözeltili ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanınların agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona neden olurlar [171].



Şekil 1.42. Katyon ilave edilen MCRPc dimeri için önerilen yapı. Daireler  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  gibi katyonları ifade etmektedir [172]

Agregasyon olarak adlandırılan bu olay, monomer halindeki ftalosiyanınin absorpsiyon spektrumunda monomer bantları olarak belirlenen 660–700 nm arasındaki Q–bandlarının maviye kaymasına (görünür bölgede piklerin kırmızı bölgeden, daha düşük dalga boylu mavi bölgeye kayması) neden olur. Böylece 40–60 nm’lik kayma ile dimer pikleri olarak belirlenen yeni pikler 620–640 nm’de ortaya çıkar. Bu değişikliklerin yanında, varolan absorpsiyon şiddetlerindeki azalmalar ve piklerin keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşmaları da yine agregasyon olayının bir sonucudur [172].

Metalsiz ftalosiyanınler iç çekirdekte iki hidrojene sahip oldukları için simetrileri metal komplekslerinden daha düşüktür ve  $D_{2h}$  simetrisine sahiptirler. Ftalosiyanınların metal kompleksleri genel olarak  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metal komplekslerinin elektronik spektrumunda gözlenen 680 nm’deki şiddetli band ve 640 nm civarındaki daha zayıf yayvan bir pik metal komplekslerinin agregasyon eğiliminin daha fazla olduğunu gösterir [16,173].

Agregasyon, ftalosiyanın elektronik yapılarının bozulmasına neden olur; bu, monomerin optik veya katalitik özelliklerini kullanan bazı uygulamalarda çok istenmeyen bir durumdur. Bu teknik alanlarda agregasyonu düşüren veya ideal bir biçimde ortadan kaldıran yapısal özelliklere ilgi duyulmaktadır.

Kompleks metal iyonunun oktahedral koordinasyonlu ftalosiyanın halkalarının düzlemsel birleşmelerini engellemek yalnızca agregasyonun zayıflamasının değil, aynı zamanda periferal olarak süstitüe olmayan ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüğünün artırılmasının da en etkili yollarından biridir. Örneğin aksiyal olarak süstitüe trialkilsilan silikon naftalosiyanın içeren bir bileşikte; çözelti içerisinde agregasyon önlenirken katı halde agregasyon gözlenmektedir [174]. Ftalosiyanın halkasında aksiyel süstitüentlerle kompleks oluşturan diğer metal iyonları agregasyonu engellemekte daha az etkilidir. Buna klor, hidroksil ya da oksijen ile koordine Al, V, Ti örnek verilebilir [156].

Periferal olarak  $\beta$ -konumundaki süstitüentlerle ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyonlarını önlemek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, bağlantı noktasında sterik olarak daha büyük süstitüentler, esnek uzun zincirli süstitüentler ve dendrimer süstitüentlerdir.

Uzun esnek zincirli süstitüentler yoluyla ftalosiyanın agregasyonunun önlenmesi, hareketli zincirin bükülmesi ve yeterince uzunsa ftalosiyanın grubunu sararak moleküllerarası etkileşimlerini güçleştirmesiyle açıklanmaktadır. Uzun zincirli süstitüentler; oligomerler ve bazı polimerler olabilir. Uzun doğrusal alken zincirleri ftalosiyanınlere uygulandığında agregasyonu çok fazla engellemediği bulunmuştur. Bununla birlikte daha esnek zincirler daha fazla bükülme ve daha az düzenli bir şekilde istiflenme eğilimlerine sahiptirler [156].

### **1.8. Ftalosiyanın Genel Saflaştırma Yöntemleri**

Ftalosiyanın sentezi sırasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları safsızlıklar içeren ürünler verir. Bu ürünler reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerini, lineer olmayan ve siklik ftalosiyanın polimerleri, metal iyon tuzları ve metalsiz ftalosiyanınleri içerir ve saflaştırılmalarında organik bileşiklerde olduğu gibi klasik saflaştırma metodları yaygın olarak kullanılmamaktadır [145]. Kolon, ince

tabaka, HPLC gibi klasik metodlar bu soruna çözüm olmak üzere kullanılmıştır. Bu ürünlerin kararlılığını arttırmak için başka teknikler de kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta süblimasyon, derişik sülfürik asitte çözme ve buzda yeniden çöktürme ftalosiyeninleri saflaştırmak üzere başarı ile kullanılmıştır. Fakat bu yöntemler ftalosiyeninlerin kararlılığının bilinmemesi ve ftalosiyanine bağı sübstitüentlerin türlerine göz önüne alındığında oldukça sınırlıdır [16,175].

Metalsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyeninler 550 °C sıcaklığa dek ısıtmaya ve kuvvetli asitlere dayanıklıdırlar. Çözünürlükleri çok düşük olduğu için her zaman uygulanan tekrar kristallendirme ve kromatografik yöntemler saflaştırma için uygulanamaz. Sübstitüentsiz ftalosiyeninler ve metal türevleri süblimasyon tekniğıyle veya derişik asitte çözüp, süzüp, buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir [21]. Sübstitüe ftalosiyeninlerin molekül kütlelerinde meydana gelecek artış, sübstitüent gruplar arasındaki dipol etkileşimi artacaktır. Bu etkileşimin artması sonucunda, bu tür ftalosiyeninlerin süblimasyon tekniğı ile saflaştırılması mümkün olmamaktadır. Sübstitüe ftalosiyeninler için zaman zaman uygulanan sülfürik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasübstitüe ftalosiyeninlerin bazıları sülfürik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Ya da sülfürik asit varlığında bazı sübstitüe metal ftalosiyeninlerin sülfürik asit içerisinde çözünmüyor olmalarına rağmen fenil halkalarının sülfolandığı gözlenmiştir [176]. Bu sebeplerden dolayı, sübstitüe ftalosiyeninlerin sülfürik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur. Amino sübstitüe ftalosiyeninler, HCl asit içerisindeki çözüldükten sonra sulu baz içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünebilir hem de yeniden ftalosiyeninle birlikte çökebilir. Çözünebilir sübstitüe ftalosiyeninler için kromatografik saflaştırma oldukça sık kullanılan bir yoldur. Fakat ftalosiyeninler oldukça kuvvetli agregasyon özelliğı göstermesinden dolayı, kolon kromatografisi sırasında elue edilen band saf sübstitüe ftalosiyenin olarak sanılsa da, sübstitüe olmayan türevi de içerisinde bulundurabilir [177]. Bundan dolayı TLC'de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek band olarak toplanan fraksiyonların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel geçirgenlik metoduyla ayrılmış moleküller, jel geçirgenlik kolonun yapısında bulunan çapraz bağı divinilbenzen-

stiren jeli ile birlikte elue edilmiş olabilir. Bundan dolayı maddeler bu safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmalıdırlar. Çözünür olmayan sübstitüe ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geride kalacaktır. Çözünür sübstitüe ftalosiyeninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığında ftalosiyenin ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyenin saflaştırılabilir. Ancak TLC'den saflaştırılmış ftalosiyenini geri kazanmak oldukça zahmetlidir [84].

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü artırıcı yan grupların eklenmesiyle birlikte uygulanabilecek saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Derişik sülfürik asitte çözüp ardından soğuk su veya buz ile tekrar çöktürerek;
- 2) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler derişik HCl'de çözülüp daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürerek;
- 3) Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek ve çözücünün uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirme ile;
- 4) Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla;
- 5) Jel-geçirgenlik yöntemi ile;
- 6) Çözünür olmayan ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle safsızlıkları uzaklaştırarak;
- 7) Çözünür ftalosiyeninleri çözünür olmayan safsızlıklardan çeşitli çözücülerle sıcak ekstraksiyonu yapıp, çözücünün uzaklaştırılması ile veya ekstrakte edilmiş ftalosiyeninini yeniden kristallendirilmesi ile;
- 8) Süblimasyon tekniğiyle;
- 9) Vakum altında süblimasyon tekniği ile;
- 10) Diğer teknikler; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflaştırılabilirler.

## **1.9. Halka Açılma Polimerizasyonu**

Polimerlerin özelliklerinin yapı ve molekül mimarisi tarafından belirlendiği iyi bilinmektedir. Polimerik malzemelerin bilim ve teknolojilerindeki önemli gelişmeler,

iyi tanımlanmış yapılara sahip polimerlerin hazırlanması ve karakterizasyonundan kaynaklanmaktadır. İyi tanımlanmış yapı, polimer yapısı özellik ilişkilerini anlamak ve tahmin etmek için düşük heterojenlik dereceleri sağlar [178].

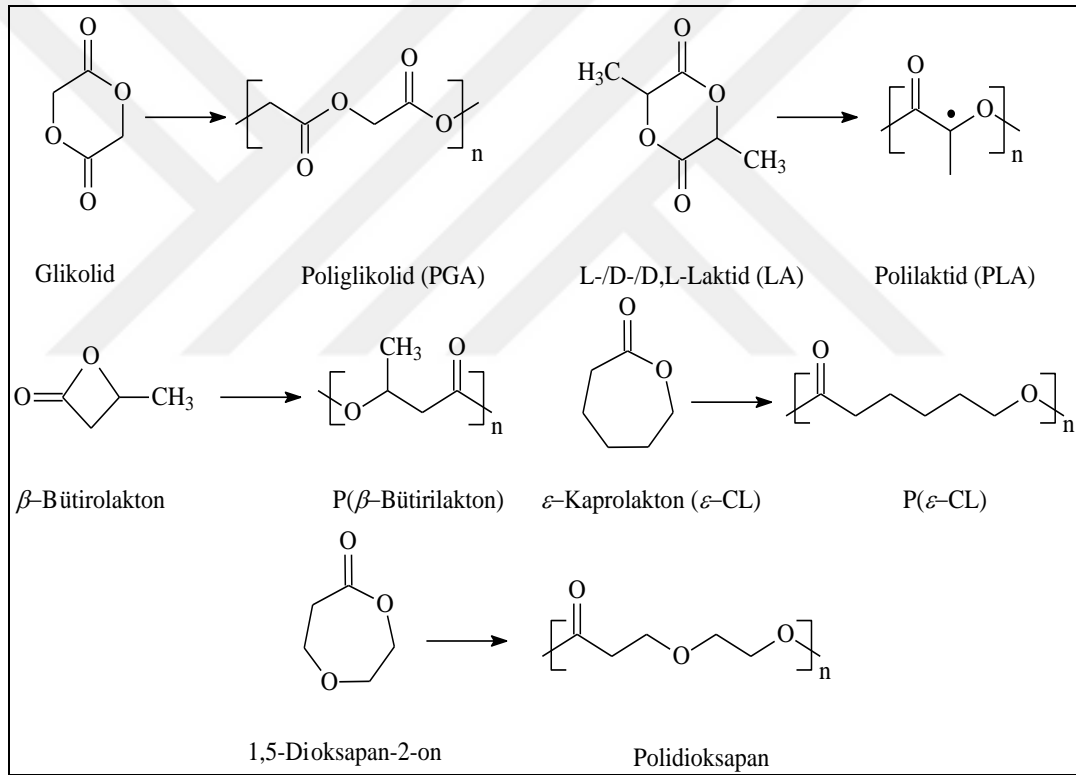
Alifatik poliesterler, biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılabilen önemli bir polimer sınıfıdır. Bu tür bozunabilir polimerlerin artan ilginin sebeplerinden biri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çeşitli yöntemlerle geniş bir yelpazede değiştirilebilmesidir. Yeni polimer yapıların halka açma polimerizasyonu yoluyla sentezi son yıllarda son yıllarda geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Bu yöntem ile yeni mekanik özelliklere ve bozunma profillerine sahip olan bozunabilir malzemeler üretilmektedir [179].

Polilakton ve polilaktidler, hidrokarboksilik asitlerin polikondenzasyonu veya siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanabilirler. Polikondenzasyon tekniği halka açılması polimerizasyonundan daha ucuzdur. Fakat yüksek molekül kütlesine sahip polimerler elde etmek, spesifik son gruplara ulaşmak ve iyi tanımlanmış kopoliesterler hazırlamak güçtür. Lakton ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonu kontrollü bir şekilde biyomedikal polimerler elde edilebildiği için son 40 yılda ayrıntılarıyla araştırılmıştır. Carothers ve çalışma arkadaşları halka açılma polimerizasyonu tekniğini ilk olarak laktonlar, anhidritler ve karbonatlar için geniş bir şekilde araştırmışlardır [180-182]. Daha sonra yöntem her tür polimer elde etmek üzere çeşitli monomere uygulanmış ve birçok başlatıcı ve katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Çoğu durumda elde edilen polimerler mühendislik materyali olarak faydalı özellikler göstermektedir. Siklik esterlerin polimerizasyonunu çalışmak için birçok sebep vardır. İlk olarak polimerin özelliklerini etkileyen temel faktörlerin kontrolü ile çeşitli polimerler hazırlayarak sentetik polimer kimyasının potansiyelinden faydalanmaktır. Deneysel koşullar istenilen endüstriyel işlem için en iyi polimerizasyon sistemini bulmak üzere optimize edilmiştir. Ekonomi, toksikoloji ve teknik alet gelişimi gibi faktörler önemlidir. Halka açılması polimerizasyonu çalışmak için ikinci sebep ise iyi tanımlanmış yapıya veya son gruba sahip homopolimer ve farklı mimariye sahip blok, graft ya da yıldız kopolimer gibi kopolimerlerin hazırlanmasına olanak sağlanabilmesidir [179]. Bu çeşitli makromoleküllerin fiziksel mekanik ve bozunma özellikleri yapı-özellik ilişkisini belirlemek üzere çalışılmıştır. Bu tür sistemleri

çalışmanın üçüncü sebebi polimerizasyonların ilk başlangıç reaksiyonlarının kinetik [183] ve mekanizmalarının [184] incelenmesi için uygun modeller olmalarıdır.

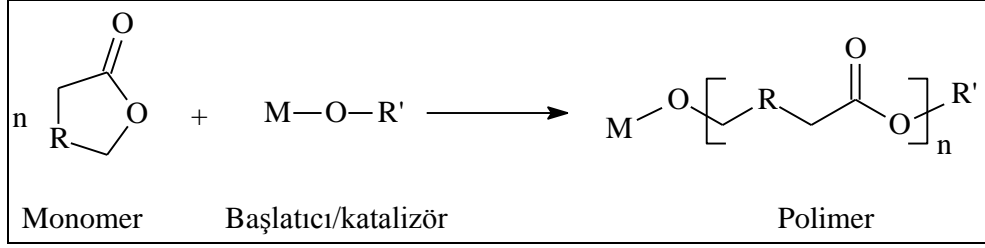
### 1.9.1. Siklik esterlerin halka açılması polimerizasyonları

Poliesterlerin biyomedikal önemi glikolid, laktid,  $\beta$ -bütirolakton,  $\epsilon$ -kaprolakton ( $\epsilon$ -CL) ve 1,5-dioksapan-2-on monomerlerinden kaynaklanır. Poli(laktid asit-koglikolik asit) (PLGA) ve blok kopoliesterler-laktik asit-*b*-poli(etilen oksit) (PLA-PEG) gibi rastgele kopoliesterler bozunma davranışları ve ilaç uygulamaları için geniş bir şekilde araştırılmıştır. Bu polimerlerin ve monomerlerin temsili yapıları Şekil 1.43.'te verilmiştir [185].



Şekil 1.43. Bazı lakton ve alifatik poliesterlerin yapısı

Yüksek molekül kütlesine sahip polilakton ve polilaktidler ilgili monomerlerin halka açılması polimerizasyonu ile üretilmektedir. Siklik esterler bir katalizör veya başlatıcı ile reaksiyona girdiğinde bir poliester oluşur. Şekil 1.44.'te bir siklik esterin halka açılması polimerizasyonu için reaksiyon şemasını vermektedir.



Şekil 1.44. Bir siklik esterın halka açılması polimerizasyonunun şematik gösterimi. R=(CH<sub>2</sub>)<sub>0-3</sub> ve/veya (CH<sup>n</sup>)

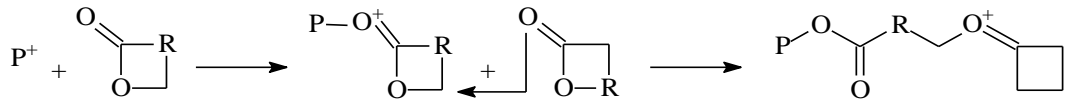
Oluşan her makromolekül genellikle sonlanma reaksiyonundan gelen bir fonksiyonel grup sonlu bir zincir ucu ile başlatıcıdan gelen bir fonksiyonel gruplu bir son grup içerir. Katalizör ya da başlatıcı ve sonlanma reaksiyonunu değiştirilerek polimerin fonksiyonel gruplarının doğası uygulama alanına uygun olarak değiştirilebilir.

Halka açılması reaksiyonu genellikle bulk ya da çözeltilde, emüsyon ya da süspansiyon olarak (THF, dioksan, toluen) gerçekleşir [186]. Bulk polimerizasyonlarının sıcaklığı genellikle 100–150 °C aralığındayken çözeltilerdeki polimerizasyonunda (molekül içi ya da moleküler arası transesterleşme) yan reaksiyonları en aza indirmek için düşük sıcaklıklar (0–25 °C) kullanılır [185]. Polimerizasyonu başlatmak için bir katalizör ya da başlatıcı gerekmektedir. Ortalama koşullar altında bile düşük polidispersiteye sahip yüksek molekül kütleli alifatik poliesterler kısa sürede hazırlanabilir. Tam stokiyometri, yüksek reaksiyon sıcaklıkları, su gibi düşük molekül kütleli yan ürünlerin ayrılması gibi kondenzasyon polimerizasyonu ile ilişkili problemler halka açılması polimerizasyonunda gözlenmemektedir [187].

Oksitler, karboksilatlar ve alkoksitler gibi birçok organometalik bileşik poliesterlerin halka açılma polimerizasyonu ile kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [188]. Polimerizasyon mekanizması başlatıcının türüne bağlıdır. En temel üç reaksiyon mekanizması karbokatyonik, anyonik veya koordinasyon araünlü halka açılma polimerizasyonudur [185]. Ayrıca radikalik, zwitteriyonik veya aktif hidrojen başlaması da mümkündür fakat bu teknikler çok geniş olarak kullanılmamaktadır [186].

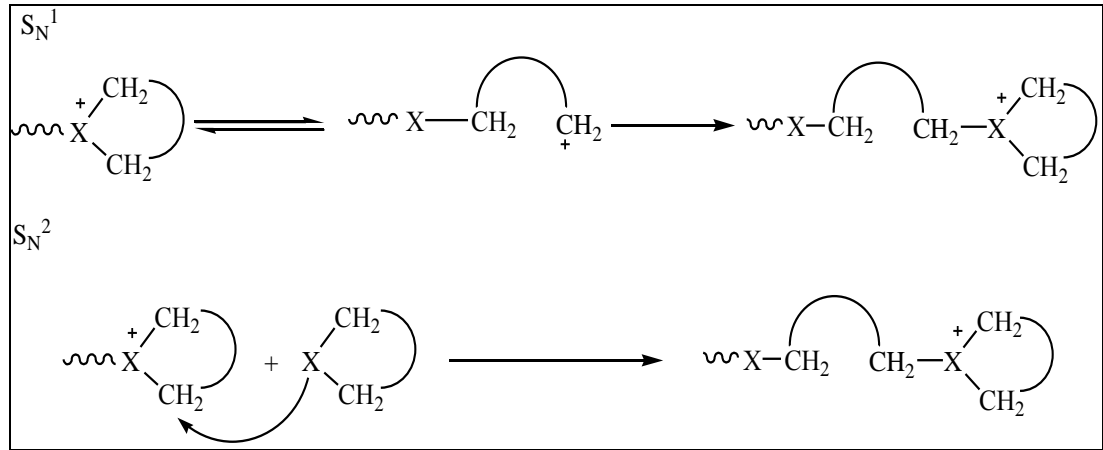
### 1.9.1.1. Katyonik halka açılması polimerizasyonu

4,6 ve 7 üyeli halkalı esterler katyonik katalizörlerle reaksiyona girdiklerinde poliesterleri oluşturur. Pozitif yüklü bir ara maddenin bulunduğu halka açma polimerizasyonu poliasetaller, 1,3,5-trioksan ve oksiran ya da 1,3,5-trioksan ve 1,3-dioksilan kopolimerleri, politetrahidrofuran, tetrahidrofuran ve oksiran kopolimerleri, polisiloksan ve etilenimin ve fosfazen polimerleri gibi birçok önemli endüstriyel polimeri sağlar.



Şekil 1.45. Bir siklik esterın katyonik halka açılması polimerizasyonu reaksiyon şeması

Katyonik halka açılması için önerilen iki mekanizma bulunmaktadır. Öncelikle pozitif yüklü tür oluşur daha sonra bu tür  $S_N^1$  ya da  $S_N^2$  mekanizmalarından biri ile monomere saldırır (Şekil 1.46.), X bir oksijen, azot ya da kükürt atomunu ifade etmektedir [189].



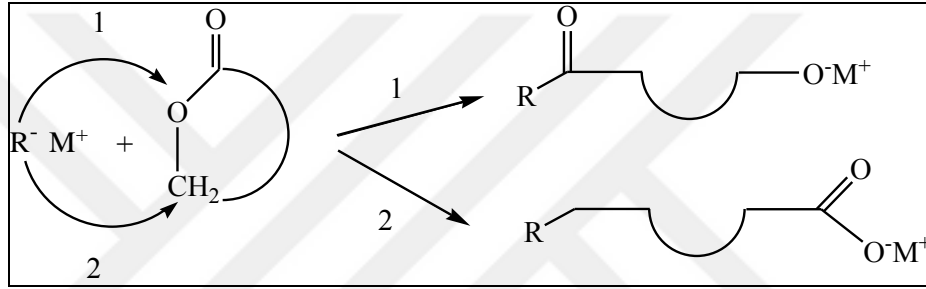
Şekil 1.46. Aktif zincir uçları bulunduran katyonik halka açılması polimerizasyonu

Katyonik polimerizasyonun kontrolü zordur ve genellikle sadece düşük molekül kütleli polimerler oluşur. Örneğin 1,5-dioksapan-2-onun bulk ve çözelti polimerizasyonu katyonik başlatıcılarla çalışıldığında elde edilen en yüksek molekül kütlesi 10000 civarındadır [190].



### 1.9.1.2. Anyonik halka açılması polimerizasyonu

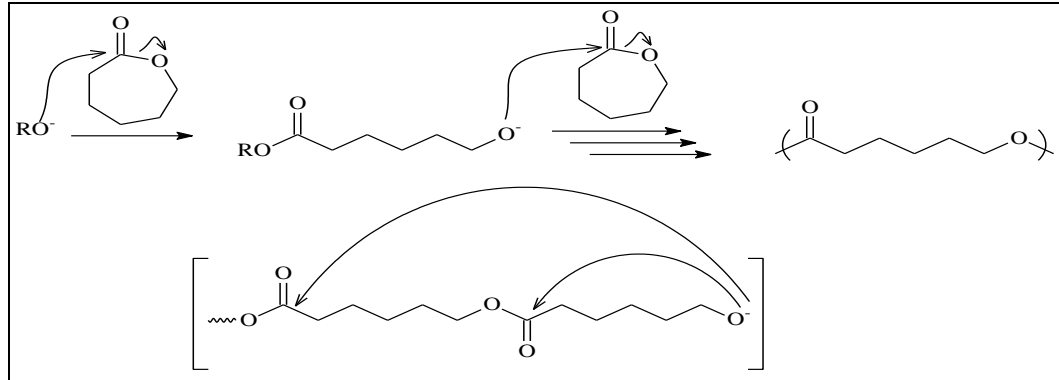
Anyonik halka açılması polimerizasyonu büyümekte olan zincir sonunun heterosiklik bir monomer molekülüne nükleofilik saldırısı olarak açıklanabilir [189]. Anyonik polimerizasyon için etkili başlatıcılar alkil lityum, alkil magnezyum bromür, alkil alüminyum gibi organometaller ve metal amidler, alkoksitleri, fosfinler, aminler, alkoller, su, ve alkali metal naftalenidlerin taç eter kompleksleridir [185,191]. Büyüyen türler negatif yüklüdür ve bir pozitif yüklü iyon ile dengededir. Reaksiyon koşulları, başlatıcı türü ve monomerlere bağlı olarak polimerizasyon yaşayan ya da yaşamayan olarak devam edebilir [185].



Şekil 1.47. Laktonların anyonik başlatıcılarla halka açılması reaksiyonu başlama basamağı 1) açıl-oksijen bağ kopması 2) alkil-oksijen bağ kopması

Yüksek molekül kütleli polimer elde edilebilmek için kontrol edilebilen en iyi yöntemlerden biri polar bir çözücü içerisinde gerçekleştirilen anyonik polimerizasyondur. Jedlinski ve grubu 4- ve 5- üyeli halkalı laktonlar için yaşayan anyonik halka açılması polimerizasyonu metodunu geliştirmiş ve yüksek molekül kütleli iyi tanımlanmış polimer ve kopolimerleri bildirmişlerdir [192].  $\beta$ -Lakton gibi 4- üyeli halkaların anyonik halka açılması alkil oksijeni veya açıl oksijeninin bir karboksilat veya alkoksit vererek kırılması ile gerçekleşir [193].  $\epsilon$ -Kapolakton veya laktid gibi daha büyük laktonlar sadece anyonun karboksil karbon atomuna saldırısı ile açıl oksijenin ayrılması ve büyüyen tür olarak bir alkoksitin oluşması ile gerçekleşir [194,195]. Şekil 1.48.'de gösterilen,  $\epsilon$ -kapolakton (CL) monomerinin anyonik halka açılması polimerizasyonunda polimerizasyon bir alkoksit fonksiyonu (RO-) ile başlatılır. Halka açma reaksiyonu, alkoksit başlatıcı maddenin CL karbonil grubunun karbon atomuna nükleofilik saldırısı ile tetiklenir. Zincirin sonunda bulunan bu yeni oluşan alkoksit, başka bir lakton molekülü ile reaksiyona girer ve

polimerizasyon reaksiyonu yeni monomerlerin ilave edilmesiyle ilerlemeye devam eder [191].

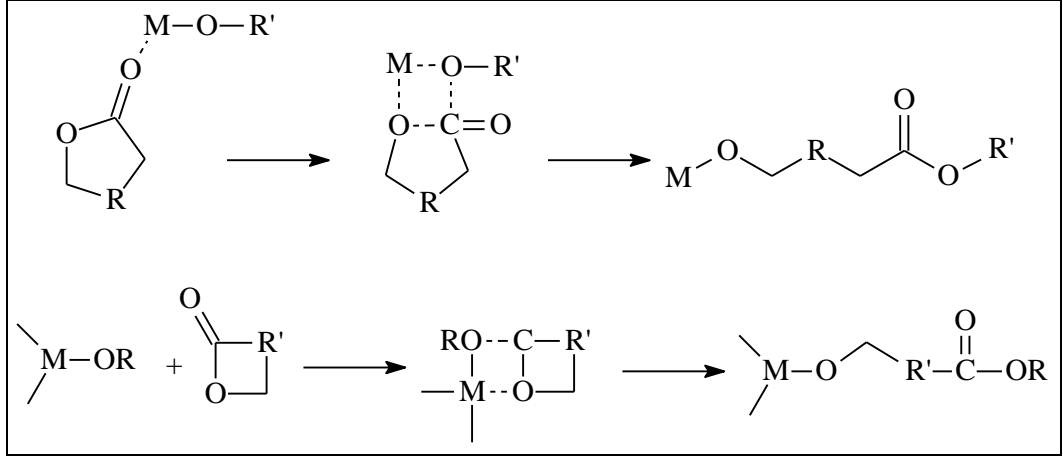


Şekil 1.48.  $\epsilon$ -kaprolakton (CL) monomerinin açıl oksijen ayrılması ile anyonik halka açılması polimerizasyonu

Anyonik halka açılması polimerizasyonu ile ilgili bir problem potasyum tert-bütoksitin kullanıldığı bazı durumlarda düşük molekül kütleli poliesterlerin elde edilmesidir [196]. Ancak lityum tert-bütoksit gibi apolar bir çözücü kullanıldığında oligomer oluşumu belirgin derecede azalmaktadır [185].

### 1.9.1.3. Koordinasyon-araya girme halka açılması polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme halka açılması polimerizasyonu iyi tanımlanmış yapı ve mimariye sahip alifatik poliesterlerin hazırlanması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu mekanizmada çoğalma basamağının monomerin aktif türlere koordinasyonunun ardından monomerin metal-oksijen bağına elektronların yeniden düzenlenmesi yoluyla ilerlediği düşünülmektedir [197,198]. Büyüyen zincir çoğalma basamağı boyunca bir alkoksit bağı yoluyla metale bağlı kalır. Reaksiyon, bir hidroksil uç grubu oluşturan hidroliz ile tamamlanır. Fonksiyonel alkoksi-süstitüe başlatıcılar kullanıldığında, polimerizasyon sonrası reaksiyonlarında aktif olan son gruplara sahip makromerler oluşur.



Şekil 1.49. Bir siklik esterın koordinasyon-araya girme mekanizması ile halka açılması polimerizasyonu için önerilen reaksiyon şeması

Koordinasyon-araya girme polimerizasyon mekanizması için en yaygın kullanılan başlatıcılar boş  $d$  orbitaline sahip alüminyum ve kalay alkoksitleri ve karboksilatlarıdır. Bu başlatıcılar ile iyi tanımlanmış mimari, kontrollü molekül kütlesi, dar moleküler kütlesi dağılımı ve istenilen son gruplara sahip stereodüzenli polimerler üretebilir. Karboksilatlar alkoksitlerle karşılaştırıldığında daha zayıf nükleofillerdir ve bir başlatıcıdan çok katalizör olarak davrandıkları düşünülür. Metal karboksilatlar bu yüzden alkol gibi aktif bir hidrojen bileşiği ile birlikte yardımcı başlatıcı olarak kullanılırlar [185].

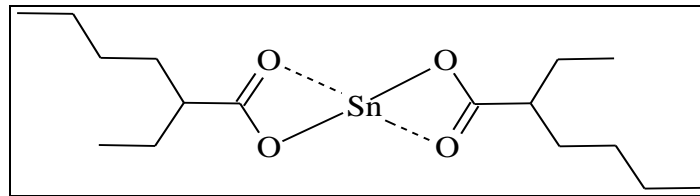
Koordinasyon-araya girme mekanizmasının ilk basamağında siklik esterın halka dışı oksijenlerinden biri başlatıcının metal atomuyla geçici olarak koordine olarak başlatıcının alkoksit kısmının nükleofilliğini artırırken monomerin karbonil grubunun elektrofilliğini artırır. İkinci basamakta monomerin açıl-oksijen bağı kırılır ve monomer başlatıcının metal-oksijen bağı arasına girer [199,200]. Yaşayan polimerizasyonda zincir büyümesi ek monomer moleküllerinin açılıp metal atomu ve komşu oksijen atomu arasına girmesiyle devam ederken başlatıcının alkoksit ucu ölü bir zincire dönüşür. Reaksiyon bir hidroksil son grup oluşturan hidroliz ile sonuçlanır [185,201].

## 1.9.2. Lakton ve laktidlerin halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı olarak organometalik bileşikler

Metal alkoksitler ve metal karboksilatlar gibi birçok organometalik bileşik etkili polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak çalışılmaktadır. Metal komplekslerle katalize edilen birçok reaksiyon son derece spesifiktir. Metal ve ligandlar dikkatli seçildiğinde reaksiyon istenen polimer yapısını vermek üzere ilerler [202,203]. Serbest *p* veya *d* orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler anyonik veya katyonik başlatıcı olarak değil, koordinasyon başlatıcıları olarak davranır [204]. Şekil 1.50 en çok kullanılan katalizör ve başlatıcıları özetlemektedir.

### 1.9.2.1. Bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi

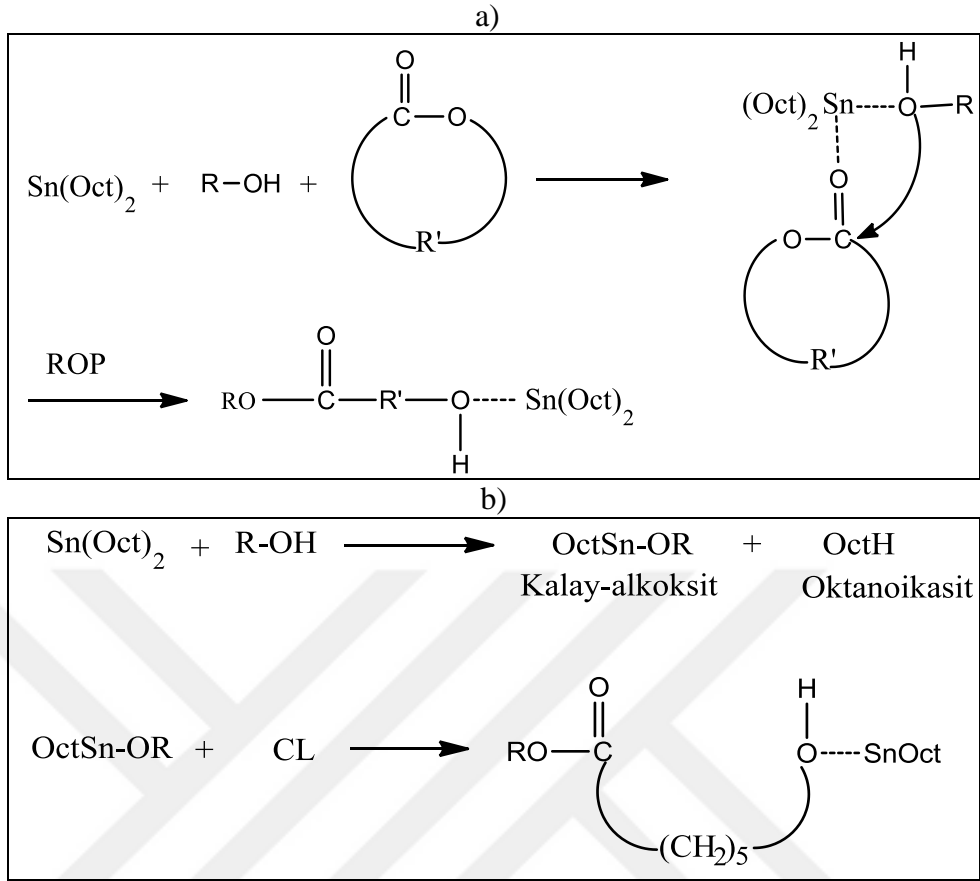
Genellikle kalay(II) oktanoat olarak bilinen bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , uygun fiyat, düşük toksisite ve yüksek etkinlik gibi avantajlarından dolayı siklik esterlerin polimerizasyonu için en sık kullanılan başlatıcılar arasındadır. Çok yönlü ve etkili bir katalizördür. Kullanımı kolaydır ve organik çözücüler ve laktonlar içerisinde çözünür. Ayrıca  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration) tarafından gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır [201,205].



Şekil 1.50. Bis(2-etilhekzanoato)kalay(II) kompleksi

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$  varlığında halka açılması polimerizasyonu için birçok mekanizma önerilmektedir. Koordinasyon-araya girme polimerizasyonu durumunda  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  öncelikle nükleofilik bir bileşik ile -genellikle alkol ya da hidrojen bileşikleri- ile polimerizasyonu başlatan kalay alkoksitleri oluşturur. Başlatıcı olarak davrandığından dolayı alkolün türü ve miktarı çok önemlidir. İlave edilecek alkolün miktarını önceden belirlemek oluşacak polimerin molekül kütlesini belirlemek için etkili bir yöntemdir [185].

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile halka açılma polimerizasyonu aktif hidrojen bileşiklerinin varlığında yürütülür [185]. Eğer aktif hidrojen bileşiği ilave edilmezse etkili başlatıcı türleri hidrojen içeren safsızlıklar olabilir [206].  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'nin lakton polimerizasyonundaki aktifliği ile ilgili tartışmalı yayınlar olsa da iki tür temel mekanizma önerilmektedir. Krisheldorf ve arkadaşlarının önerdiği aktifleşmiş monomer mekanizmasına göre monomer katalizörle koordine olur ve aktifleşir. Halka açılması polimerizasyonu daha sonra elektronların yeniden düzenlenmesi ile monomerin metal-oksijen bağına eklenmesine yol açan alkolün nükleofilik saldırısı yolu ile ilerlemeye devam eder. Çoğalma basamağı boyunca fonksiyonel alkol ve monomerin her ikisi de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile koordine halledir. Reaksiyon hidroksil son grubu oluşturan hidroliz yoluyla sonlanır [184,207]. Penczek ve arkadaşları  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'nin bir alkolle karıştırıldığında polimerizasyonda önce bir başlatıcı kompleksin oluştuğunu öneren alternatif bir mekanizma önermişlerdir.  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ve alkol arasındaki denge asitin katalizörden ayrılması ile sonuçlanır. Böylece oluşan kalayalkoksit kompleksi daha sonra polimerizasyonu başlatır [208].

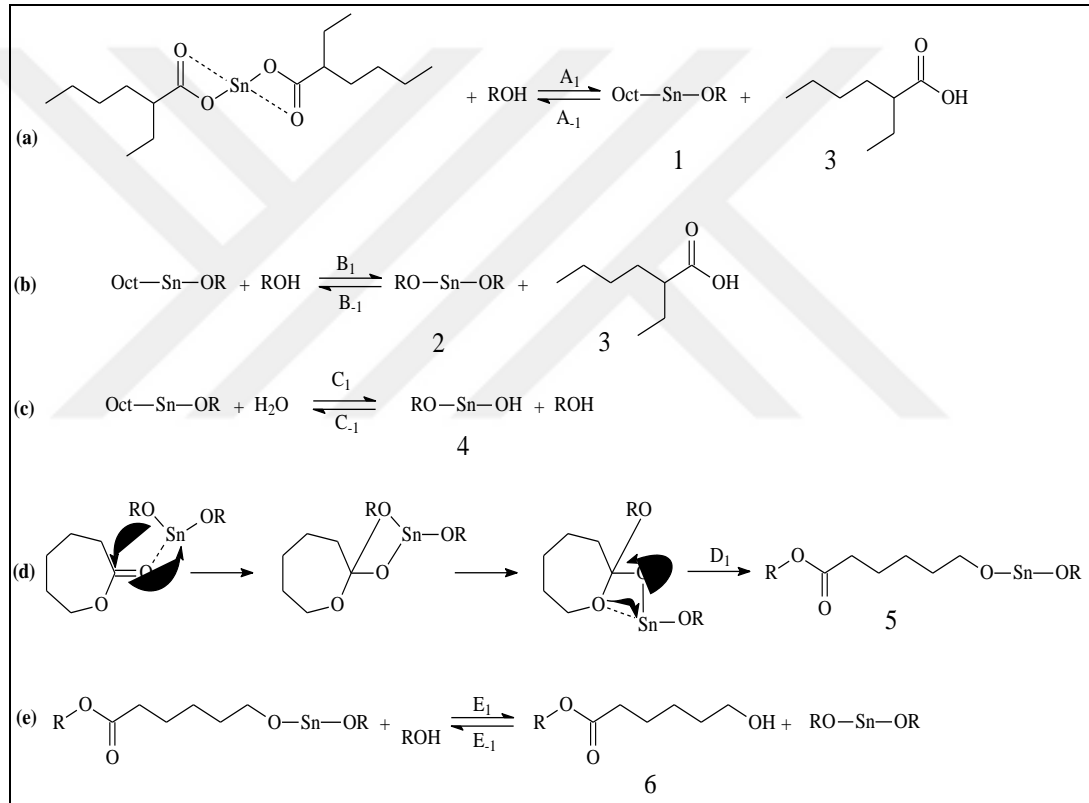


Şekil 1.51.  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'nin lakton polimerizasyonu için a) Krisheldorf ve arkadaşları b) Penczek ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmalar

Bu mekanizma destile  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'a (katalizör) bütanolün (başlatıcı) ilave edilmesiyle halka açılması polimerizasyonu oranının artmasıyla doğrulanmıştır [208]. Bu mekanizmayı destekleyen bir başka bulgu da kalay(II) bütoksite oktanoik asitin eklenmesiyle elde edilmiştir. Oktanoik asit:kalay(II) bütoksitin belirli oranlarında reaksiyon hızı bütanole  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ilavesiyle aynıdır. Kalay alkoksitlerin varlığı MALDI-TOF deneyleri ile tespit edilmiştir [209–211]. Halka açılma polimerizasyonunda hız belirleyen basamak alkoksitin monomerin karbonil karbonuna nükleofilik saldırısıdır [212].

$\epsilon$ -Kapolaktonun  $130\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile katalizörlüğünde bulk polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon mekanizması Storey ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır [213]. Şekil 1.52a'da verildiği üzere, polimerizasyonun başlangıcında, hidroksifonksiyonel bileşikler (su gibi) veya alkol,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile kalay alkoksit türleri oluşturmak üzere reaksiyona girer ve 2-etilheksanoik asit ortamdaki ayrılır. Şekil 1.52b'de, oluşan kalay alkoksit, başka bir

alkol molekülü ile tekrar reaksiyona girer. Kalay dialkoksit başlatıcı, ikinci eşdeğer 2-etilheksanoik asitle oluşturulur. Reaksiyon ortamında ayrıca su varsa, kalay alkoksit ile reaksiyona girebilir ve Şekil 1.52c'de gösterilen istenmeyen kalay alkoksit türevi oluşabilir. Bu kalay alkoksit türevi, termodinamik olarak daha kararlı olması nedeniyle bir başlatıcı olarak daha az etkilidir. Koordinasyon-araürünlü mekanizma yoluyla, kalay dialkoksit başlatıcı bir lakton monomerine saldırır ve ilk aktif çoğaltan zincir ucu oluşur (Şekil 1.52d). Bu aktif zincir ucu diğer monomerler eklenerek yayılabilir. Öte yandan, kalan başlatıcının hidroksil gruplarıyla veya yerinde üretilen başka bir hidroksi zincir uçlarıyla da etkileşebilir (Şekil 1.52e) [213].



Şekil 1.52. Storey ve arkadaşları tarafından önerilen  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizölüğünde halka açılması polimerizasyon mekanizması [213]

Laktidlerin  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile halka açılması polimerizasyonu oldukça yavaştır ve ekonomik ve ticari nedenlerden dolayı polimerizasyon oranını arttırmak için tercih edilir. Ekimolar miktarda trifenil fosfin ilavesi reaksiyon hızını artırır ve ek bir avantaj olarak, bu bileşik arzu istenilmeyen moleküli transesterleşme tepkimesi oluşumunu geciktirir [214].

### 1.9.2.2. Alüminyum alkoksitler

Alüminyum bazlı katalizörler, reaksiyonu iyi kontrol kabiliyetine sahip oldukları için, laktonların halka açılması polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılırlar. Laktonların ve laktitlerin halka açılması polimerizasyonun başlama basamağında katalizör olarak hem alüminyum trialkoksitler ve hem dealüminyum alkil dialkoksitler kullanılabilir. Laktonların alüminyum alkoksit tarafından başlatılan halka açılması polimerizasyonu, koordinasyon-arayagirme mekanizması yoluyla ilerlemektedir [185,205]. Alüminyum izopropoksit halka dışı karbonil oksijeni ile koordine olur ve açıl oksijen kopması sonucu bir izopropil ester son grubu oluşur. Büyüyen zincirin seyreltik HCl ile sonlanması hidroksil son grubuna yol açar. [M]/[I] oranının artmasıyla birlikte gözlenen dar molekül kütle dağılımı ve polimerizasyon derecesindeki artma polimerizasyonun yaşayan karakterini doğrular [215]. Polimerizasyon genellikle toluen, THF gibi çözücüler içerisinde düşük sıcaklıklarda (0–25 °C) gerçekleştirilir [185].

### 1.9.2.3. Lantanit alkoksitler

Lantanit alkoksit esaslı başlatıcıları kullanarak laktonların ve laktitlerin halka açılması polimerizasyonu nispeten yeni çalışılan bir konudur. Genel olarak bu başlatıcıların aktifliği özellikle laktidlerin polimerizasyonunda alüminyum alkoksitlerden çok daha fazladır ve daha yüksek molekül kütleli dar molekül kütle dağılımına sahip polimerler elde edilir [185].

İtriyum izopropoksit ve itriyum 3–oksapentoksit başlatıcıları  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu için kullanılan ilk lantanit alkoksitleridir. Lantanit bazlı başlatıcı sistemlerinin keşfi,  $\epsilon$ -kaprolaktonun, etilen, tetrahidrofuran, L-laktit, trimetilen karbonat ve metil metakrilat gibi bileşiklerle blok kopolimerizasyonuna da izin vermektedir. Bu başlatıcı tipi de poli ( $\beta$ -butirolakton)lar hazırlamak için kullanılmaktadır [216–224].

### 1.9.2.4. Kalay(IV) alkoksitler

Siklik esterlerin halka açılması polimerizasyonunda başlatıcı olarak monotin alkoksitler, kalay dialkoksitler ve siklik kalay alkoksitler kullanılmıştır. Kalay



alkoksitlerin sentez sırasında siklik türler oluşturduğu bilinmektedir ve dibutiltin alkoksitlerin monomer ve dimerler olarak var olduğu bilinmektedir [225]. Siklik kalay alkoksitleri başlangıçta hidrolize karşı dirençleri nedeniyle incelenmiştir [226]. Kalay alkoksitlerin, orta sıcaklıklarda polimerizasyonu başlatan etkin transesterifikasyon katalizörleri olduğu bildirilmiştir [227].

Tribütül türevleri ticari tribütül klorürün nükleofilik süstitüsüyonu ile kolayca sentezlenebildiğinden, neme karşı dayanıklılığı sayesinde rahat çalışılabildiğinden ve laktonlar içerisinde nispeten daha çözünür olduğundan dolayı ayrıntılı olarak çalışmıştır [228].

Laktonların kalay alkoksitleri ile polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizmasını takip ettiği tespit edilmiştir. Monomerin halka açılması, konfigürasyonun tutulmasıyla açıl-oksijen kopması yoluyla ilerlemektedir. Kalay(IV) kompleksleri ağırlıklı olarak sindiyotaktik poli( $\beta$ -hidroksibutirat), makrosiklik poli( $\beta$ -hidroksibutirat), poli( $\epsilon$ -CL) ve polilaktid üretmek için kullanılmıştır [227–232].

Laktonların bu organometalik başlatıcılarla yüksek sıcaklıklarda veya uzun reaksiyon sürelerinde halka açma polimerizasyonu hem moleküliçi transesterleşme tepkimelerine hem de inter-moleküler transesterleşme tepkimelerine yol açar. Her iki tür transesterleşme tepkimesi de, poliesterlerin polidispersitesinde bir artışa neden olur.

### 1.9.3. Transesterleşme tepkimeleri

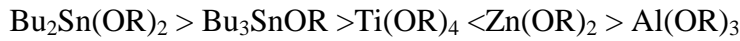
Lakton ve laktidlerin halka açılması polimerizasyonunda katalizör ya da başlatıcının yüksek sıcaklıklarda ya da uzun tepkime sürelerinde transesterleşme tepkimelerine yol açtığı bilinmektedir [233,234]. Koordinasyon-araya girme polimerizasyonlarında molekül kütlesi kontrolünün etkinliği  $k_{\text{çoğalma}}/k_{\text{başlama}}$  oranı ile transesterleşme tepkimelerinin boyutuna bağlıdır. Bu transesterleşme tepkimeleri, hem moleküliçi hem de moleküllerarası olarak gerçekleşebilir [235].

Moleküliçi transesterleşme tepkimeleri, kopolilaktonların dizilimlerini değiştirir ve blok kopolimerlerin oluşumunu önler. Moleküllerarası transesterleşme tepkimeleri

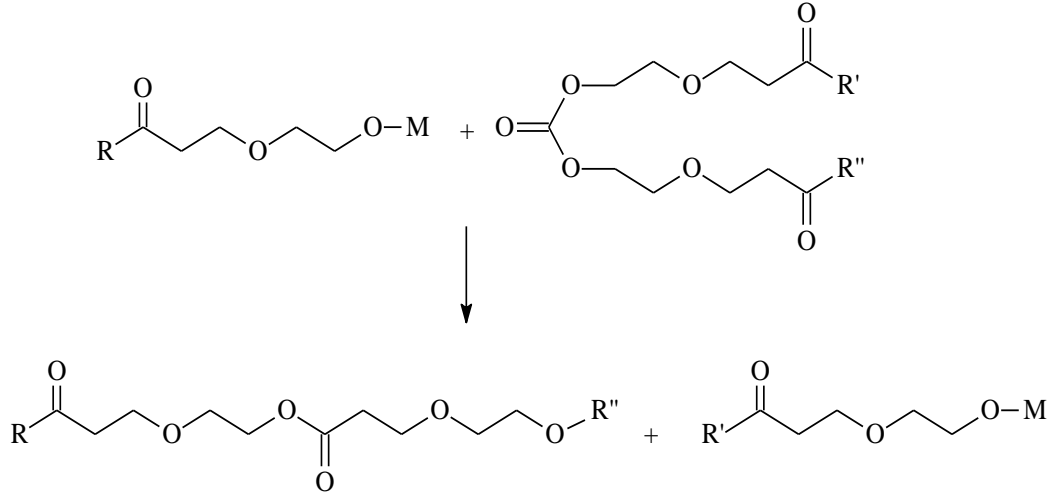
polimer zincirinin bozulmasına ve siklik oligomerlerin oluşumuna yol açar [236]. Her iki tür transesterleşme de molekül kütlesi dağılımını genişletir.

Bu transesterleşme tepkimelerini etkileyen parametreler sıcaklık, reaksiyon süresi, başlatıcının tipi ve derişimi ve laktonun veya laktidin doğasıdır. Örneğin kaprolakton ya da laktidin polimerizasyonu  $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{BuOH}$  ya da  $\text{Zn}(\text{Oct})_2/\text{BuOH}$  ile başlatılırsa, oluşan makromoleküllerdeki son gruplar polimerizasyon süresinin uzamasıyla birlikte tamamen esterleşmiş zincirlerle dönüşür [237]. Bazı katalizör/başlatıcılar yüksek sıcaklıklarda bozunur ve böylece halka açılması polimerizasyonu oranını etkiler ve yan reaksiyonları arttırır. Kricheldorf ve arkadaşları,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  100 °C'nin üzerinde ısıtıldığında oktanoik asit oluştuğunu gözlemişlerdir [207]. Serbest kalan asit, kalayoksanlar ve kalay hidroksitleri oluşturmak üzere  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile tepkimeye girebilecek su oluşumuna yol açan alkol esterifikasyonuna (aktif hidrojen birlikte başlatıcı) neden olabilir. Bu koşullar altında su ya da diğer hidroksil gruplar da tepkimeyi başlatabileceğinden molekül kütlesini ve yan reaksiyonları kontrol altında tutmak oldukça güçtür [185].

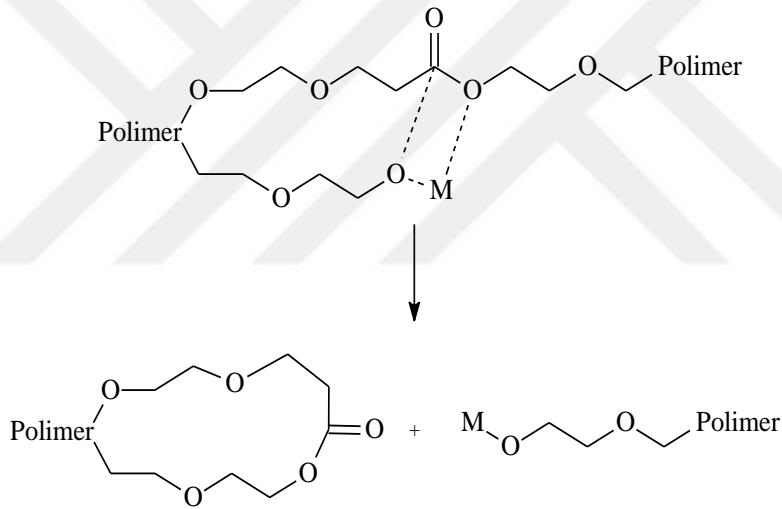
Transesterleşme tepkimeleri için farklı metal alkoksit başlatıcıların bağıl aktiflikleri metale bağılıdır ve alüminyum alkoksitlerde en düşük olduğu bulunmuştur. Metal alkoksitler için gözlenen aktiflik aşağıdaki gibidir [238]:



### Moleküllerarası Transesterleşme



### Moleküliçi Transesterleşme



Şekil 1.53. Moleküllerarası ve moleküliçi transesterleşme tepkime mekanizmaları

Önerilen mekanizmada görüldüğü gibi, her bir moleküliçi transesterleşme polimer zincirini rastgele parçalamaktadır. Bu şekilde, polimer zincirine yapılan bir saldırı, serbest bir artık polimer ve yeni rastgele, modifiye bir polimere neden olur [186].

#### 1.9.4. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), canlı sistemlerde biyomakromoleküllerin önemli bir sınıfı olan poliester ailesinin bir parçasıdır. Poliesterler ve polisakaritler ve proteinler gibi diğer biyomakromoleküller canlı hücrelerdeki enzimler tarafından sentezlenir. Biyopolimerlerin enzimle üretilmesi, bu doğal süreci kullanarak çevre dostu bir

teknik olduğu için son yıllarda zorlu bir trend oluşturmaktadır. Yıllık sentetik polimer üretimine kıyasla, doğal polimerler, petrol stoğundan elde edilenlerden dört ila beş büyüklükte üretilir [239–242].

PCL, 1930'lu yılların başında Carothers Group tarafından sentezlenmiştir.  $\epsilon$ -Kapolaktonun enzimler veya organometalik katalizörler ile halka açma polimerizasyonu ile sentezlenebilir. Hidrofobik, yarı kristal doğrusal alifatik poliesterdir. Kristalliği molekül kütlesi ile ters orantılıdır. PCL ile ilgili araştırmalar, düşük erime noktası (59–64 °C), iyi çözünürlük ve diğer polimerlerle karışabilme kapasitesi nedeniyle biyomedikal alan üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı zamanda iyi mekanik özelliklere, biyobozunurluğa ve biyouyumlu bir yapıya sahiptir. Camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) –60 °C civarındadır ve molekül kütlesi 3000–80000 g/mol aralığı içindedir. Düşük sıcaklıklarda kolay şekillendirilebilirliği ve iyi viskoelastik ve reolojik özellikleri PCL'in kolayca imal edilemesine olanak sağlar. Bu nedenle PCL, implantlar ve cihazlar gibi büyük ölçeklerde kolayca üretilebilir. Biyomedikal alanda kullanılan polimerler arasında bu özellikler PCL'yi avantajlı hale getirir [243].

#### **1.9.4.1. Poli( $\epsilon$ -kapolakton)un bozunması**

Hidroliz, poliglikolid, polilaktid, PCL ve kopolimerler için temel bozunma mekanizmasıdır. Bozunma, önce suyun daha çok amorf bölgelere difüzyonuyla, ardından da rastgele hidroliz, maddenin parçalanmasıyla devam eder, ve son olarak fagositoz, difüzyon ve metabolizmanın eşlik ettiği daha geniş bir hidroliz ile sonlanır. Hidroliz, belirli polimer implantının büyüklüğü ve hidrofiliği, polimerin kristalliği ve ortamın pH ve sıcaklığından etkilenir [244,245].

#### **1.9.4.2. Poli( $\epsilon$ -kapolakton)un uygulama alanları**

PCL, özellikle biyomedikal alan ve gıda endüstrisinde ambalaj malzemesi olarak geniş uygulama alanlarına sahiptir. Kolay imal edilebilme, biyobozunur ve biyouyumlu yapı gibi birçok avantaja sahiptir. Bozunma ürünleri toksik olmadığı ve FDA onayına sahip olduğu için PCL uygulamalarının araştırmaları ilaç dağıtım sistemleri, tıbbi cihazlar ve doku mühendisliği üzerine odaklanmaktadır [186,243].

PCL, uzun süreli biyolojik bozunma davranışına ek olarak birçok ilaca yüksek geçirgenliğe sahiptir. Dolayısıyla, ilaç dağıtım sistemlerinde kullanımı son yıllarda artmaktadır. PCL'nin poli(vinil klorür) ve bisfenol A polikarbonat gibi ticari polimerlerle blend oluşturabilmesi bozunma kinetiği bu özelliği sayesinde kontrol edilebildiğinden önemli bir özelliktir [243,187]. PCL ayrıca, diğer ilaçlara kıyasla olağandışı fizikokimyasal özelliklere sahip olan peptid veya protein ilaçları taşıdığı için de ilgi çekmektedir. İlaç taşıyıcı sistemlerin terapötik etkinliği arttırmak için PCL, mikroküreler veya nanosferler olarak hazırlanabilir [185].

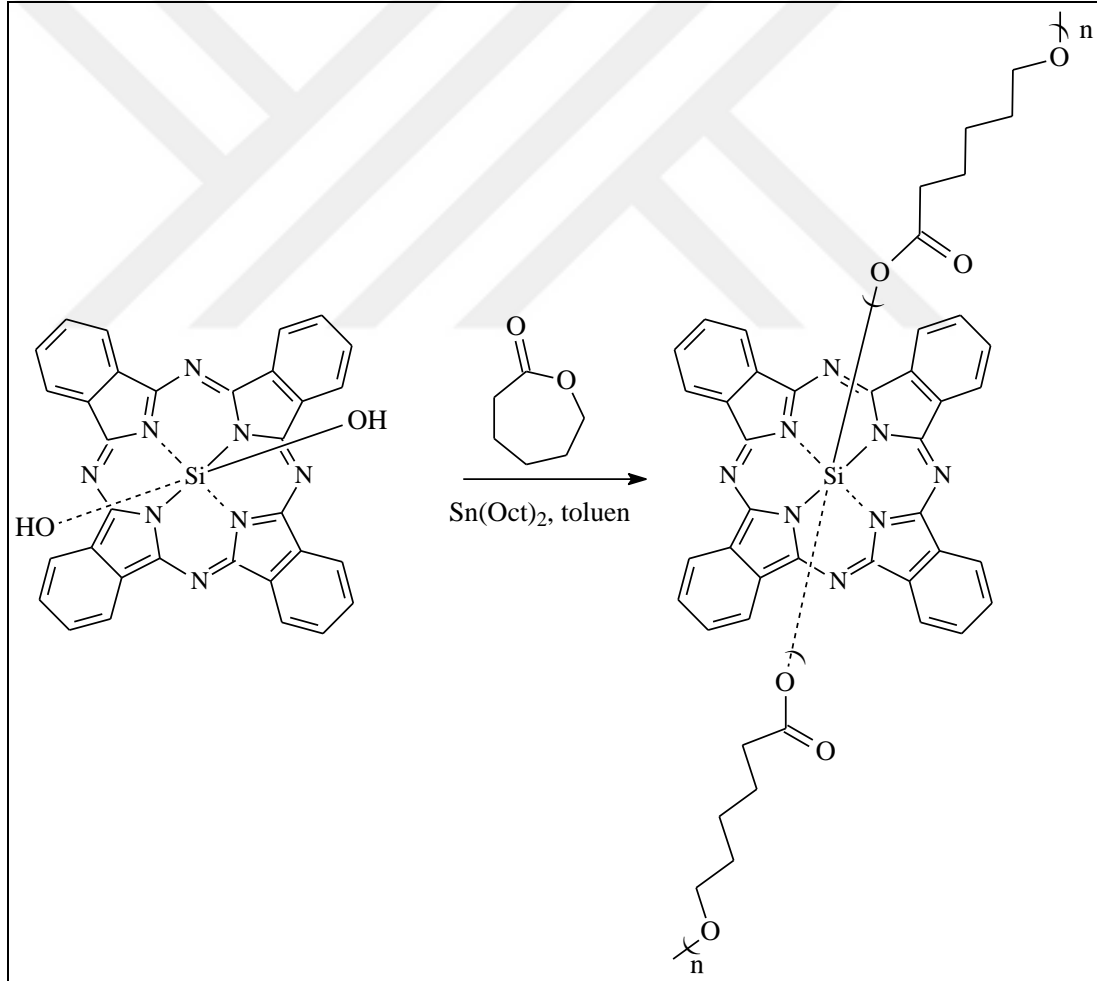
Tıbbi cihazlar için PCL uygulamaları dikiş, yara örtüsü, kontraseptif cihazlar, fiksaj cihazları ve diş hekimliği olarak gruplandırılabilir. Örneğin, PCL'nin glikolid ile bir blok kopolimeri, farklı polimerlerle elde edilen diğer dikişlere göre az gerginlik sertlik sağlar [243]. Diğer taraftan, PCL'nin doku mühendisliği uygulamaları biyomedikal endüstrisinin önemli bir diğer alanıdır. Örneğin, kemik onarımı PCL'nin doku mühendisliği uygulamaları için kullanım alanlarından biridir [246,70].

### **1.10. Önceki Çalışmalar**

Önceki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere ftalosiyaninler boyalar, mürekkepler ve tekstil boyaları, çeşitli redoks ve fotografik uygulamalar için katalizörler, yarıiletkenler ve fotovoltajik hücreler gibi çeşitli disiplinlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ftalosiyaninler, oksijen, klor, azot dioksit ve kolesterol gibi biyolojik moleküller için sensörler olarak da kullanılabilir [18–21]. Son zamanlarda, ftalosiyaninler, istenmeyen hücrelerin aşırı büyümesi ile karakterize edilen kanser ve diğer kanserli olmayan durumların tedavisi için fotodinamik tedavide büyük ilgi görmüştür [248,249]. Ftalosiyaninlerin en önemli uygulamalardan biri fotodinamik terapidir. Bununla birlikte, araştırılan çoğu ftalosiyanin, salımın kontrol edemediği moleküler türlerdir. Ftalosiyaninler uygun polimerik sistemlere dahil edildiğinde, salım belirli bir süre boyunca kontrol edilebilir. Polimerik ftalosiyaninler, fotodinamik terapide (PDT) uygulamalar için son derece umut vericidir [250]. Hidrofilik karaktere sahip polimerik sübstitüentler, makrosikliklerin biyolojik ortamdaki çözünürlüklerini arttırmakla birlikte, fotosensitizasyon için bir ön şart olan agregasyonunu da önlerler [251–253]. Polimerik birimlerin boyutunu kontrol ederek, fotoduyarlı hücrelerin biyolojik

dağılımı değiştirilebilir. Bu tür polimerik birimler içeren ftalosiyanın sistemleri, fotoduyarlılaştırıcıların hedefe teslim edilmesi ve salınımı ve kemoterapi ilaçları için kullanılabilir [254–256].

Bu tez çalışmasında periferal konumlarında dört ya da sekiz kollu yıldız şekilli biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran ftalosiyanın sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Yaptığımız literatür araştırmasına göre ftalosiyanın çekirdeğine halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle bağlı yıldız polimer sentezi ile ilgili Ng ve çalışma arkadaşlarının silikon(IV) ftalosiyanın dihidroksit bileşiğine PCL birimlerinin ROP yöntemiyle aksiyal olarak bağlandığı çalışma hariç herhangi bir çalışma bulunmamaktadır [257].

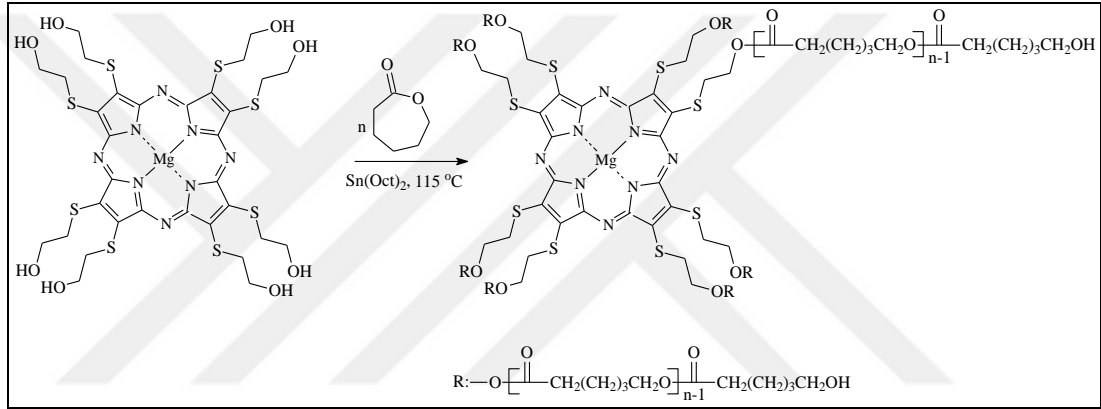


Şekil 1.54. Aksiyal konumlarında poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran silikon(IV) ftalosiyanın sentezi [257]

Ng ve çalışma arkadaşları biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) bulunduran bir seri ftalosiyanın sentezlemiş ve polimerlerin bazılarını mikrofaz dönüşüm yöntemi ile

nanoparçacıklara dönüştürülmüştür. Bu nanoparçacıkların bozunmasını ve ftalosiyanın salınımını, lazer ışığı saçılması ve floresans spektroskopisinin ile birlikte izlenmiştir. Bir ön in vitro çalışma ile bu polimerlerin HepG2 hücrelerine karşı yüksek bir fotodinamik aktivite sergilediğini göstermiştir. Sonuçlar, bu biyoyumlu polimer esaslı koloidal sistemin, PDT'de fotosensitörlerin salınımı ve hücre içerisinde verilmesi için potansiyel olarak yararlı olduğunu göstermektedir.

Bunun yanı sıra Yılmaz ve arkadaşları sekiz kollu yıldız şekilli biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran porfirazin bileşiklerini sentezlemiştir [258].



Şekil 1.55. Sekiz kollu yıldız şekilli biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran porfirazin bileşiklerinin sentezi

Yılmaz ve arkadaşlarının  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR analizleri ve floresans ölçümlerinden ortaya koydukları sonuçlara göre Mg ile kompleks yapmış porfirazin bileşiği ROP tekniği için uygun bir başlatıcıdır. Farklı  $[\text{M}]/[\text{I}]$  oranları kullanarak sentezledikleri maddelerin kristallenebilirliklerinin, kristallenme hızlarının ve çekirdek büyüklüklerinin polimerik birimlerin uzunluğuna bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

3-Merkapto-1-propanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kalay(II) 2- etilhekzanoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), hidroklorik asit (HCl), diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), metanol (MeOH), fosfor pentaoksit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 1-pentanol, dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), piridin, 2-dimetilaminoetanol (DMAE), petrol eteri, toluen, etilen glikol, etanol, aseton ve dietil eter gibi kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [259].  $\epsilon$ -Kapolakton kalsiyum hidrür üzerinden düşük vakum altında destillendi ve 4 Å moleküler elek ile birlikte bir desikatörde saklandı.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzları vakum etüvünde literatüre göre kurutulmuştur [260–263].  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vakum etüvünde kurutulduktan sonra kullanılmıştır [264–265].

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

#### 2.2.1. Döner buharlaştırıcı (Rotary evaporatör)

Heidolph marka Heidolph Lab.4000 model olup, çözücüyü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

#### 2.2.2. Vakumlu etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre ile istenen şartlar sağlandı. Elde edilen başlangıç maddeleri, ftalosiyanimler ve polimerleri kurutmak için kullanıldı.

#### 2.2.3. Isıtıcılı magnetik karıştırıcı

IKA RCT classic model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında istenilen sıcaklık ve karıştırmayı sağlamak amacıyla kullanıldı.



#### 2.2.4. NMR spektrometre

$^1\text{H}$  NMR spektrumları BRUKER DRX-500 AVANCE 500 MHz ve Varian Mercury Plus 300 MHz cihazı ile  $d_6$ -DMSO ve  $\text{CDCl}_3$  çözücülerini ve tetrametilsilan iç standardını kullanarak alındı.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumları BRUKER DRX-500 AVANCE 125 MHz ve Varian Mercury Plus 75 MHz cihazı ile  $d_6$ -DMSO ve  $\text{CDCl}_3$  çözücülerini ve tetrametilsilan iç standardını kullanarak alındı. Başlangıç maddeleri, ftalosiyanimler ve polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

#### 2.2.5. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC bir LC-20AD pompası, bir CTO-10AS kolon fırını ve bir RID-10A detektöründen oluşmakta olup 'PSS SDV 5 $\mu\text{L}$  1000 Å' ve 'PSS SDV 5 $\mu\text{L}$  50 Å' kolon kombinasyonu kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu için polistiren homopolimer standartları ile çalışılmış, taşıyıcı faz olarak kullanılan THF (HPLC grade) için akış hızı 1 mL/dak olarak seçilmiştir.

#### 2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen monomerik birimler ve polimerik birimler içeren ftalosiyanimlerin termal analizleri Perkin Elmer DSC 4000 marka diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak yapıldı. Polimer örnekleri azot atmosferinde 10 °C/dakika hız ile -60 °C'den 400 °C'ye ısıtılıp hızla soğutuldu.

#### 2.2.7. UV-Vis spektrofotometre

Sentezlenen ftalosiyanimler ve polimerlerin absorpsiyon spektrumlarının alınarak yapılarının aydınlatılmasında kullanıldı. UV-Vis spektrumları 1 cm ışık yollu quartz küvet kullanılarak T80+ UV/VIS Spectrometer spektrofotometre ile alındı.

#### 2.2.8. FT-IR spektrofotometre

Sentezlenen başlangıç maddeleri, ftalosiyanimler ve polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. FT-IR spektrumları Shimadzu FTIR-8201 PC spektrofotometresinde KBr tabletleri halinde alındı.

### **2.2.9. Kütle spektrofotometresi**

Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın kütle spektrumları Bruker Daltonics Microflex Maldi-TOF MS kütle spektrofotometre ve Bruker Daltonics Micro-TOF-ESI/MS kütle spektrofotometre cihazları ile alındı. Matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHBA matriksi) kullanıldı.

### **2.2.10. Floresans spektrofluorometre**

Sentezlenen yeni çinko(II) ftalosiyanın (6), çinko(II) ftalosiyanın (12) bileşiklerinin ve bunların polimerik birimler içeren ftalosiyanın emisyon spektrumlarının alınması ve yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanıldı. Uyarılma ve emisyon spektrumları 1 cm ışık yollu kuvvetler içerisinde oda sıcaklığında Varian Eclipse spektrofluorometre kullanılarak alındı.

### **2.2.11. Erime noktası tayini**

Sentezlenen başlangıç maddeleri, ftalosiyanın ve polimerlerin erime noktalarının belirlenmesi için Barnstead Electrothermal IA9100 elektrotermal erime noktası cihazı kullanıldı.

### **2.2.12. Elementel analiz**

Bileşiklerin elementel analizleri CHNS-932 LECO ve Elementar Vario MICRO Cube cihazı kullanılarak yapıldı.

### **2.2.13. İletkenlik ölçümleri**

Sentezlenen tüm bileşiklerin dielektrik ölçümleri AGILENT 4284A LCR metre kullanılarak 1 kHz–1 MHz frekans ve 300–400 K aralığında vakum altında ( $\sim 10^{-3}$  Torr) ve azot atmosferinde alındı.

## **2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi**

### **2.3.1. 4–Nitroftalonitril (1) sentezi [85]**

Tek boyunlu 500 mL’lik bir balona konulan 70 mL kuru dimetilformamide 0 °C’de 7,3 mL taze destillenmiş tiyoniklorür argon atmosferinde karıştırılarak yavaş yavaş

ilave edildi. Damlatma işlemi süresince sıcaklık 5 °C'nin altında tutuldu. Reaksiyon karışımı 10 dakika boyunca karıştırıldı ve 4-nitroftalamid (10 g, 0,048 mol) 10 dakikalık aralıklarla eşit kısımlar halinde sıcaklık 5 °C'nin altında tutularak ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 45 dakika daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra karışıma 200 mL buz ilave edildi ve buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Ürün süzülde sırasıyla 3'er kez 500 mL su ve 500 mL %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanarak 50 °C'de kurutuldu. E.n. 141 °C. Verim: 7,4 g (%90).

### **2.3.2. 4,5-Dikloroftalonitril (2) sentezi [75]**

Çift cidarlı kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutulularak yeni destillenmiş 70 mL tiyoniklorür ve 100 mL kuru DMF ilave edilerek argon gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda (20 g, 0,086 mol) 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid eşit kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 0-5 °C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında argon gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 1500 mL'lik bir erlene aktarılıp üzerine 700 g çok ince kırılmış buz ilave edilerek buzlar eriyinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Süzülüp bol su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. E.n. 182-184 °C. Verim: 12,3 g (%75).

## **2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi**

### **2.4.1. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) sentezi**

Oda sıcaklığında üç boyunlu 250 mL'lik bir balona (5,25 g, 30 mmol) 4-nitroftalonitril (1) alınarak 30 mL kuru DMSO içerisinde azot gazı atmosferinde çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra bu çözeltiliye (3,0 mL, 33,3 mmol) 3-merkapt-1-propanol karıştırılarak ilave edildi. Sistem iki kez degaz edildi. Yağ banyosunda 45 °C'ye ısıtılan karışıma (8,37 g, 60 mmol) kuru potasyum karbonat küçük kısımlar halinde 5 saatte ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir kez daha degaz edildi ve azot gazı atmosferinde 55 °C'ye çıkarılarak 48 saat daha karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra 600 mL buz-su karışımı üzerine döküldü. Buzlar eriyince kadar karıştırıldı ve süzülde. Elde edilen

açık sarı renkli madde toluen ile iki kez kristallendirildi. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 50 °C’de vakum altında kurutuldu. E.n. 72 °C. Verim 4,2 g (% 63). R<sub>f</sub>: 0,59 (7:2:1 Kloroform : petrol eteri : metanol). 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (**3**) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.1’de verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS

Hesaplanan (%): C: 60.53; H: 4.62; N: 12.83; S, 14.69.

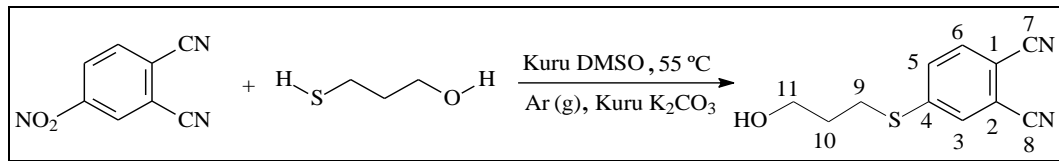
Bulunan (%): C: 60.56; H: 4.59; N: 12.87; S: 14.65.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3290 (–OH), 3099 (aromatik =CH), 2941–2881 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 2229 (–C≡N), 1581 (aromatik –C=C), 1070 (primer alkol, C–O), 668 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 8,02 (d, H, ArH), 7,97 (dd, H, ArH), 7,74 (d, H, ArH), 4,66 (t, H, –OH), 3,51 (q, 2H, –CH<sub>2</sub>OH), 3,15 (t, 2H, –SCH<sub>2</sub>), 1,74 (p, 2H, –CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 147,60 (C4), 134,43 (C3), 131,14 (C5), 130,94 (C6), 116,85 (C2), 116,35 (C8), 115,72 (C7), 110,29 (C1), 59,69 (C11), 31,80 (C9), 27,93 (C10).

MS (ESI-MS): m/z: 241,0441 [M + Na]<sup>+</sup>.



Şekil 2.1. (3) no’lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.2. 1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) sentezi

Üç boyunlu 250 mL’lik bir balona (0,525 g, 2,66 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (2) alınarak 10 mL kuru DMF içerisinde oda sıcaklığında çözüldü ve (0,7 mL, 7,68 mmol) 3-merkapt-1-propanol argon atmosferinde karıştırılarak bu çözeltiye ilave edildi. Sistem iki kez degaz edildi. Yağ banyosunda 55 °C’ye ısıtılan karışıma (2,04 g, 19,2 mmol) kuru sodyum karbonat 30 dakika aralıkla 6 eşit kısım halinde ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir kez daha degaz edildi ve argon atmosferinde 5 gün süre ile karıştırıldı. Oluşan karışım oda

sıcaklığına getirildikten sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan yarı katı kısma diklorometan ilave edildikten sonra süzüldü ve soğuk diklorometan ile yıkandı. Elde edilen ham ürün minimum miktarda metanolde 55 °C'de çözüldü. Çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığına getirildikten sonra buzdolabında bekletildi. Oluşan sarı renkli mikrokristaller süzüldü ve 50 °C'de vakumda kurutuldu. E.n. 162 °C. Verim 0,42 g (% 54). R<sub>f</sub>: 0,72 (7:2:1 Kloroform : petrol eteri : metanol). 1,2-bis(3-hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.2.'de verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Hesaplanan (%): C: 54.52; H: 5.23; N: 9.08; S: 20.79.

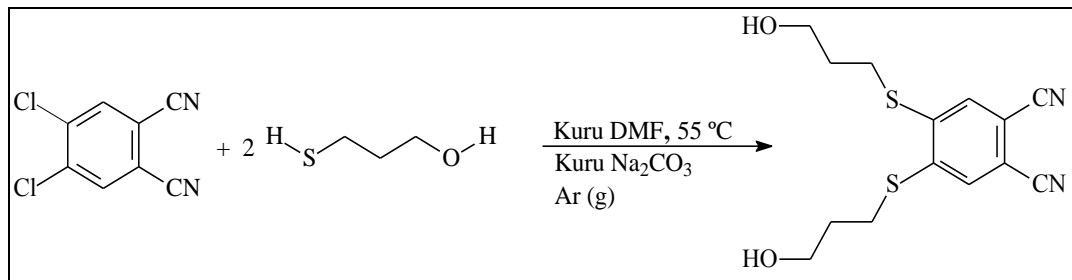
Bulunan (%): C: 53.49; H: 5.08; N: 8.91; S: 20.87.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3454 (–OH), 3078 (aromatik =CH), 2939–2893 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 2227 (–C≡N), 1564 (aromatik –C=C), 686 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 7,87 (s, 2H, ArH), 4,68 (t, 2H, –OH), 3,49 (q, 4H, –OCH<sub>2</sub>), 3,19 (t, 4H, –SCH<sub>2</sub>), 1,75 (p, 4H, –CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 143,67 (ArCS), 128,83 (ArCH), 116,90 (C≡N), 110,78 (ArC), 59,69 (–CH<sub>2</sub>OH), 31,67 (–SCH<sub>2</sub>), 28,77 (–SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

MS (ESI-MS): m/z: 367,11 [M+2H<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup>.



Şekil 2.2. (4) no'lu bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.4.3. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) kullanılarak hazırlanan monomerik birimler içeren ftalosiyanınların sentezi

#### 2.4.3.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanın (5) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,218 g, 1,00 mmol) 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3), 4 mL 1-pentanol ve 0.15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU koyuldu ve sistem birkaç kez degaz edildi. Sıcaklık önce 90 °C'ye yavaş yavaş çıkartıldı ve sistem yeniden degaz edildi. Daha sonra sıcaklık 160 °C'ye çıkarılarak reaksiyon argon atmosferinde 3 gün devam ettirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı 100 mL buz-su karışımı içerisine döküldü ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli madde süzüldü. Ham ürün sırasıyla kloroform petrol eteri ve etil asetat ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (9:1, v/v) çözücü sistemiyle elue edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan petrol yeşili madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. > 310 °C. Verim 115 mg (% 53). 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanın (5) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 2.3.'te verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Hesaplanan (%): C: 60.39; H: 4.84; N: 12.80; S: 14.65.

Bulunan (%): C: 60.31; H: 4.89; N: 12.76; S: 14.67.

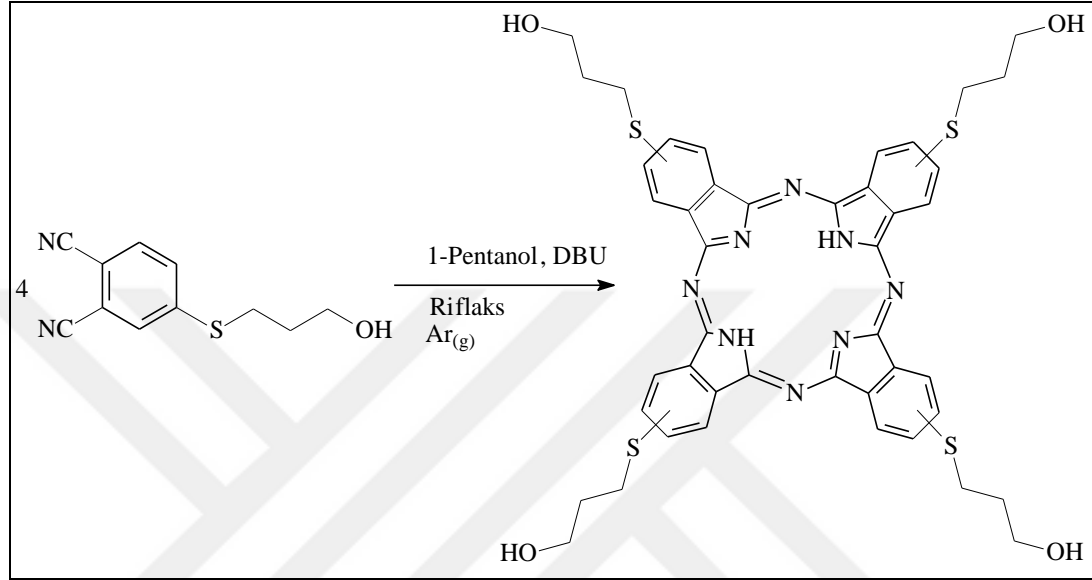
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3400 (–OH), 3290 (–N–H), 3067 (aromatik =CH), 2927–2869 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1637 (–C=N), 1598 (aromatik –C=C), 1016 (–N–H pirrol halkası titreşim), 669 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 7,52–6,76 (br, 12H, ArH), 4,79 (s, 4H, –OH), 3,68 (br, 8H, –CH<sub>2</sub>OH), 2,98 (br, 8H, –SCH<sub>2</sub>), 1,88 (br, 8H, –CH<sub>2</sub>), –8,68 (br, 2H, –NH).

UV-VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \varepsilon)\text{nm}$ ,

(Piridin,  $1 \times 10^{-5}$  M): 712 (4,45), 688 (4,47), 653 (4,15), 624 (4,05), 346 (4,46), 298 (4,54).

MS (MALDI-TOF), : m/z: 876,553 [M + 2]<sup>+</sup>.



Şekil 2.3. (5) no'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,218 g, 1,00 mmol) 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3), (0,187 g, 1,00 mmol) susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ve 4,0 mL 1-pentanol koyuldu ve sistem 2 kez degaz edilerek argon atmosferinde sıcaklık önce  $90^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldı ve 0,15 mL DBU ilave edildi. Sıcaklık  $160^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılır ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu ve 20 mL 1:1 metanol/su karışımı ilave edildi. Oluşan oldukça koyu yeşil renkli madde süzüldü, birkaç kez sırasıyla su ve dietil eter ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (9:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan yeşil madde vakum altında  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında  $55^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. E.n.  $335^\circ\text{C}$ . Verim 195 mg (%83). 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.4.'te verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Zn

Hesaplanan (%): C: 56,31; H: 4,30; N: 11,94; S: 13,66; Zn: 6,97.

Bulunan (%): C: 56,34; H: 4,33; N: 11,92; S: 13,64; Zn: 6,95.

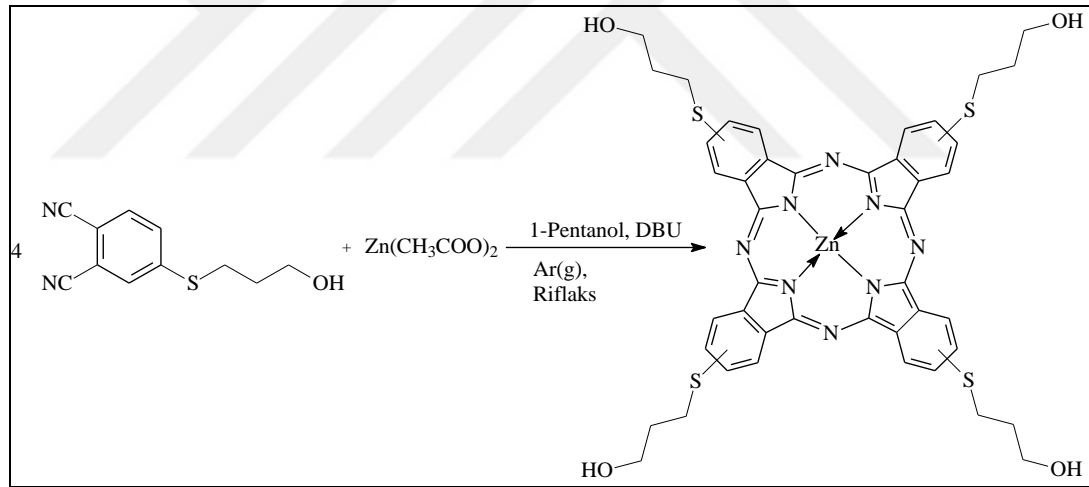
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3402 (–OH), 3061 (aromatik =CH), 2952–2846 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1656 (–C=N), 1598 (aromatik –C=C), 682 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 9,28 (br, 4H, ArH), 8,10 (br, 4H, ArH), 7,48 (br, 4H, ArH), 4,87 (br, 4H, OH), 3,74 (br, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3,13 (br, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2,07 (br, 8H, CH<sub>2</sub>).

UV–VIS, λ<sub>maks</sub>(log ε)nm

(DMF, 2×10<sup>-5</sup> M): 689 (4,72), 657 (3,99), 621 (4,01), 364 (4,31), 293 (4,22).

MS (MALDI-TOF), m/z: 939,266 [M + 3]<sup>+</sup>.



Şekil 2.4. (6) no'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato nikel(II) (7) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,218 g, 1,00 mmol) 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3), (0,130 g, 1,00 mmol) susuz NiCl<sub>2</sub> ve 3 mL 2-dimetilaminoetanol koyuldu. Sistem argon atmosferinde 2 kez degaz edilerek sıcaklık önce 90 °C'ye çıkarıldı ve 0,15 mL DBU (0,16 g, 1,0 mmol) ilave edildi. Sıcaklık 170 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geri kalan koyu yeşil yarı katı ürüne 20 mL



etanol/su (2:1) karışımı ilave edilerek yarım saat karıştırıldı ve süzöldü. Elde edilen ürün su, etanol ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (9:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan petrol yeşili madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C’de kurutuldu. E.n. 312 °C. Verim 187 mg (%80). 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato nikel(II) (7) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.5.’te verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Ni

Hesaplanan (%): C: 56,72; H: 4,33; N: 12,03; S: 13,76; Ni: 6,30.

Bulunan (%): C: 56,69; H: 4,35; N: 12,07; S: 13,78; Ni: 6,32.

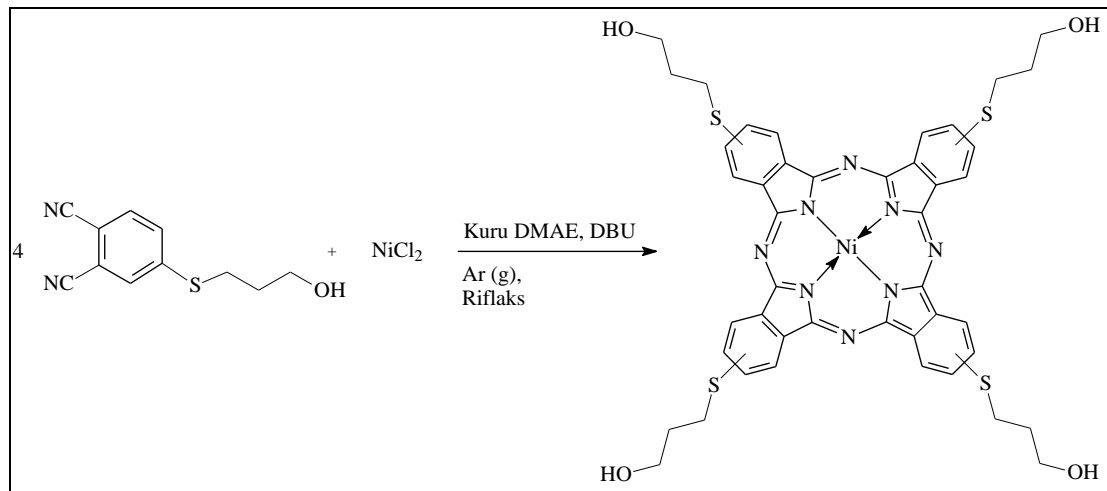
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3394 (–OH), 3070 (aromatik =CH), 2929–2868 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1664 (–C=N), 1600 (aromatik –C=C), 682 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 7,68 (m, 12H, ArH), 4,75 (br, s, 4H, OH), 3,71 (br, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3,01 (br, 8H, SCH<sub>2</sub>), 1,98 (br, 8H, CH<sub>2</sub>).

UV–VIS, λ<sub>maks</sub>(log ε)nm,

(DMF, 1×10<sup>-5</sup> M): 694 (4,48), 638 (4,01), 361 (4,26), 292 (4,19)

MS (MALDI-TOF):,m/z: 991,675 [M + Na + K]<sup>+</sup>.



Şekil 2.5. (7) no’lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.3.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato bakır(II) (8) sentezi

Bir Schlenk (0,218 g, 1,00 mmol) 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3), (0,135 g, 1,00 mmol) susuz CuCl<sub>2</sub> ve 4,0 mL 2-dimetilaminoetanol koyuldu ve sistem 2 kez degaz edilerek argon atmosferinde sıcaklık 90 °C'ye çıkarıldıktan sonra 0.15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU ilave edildi ve yeniden degaz edildi. Sıcaklık daha sonra 160 °C'ye çıkarılarak reaksiyon üç gün devam ettirildi. Reaksiyon süresinin ardından çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geri kalan koyu yeşil yarı katı ürüne 20 mL etanol/su (1:1) karışımı ilave edilerek bir saat karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen katı kısım su, etanol, aseton ve dietil eter ile yıkandıktan sonra silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (9:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan parlak yeşil madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C'de kuruması sağlandı. E.n. >325 °C. Verim 190 mg (%81). 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato bakır(II) (8) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.6.'da verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Cu

Hesaplanan (%): C: 56,42; H: 4,30; N: 11,96; S: 13,69; Cu: 6,78.

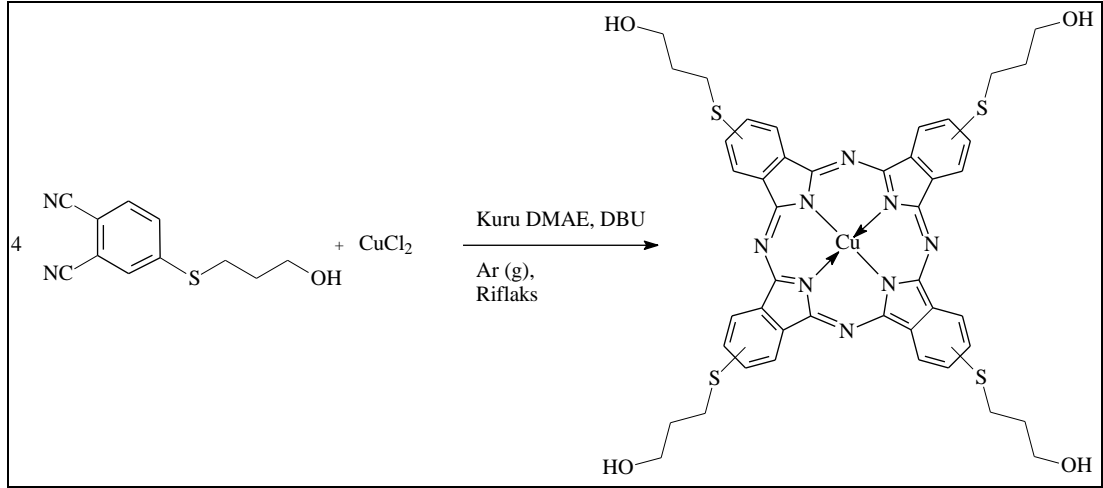
Bulunan (%): C: 56,40; H: 4,33; N: 11,98; S: 13,65; Cu: 6,81.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3409 (–OH), 3061 (aromatik =CH), 2925–2872 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1624 (–C=N), 1600 (aromatik –C=C), 682 (–C–S).

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}$ (log  $\epsilon$ )nm,

(DMF, 1×10<sup>-5</sup> M): 691 (4,99), 658 (4,37), 622 (4,37), 349 (4,62), 296 (4,62).

MS (MALDI-TOF), m/z: 937,05 [M + 2]<sup>+</sup>.



Şekil 2.6. (8) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.3.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyano kobalt(II) (9) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,218 g, 1,00 mmol) 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) ile (0,130 g, 1,0 mmol) susuz  $\text{CoCl}_2$  ve 4 mL etilen glikol koyuldu. Reaksiyon karışımı 2 kez degaz edildikten sonra azot gazı atmosferinde 195 °C'de 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu, 3 mL etil alkol ilave edilerek yarım saat karıştırıldıktan sonra 50 mL buz/su karışımı içerisine boşaltıldı ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli madde süzüldü, kalan katı kısım aseton ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (9:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan koyu yeşil madde vakum altında  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. 305 °C. Verim 181 mg (% 78). 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyano kobalt(II) (9) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 2.7.'de verilmiştir.

Elementel Analiz:  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Co}$

Hesaplanan (%): C: 56,70; H: 4,33; N: 12,02; S: 13,76; Co: 6,32.

Bulunan (%): C: 56,74; H:4,31; N: 12,06; S: 13,79; Co: 6,35.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  / $\text{cm}^{-1}$ : 3409 (–OH), 3054 (aromatik =CH), 2920–2852 (alifatik – $\text{CH}_2$ ), 1621 (–C=N), 1600 (aromatik –C=C), 681 (–C–S).

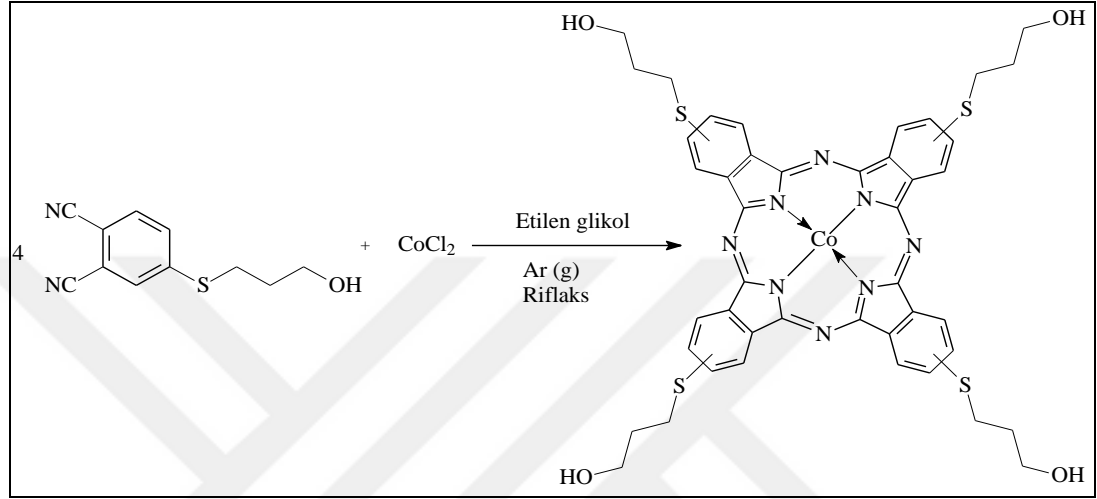
UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$ ,

(DMF,  $1 \times 10^{-5}$  M):

682 (4,70), 615 (4,24), 296 (4,55), 271 (4,49).

MS (MALDI-TOF), m/z:

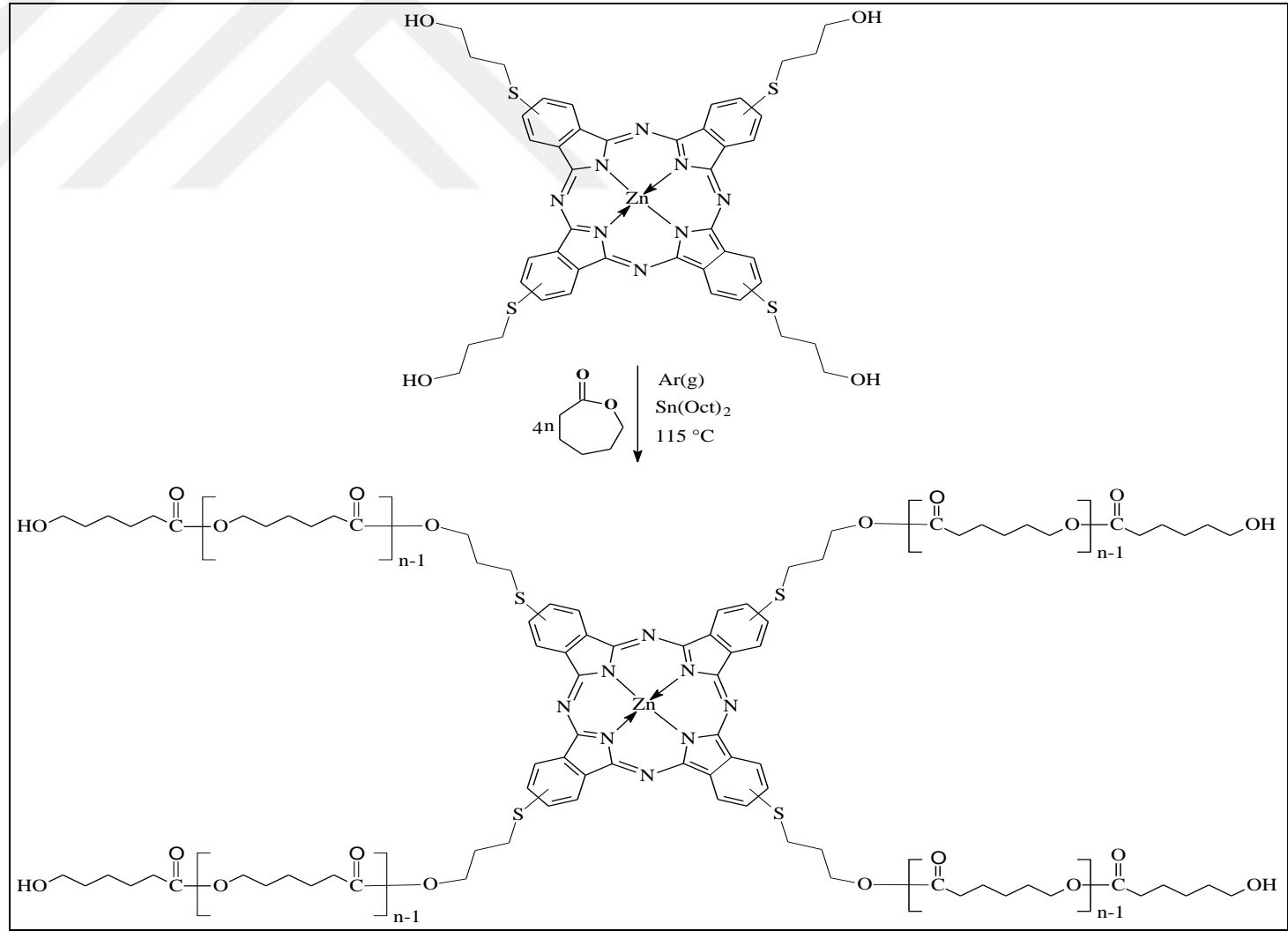
934,112  $[M + 3]^+$ .



Şekil 2.7. (9) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin sentezi

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) bileşiğinin başlatıcı madde olarak kullanıldığı  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılması polimerizasyonu  $[M]/[I] = 30, 60$  ve  $90$  olmak üzere üç farklı monomer/başlatıcı oranlarında  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizörü varlığında yürütülmüştür. Polimerizasyon reaksiyonlarının tamamı argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. (6) Bileşiği kullanılarak sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin elde edilmiş reaksiyonları Şekil 2.8.'de verilmiştir.



Şekil 2.8. 4SPCL1 (10), 4SPCL2 (11) ve 4SPCL3 (12) bileşiklerinin elde edilmiş reaksiyonu

**2.4.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) kullanılarak [M]/[I] = 30 oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL1) (10) sentezi**

Bir Schlenk tüpüne başlatıcı olarak 0,038 g (0,04 mmol) (6) bileşiği ve katalizör olarak  $4,08 \times 10^{-4}$  mL (0,511 mg,  $1,2 \times 10^{-3}$  mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub> koyularak argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 0,128 mL (0,137 g, 1,2 mmol)  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika daha karıştırıldı ve Schlenk tüpü önceden 115 °C'ye ayarlanan yağ banyosuna daldırılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Zamanla viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat reaksiyon süresinin sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak amacıyla 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk metanol ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi iki kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n. 45 °C. Dönüşüm: 130 mg (% 67).  $M_n(\text{GPC}) = 2843,56$  g/mol H.I. = 1,30  $M_n(\text{NMR}) = 2959,93$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3436 (–OH), 2945–2806 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1726 (–C=O), 1587 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C gerilme, kristal fazı), 1242 (asimetrik –C–O–C gerilme), 1190 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,57 (s, 4H, ArH), 7,41 (s, 4H, ArH), 6,92 (s, 4H, ArH), 4,27 (t, 8H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,06 (t, 8H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–O–), 3,65 (t 8H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–OH), 3,13 (t, 8H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,31 (t, 8H, –O=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–), 1,63 (m, 24H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 8H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–)

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$ ,

(DMF,  $2 \times 10^{-5}$  M): 688 (4,62), 621 (4,01), 364 (4,39), 293 (4,42).

**2.4.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) kullanılarak  $[M]/[I] = 60$  oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL2) (11) sentezi**

Bir Schlenk tüpü içerisine başlatıcı olarak 0,038 g (0,04 mmol) (6) bileşiği ve  $8,16 \times 10^{-4}$  mL (1,02 mg,  $2,4 \times 10^{-3}$  mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub> koyuldu ve 0,25 mL (0,274 g, 2,4 mmol)  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika argon atmosferinde karıştırıldı. Schlenk tüpü önceden 115 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve şiddetle karıştırılarak reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon süresince viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat reaksiyon süresinin sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde oluştu. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak için 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk MeOH ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n. 52 °C. Dönüşüm: 230 mg (%70).  $M_n(\text{GPC}) = 3026,07$  g/mol, H.I.= 1,71,  $M_n(\text{NMR}) = 3319,43$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3442 (–OH), 2945–2866 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1724 (–C=O), 1595 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C gerilme, kristal fazı), 1242 (asimetrik –C–O–C gerilme), 1188 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,58 (s, 4H, ArH), 7,34 (s, 4H, ArH), 6,92 (s, 4H, ArH), 4,30 (t, 8H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,06 (t, 8H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 3,65 (t, 8H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH), 3,13 (t, 8H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,31 (t, 8H, –O=C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1,63 (m, 24H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 8H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–)

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$ ,

(DMF,  $2 \times 10^{-5}$  M): 688 (4,33), 620 (3,64), 362 (3,92), 293 (3,64).

**2.4.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (6) kullanılarak [M]/[I] = 90 oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (4SPCL3) (12) sentezi**

Bir Schlenk tüpü içerisine başlatıcı olarak 0,038 g (0,04 mmol) (6) bileşiği ve katalitik miktarda  $1,22 \times 10^{-3}$  mL (1,53 mg,  $3,60 \times 10^{-3}$  mmol)  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  koyuldu. Reaksiyon ortamına 0,375 mL (0,41 g, 3,60 mmol)  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika karıştırıldıktan sonra Schlenk tüpü önceden  $115^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon süresince viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat reaksiyon süresinin sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak için 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk MeOH ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n.  $61^\circ\text{C}$ . Dönüşüm: 350 mg (%76).  $M_{n(\text{GPC})} = 3549,82$  g/mol, H.I. = 1,78,  $M_{n(\text{NMR})} = 4029,38$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  / $\text{cm}^{-1}$ : 3438 (–OH), 2945–2866 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1724 (–C=O), 1600 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C gerilme, kristal fazı), 1242 (asimetrik –C–O–C gerilme), 1188 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,58 (s, 4H, ArH), 7,34 (s, 4H, ArH), 6,92 (s, 4H, ArH), 4,30 (t, 8H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,06 (t, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 3,65 (t, 8H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH), 3,13 (t, 8H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,31 (t, 8H, –O=C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1,63 (m, 24H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 8H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–).

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$ ,

(DMF,  $2 \times 10^{-5}$  M): 688 (4,27), 622 (3,59), 361 (4,02), 293 (3,98).



#### 2.4.5. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) kullanılarak hazırlanan ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi

##### 2.4.5.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanın (13) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,150 g, 0,48 mmol) 1,2-bis(hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4), 4 mL 1-pentanol, 0,15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU koyuldu ve sistem birkaç kez degaz edilerek sıcaklık yavaş yavaş 90 °C'ye çıkarıldı. Daha sonra sıcaklık 160 °C'ye çıkarılarak reaksiyon argon atmosferinde 3 gün devam ettirildi. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı 120 mL buz/su karışımı içerisine boşaltıldı ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli madde süzüldü ve kalan katı kısım sırasıyla birkaç kez kloroform, petrol eteri ve aseton ile yıkandı. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (10:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan petrol yeşil madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. >340 °C. Verim 53 mg (%71). 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)-ftalosiyanın (13) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 2.9.'da verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>

Hesaplanan (%): C: 54,43; H: 5,38; N: 9,07; S: 20,76.

Bulunan (%): C: 54,01; H: 5,17; N: 9,51; S: 20,98.

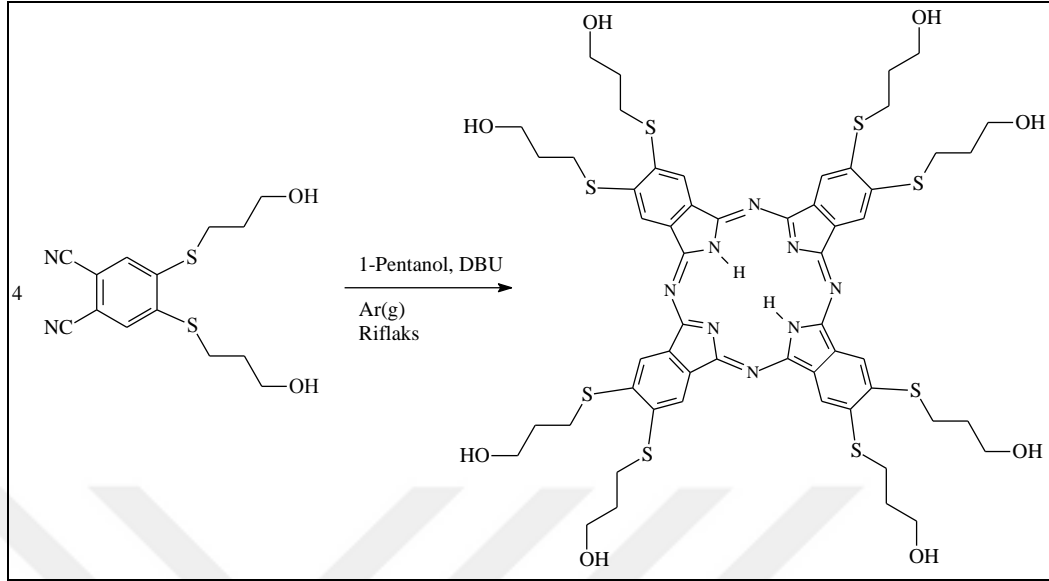
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3371 (–OH), 3290 (–N–H), 3073 (aromatik =CH), 2923–2854 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1618 (–C=N), 1560 (aromatik –C=C), 1058 (–N–H), 666 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 8,02 (s, br, 8H, ArH), 4,92 (t, br, 8H, OH), 3,83 (q,br, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3,54 (t, 16H, SCH<sub>2</sub>), 2,12 (p, br, 16H, –CH<sub>2</sub>), –3,97 (br, 2H, N–H).

UV–VIS, λ<sub>maks</sub>(log ε)nm

(piridin, 2×10<sup>-5</sup> M): 733 (4,77), 706 (4,76), 671 (4,40), 638 (4,28), 362 (4,66), 331 (4,72).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1234,80 [M+1]<sup>+</sup>.



Şekil 2.9. (13) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.5.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksi propilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,200 g, 0,64 mmol) 1,2-bis(hidroksi propilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4), (0,119 g, 0,64 mmol) susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve 4,0 mL 1-pentanol koyuldu ve sistem 2 kez degaz edilerek argon atmosferinde sıcaklık önce 90 °C'ye çıkarıldı ve 0,15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU ilave edildi. Sıcaklık 160 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon ortamı 50 mL buz/su karışımı içerisine boşaltıldı ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan madde süzüldü, sırasıyla su, dietil eter ve aseton ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (10:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan yeşil madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. 335 °C. Verim 93 mg (%88). 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksi propilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 2.10.'da verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>Zn

Hesaplanan (%): C: 51,78; H: 4,97; N: 8,63; S: 19,74; Zn: 5,03.

Bulunan (%):  
5,25.

C: 51,57; H: 4,79; N: 8,57; S: 19,49; Zn:

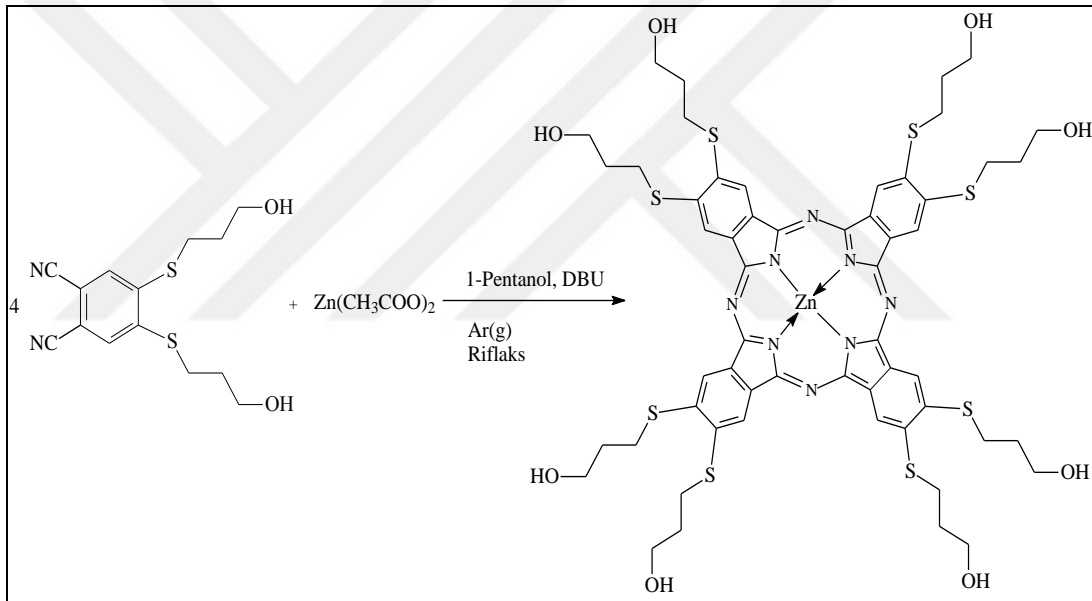
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3315 (–OH), 3066 (aromatik =CH), 2925–2867 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1647 (–C=N), 1591 (aromatik –C=C), 698 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 8,29 (s,br, 8H, ArH), 4,96 (t, br, 8H, OH), 3,82 (q, br,16H, OCH<sub>2</sub>), 3,53 (t, br, 16H, SCH<sub>2</sub>), 2,16 (p, br, 16H, –CH<sub>2</sub>).

UV–VIS, λ<sub>maks</sub>(log ε)nm,

(DMF, 1×10<sup>-5</sup> M): 705 (4,82), 669 (4,16), 633 (4,16), 372 (4,51), 283 (4,51).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1299,84 [M+3]<sup>+</sup>.



Şekil 2.10. (14) no'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.5.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkpto)ftalosiyaninato nikel(II) (15) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,200 g, 0,64 mmol) 1,2-bis(hidroksipropilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen (4), (0,130 g, 1,00 mmol) susuz NiCl<sub>2</sub> ve 3 mL 2-dimetilaminoetanol (DMAE) koyuldu. Sistem 2 kez degaz edilerek argon atmosferinde sıcaklık önce 90 °C'ye çıkarıldıktan sonra 0,15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU ilave edildi. Sıcaklık 170 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından çözücü vakumda kuruluğa kadar

buharlaştırıldı. Geri kalan koyu yeşil yarı katı ürüne 20 mL etanol/su (2:1) karışımı ilave edilerek yarım saat karıştırıldı ve süzildükten sonra sırasıyla birkaç kez su, etanol ve aseton ile yıkandı. Elde edilen ham madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (10:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan petrol yeşil madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C’de kurutuldu. E.n. 305 °C. Verim 84 mg (%80). 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato nikel(II) (**15**) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2. 11’da verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>Ni

Hesaplanan (%): C: 52,05; H: 4,99; N: 8,67; S: 19,85; Ni 4,54.

Bulunan (%): C: 51,95; H: 4,78; N: 8,58; S: 19,56; Ni: 4,76.

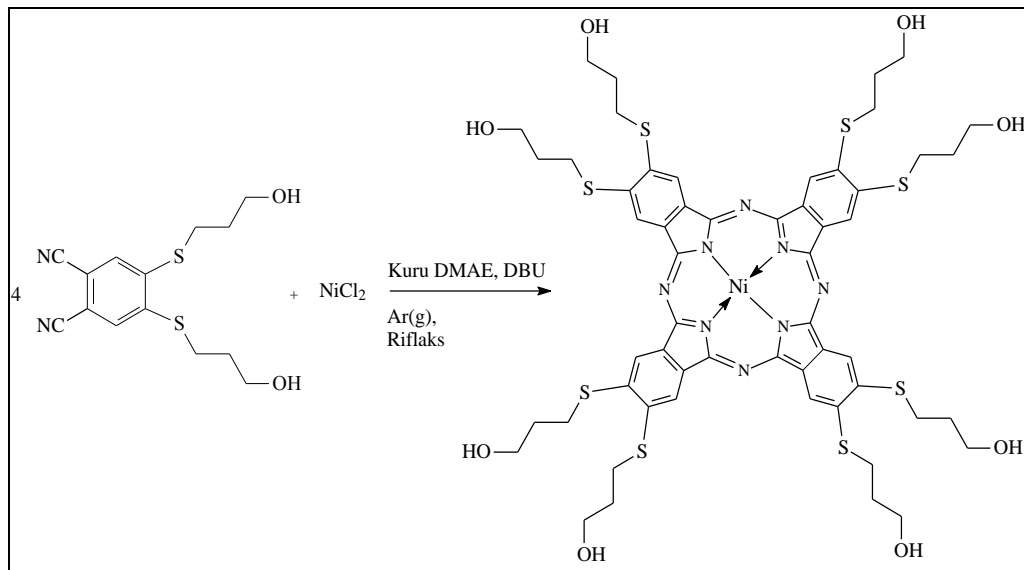
IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3382 (–OH), 3064 (aromatik =CH), 2925–2854 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1618 (–C=N), 1597 (–C=C), 662 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), (δ:ppm): 8,07 (s,br, 8H,ArH), 4,72 (t, br, 8H, OH), 3,85 (q, br, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3,53 (t, br, 16H, SCH<sub>2</sub>), 1,80 (p, br, 16H, –CH<sub>2</sub>).

UV–VIS, λ<sub>maks</sub>(log ε)nm,

(DMF, 2×10<sup>-5</sup> M): 705 (4,98), 670 (4,30), 633 (4,31), 383 (4,66), 311 (4,54).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1292,6 [M+2]<sup>+</sup>.



Şekil 2.11. (15) no’lu bileşiğın elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.5.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato bakır (II) (16) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,150 g, 0,48 mmol) 1,2-bis(hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4), (0,064 g, 0,48 mmol) susuz CuCl<sub>2</sub> ve 4,0 mL 1-pentanol koyuldu ve sistem 2 kez degaz edilerek argon atmosferinde sıcaklık yavaş yavaş 90 °C'ye çıkarıldıktan sonra 0,15 mL (0,16 g, 1,0 mmol) DBU ilave edildi. Sıcaklık 160 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutulurak 50 mL buz-su karışımı içerisine boşaltıldı ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan madde süzülde, sırasıyla birkaç kez su, dietil eter ve aseton ile yıkandı. Elde edilen ham madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (10:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan parlak yeşil madde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. > 335 °C. Verim 58 mg (%76). 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato bakır(II) (16) bileşiminin elde edilış reaksiyonu Şekil 2.12.'de verilmiştir.

Elementel Analiz: C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>Cu

Hesaplanan (%): C: 51,85; H: 4,97; S: 19,77; N: 8,64; Cu 4,90.

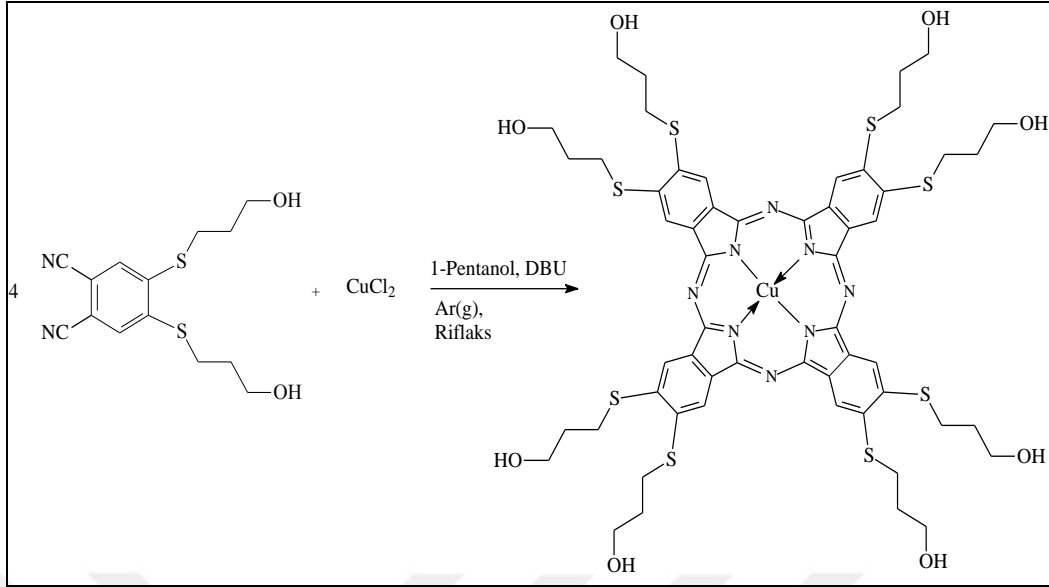
Bulunan (%): C: 51,56; H: 4,73; S: 19,98; N: 8,85; Cu: 4,68.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3326 (–OH), 3064 (aromatik =CH), 2972–2854 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1620 (–C=N), 1595 (aromatik –C=C), 696 (–C–S).

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}$ (log  $\epsilon$ )nm,

(DMF, 1×10<sup>-5</sup> M): 707 (4,58), 634 (4,18), 362 (4,73), 285 (4,99).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1297,75 [M+2]<sup>+</sup>.



Şekil 2.12. (16) no'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.5.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato kobalt (II) (17) sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0,150 g, 0,48 mmol) 1,2-bis(hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) ile (0,062 g, 0,48 mmol) susuz  $\text{CoCl}_2$ , 4 mL etilen glikol koyuldu. Sistem 2 kez degaz edildi. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 195 °C'de 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu ve 50 mL buz/su karışımı içerisine boşaltılarak buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli madde süzüldü, kalan kısım aseton ve dietil eter ile yıkandı. Elde edilen ham madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan THF/MeOH (10:1, v/v) çözücü sistemiyle elüe edildi. Birleştirilen fraksiyonlardan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan koyu yeşil madde vakum altında  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında 55 °C'de kurutuldu. E.n. > 378 °C. Verim 60 mg (%76). 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato kobalt(II) (17) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 2. 13.'te verilmektedir.

Elementel Analiz:  $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8\text{Co}$

Hesaplanan (%): C: 52,04; H: 4,99; N: 8,67; S: 19,84; Co: 4,56.

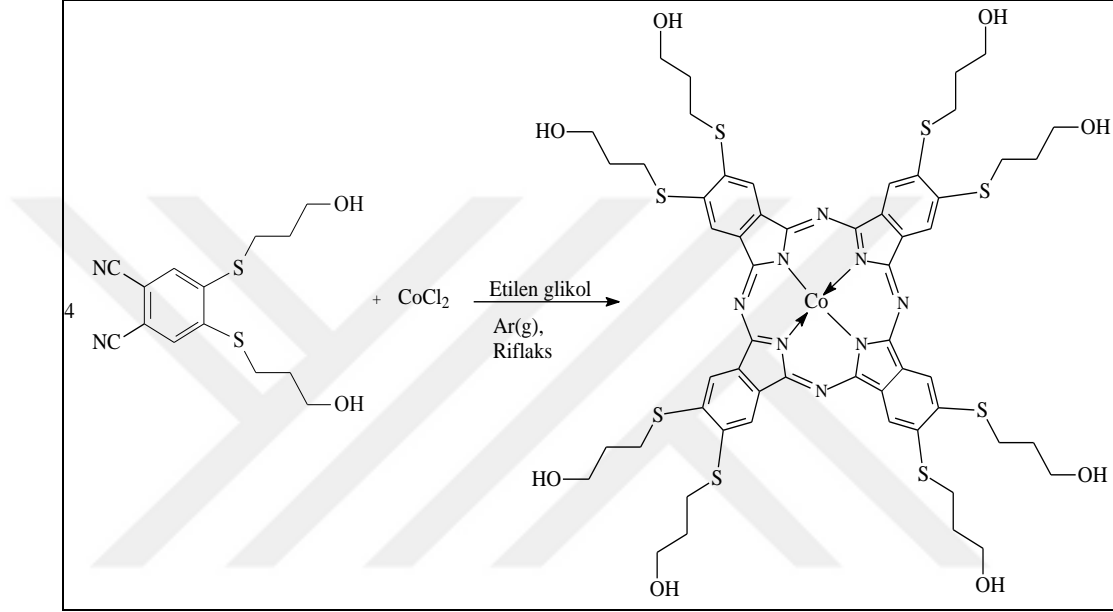
Bulunan (%): C: 52,25; H: 4,63; N: 8,24; S: 19,59; Co: 4,85.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3353 (–OH), 3073 (aromatik =CH), 2925–2856 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1620 (aromatik –C=C), 672 (–C–S).

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}$ (log  $\epsilon$ )nm,

(DMF,  $1 \times 10^{-5}$  M): 698 (4,43), 628 (4,13), 313 (4,90), 286 (5,09).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1292,67 [M+1]<sup>+</sup>.



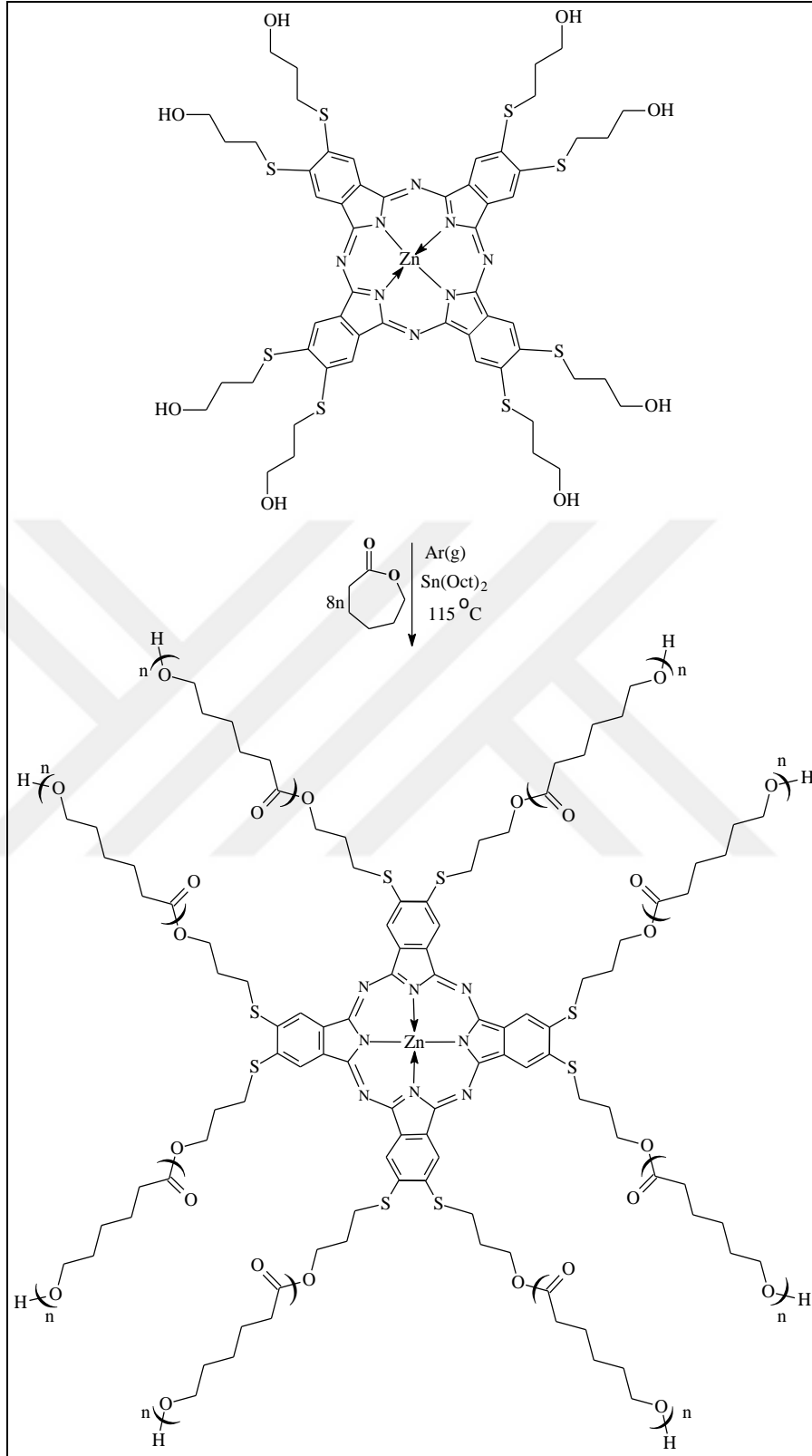
Şekil 2.13. (17) no'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.6. 2,3,9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin sentezi**

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) bileşiğinin başlatıcı madde olarak kullanıldığı  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılması polimerizasyonu  $[M]/[I] = 30, 60$  ve  $90$  olmak üzere üç farklı monomer/başlatıcı oranlarında  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizörü varlığında yürütülmüştür. Polimerizasyon reaksiyonlarının tamamı argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. (14) bileşiği kullanılarak sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) bileşiklerinin elde edilmiş reaksiyonları Şekil 2.14.'te verilmiştir.







Şekil 2.14. 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) bileşiklerinin elde edilmiş reaksiyonu.

**2.4.6.1. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyani-  
nato çinko(II) (14) kullanılarak [M]/[I] = 30 oranında halka açılması  
polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL1) (18)  
sentezi**

Bir Schlenk tüpü içerisine başlatıcı olarak 0,052 g (0,04 mmol) (14) bileşiği ve  $4,08 \times 10^{-4}$  mL (0,511 mg,  $1,2 \times 10^{-3}$  mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub> koyuldu ve 0,128 mL (0,137g, 1,2 mmol)  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika karıştırıldıktan sonra önceden 115 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon süresince viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat süre sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak için 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk MeOH ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n. 48 °C. Dönüşüm: 126 mg (%56).  $M_n(\text{GPC})=3084,97$  g/mol, H.I.= 1,45,  $M_n(\text{NMR})=4248,41$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3444 (–OH), 2943–2866 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1728 (–C=O), 1593 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C gerilme, kristal fazı), 1242 (asimetrik –C–O–C gerilme), 1190 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,63 (s, 8H, ArH), 4,22 (t, 16H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,06 (t, 16H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 3,65 (t, 16H –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH), 3,15 (t, 16H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,31 (t, 16H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–), 1,63 48H, (m, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 16H, –OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–)

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$ nm,

(DMF,  $1 \times 10^{-5}$  M): 705 (4,75), 633 (4,08), 364 (4,39), 288 (4,35).

**2.4.6.2. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyani-  
nato çinko(II) (14) kullanılarak [M]/[I] = 60 oranında halka açılması  
polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL2) (19)  
sentezi**

Bir Schlenk tüpü içerisine başlatıcı olarak 0,052 g (0,04 mmol) (14) bileşiği ve  $8,16 \times 10^{-4}$  mL (1,02 mg,  $2,4 \times 10^{-3}$  mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub> koyuldu ve 0,25 mL (0,274 g, 2,4 mmol) g  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika karıştırıldıktan sonra Schlenk tüpü önceden 115 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon süresince viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat süre sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak için 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk MeOH ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n. 50 °C. Dönüşüm: 240 mg (% 71).  $M_n(\text{GPC}) = 5541,80$  g/mol, H.I. = 1,68,  $M_n(\text{NMR}) = 7645,21$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 3438 (–OH), 2945–2866 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1726 (–C=O), 1595 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C gerilme), 1244 (asimetrik –C–O–C gerilme, kristal fazı), 1190 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,80 (s, 8H, ArH), 4,44 (t, 16H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,05 (t, 16H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 3,64 (t 16H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH), 3,14 (t, 16H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,30 (t, 16H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–), 1,63 (m, 48H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 16H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–)

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$ nm,

(DMF,  $1 \times 10^{-5}$  M): 704 (4,57), 632 (3,86), 3.80 (4,21), 282 (4,04).

#### 2.4.6.3. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyani- nato çinko(II) (14) kullanılarak $[M]/[I] = 90$ oranında halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (8SPCL3) (20) sentezi

Bir Schlenk tüpü içerisine başlatıcı olarak 0,052 g (0,04 mmol) (14) bileşiği ve katalitik oranda  $1,22 \times 10^{-3}$  mL (1,53 mg,  $3,60 \times 10^{-3}$  mmol)  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  koyuldu ve 0,375 mL (0,41 g, 3,60 mmol)  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ilave edilerek yaklaşık on dakika karıştırıldıktan sonra Schlenk tüpü önceden 115 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon süresince viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 Saat süre sonunda parlak yeşil renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere aktarıldı ve reaksiyona girmeden kalan monomer ve katalizörü uzaklaştırmak için 2 mL diklorometan ile çözülerek on kat soğuk MeOH ile çöktürüldü. Bu saflaştırma işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra yeşil renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. E.n. 52 °C. Dönüşüm: 365 mg (%77).  $M_n(\text{GPC}) = 8066,61$  g/mol, H.I. = 1,73,  $M_n(\text{NMR}) = 9334,49$  g/mol.

IR (KBr Tablet),  $\bar{\nu}$  / $\text{cm}^{-1}$ : 3446 (–OH), 2945–2866 (alifatik –CH<sub>2</sub>), 1726 (–C=O), 1595 (aromatik –C=C), 1294 (–C–O ve –C–C, gerilme, kristal fazı), 1242 (asimetrik –C–O–C gerilme), 1188 (simetrik –C–O–C gerilme), 732 (–C–S).

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO), ( $\delta$ :ppm): 7,63 (s, 8H, ArH), 4,25 (t, 16H, –S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 4,06 (t, 16H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 3,65 (t 16H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–OH), 3,15 (t, 16H, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 2,31 (t, 16H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–), 1,63 (m, 48H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–, Ar–S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), 1,38 (m, 16H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–)

UV–VIS,  $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$ ,

(DMF,  $1 \times 10^{-5}$  M): 703 (4,37), 632 (3,79), 3.68 (4,11), 285 (4,17).

#### 2.4.7. $\epsilon$ -Kaprolakton polimerizasyonunda % dönüşüm oranlarının hesaplanması

$\epsilon$ -Kaprolakton polimerizasyonunda % dönüşüm oranları aşağıda verilen bağıntıya göre hesaplandı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{ürün}} - m_{\text{ZnPc}}}{m_{\varepsilon\text{-CL}}} \times 100$$

$m_{\text{ZnPc}}$ ; Polimerlerin sentezinde başlatıcı olarak kullanılan çinko ftalosiyenin (6) veya (14) kütlesi (g)

$m_{\varepsilon\text{-CL}}$ ;  $\varepsilon$ -Kapolakton kütlesi (g)

#### 2.4.8. Yıldız polimerlerin teorik Sayıca ortalama molekül kütlelerinin hesaplanması ( $M_{n,\text{teorik}}$ )

Elde edilen yıldız polimerlerin teorik molekül kütleleri aşağıda verilen bağıntıya göre hesaplandı.

$$M_{n,\text{teorik}} = \frac{[M]}{[I]} \times M_{\text{monomer}} \times \text{Dönüşüm}(\%) + M_{\text{başlatıcı}}$$

$$M_{\text{monomer}} = 114.14 \text{ g/mol}$$

$$10, 11 \text{ ve } 12 \text{ yıldız polimerleri için } M_{\text{başlatıcı}} = 938,47 \text{ g/mol}$$

$$18, 19 \text{ ve } 20 \text{ yıldız polimerleri için } M_{\text{başlatıcı}} = 1299,03 \text{ g/mol}$$

#### 2.4.9. Yıldız polimerlerin GPC sayıca ortalama molekül kütlelerinin hesaplanması ( $M_{n,\text{GPC}}$ )

GPC yönteminde doğrusal polistiren standartları kullanılmaktadır. Yıldız polimerler aynı molekül kütlesine sahip doğrusal polistirenlerden daha düşük hidrodinamik hacme sahiptir. Bu nedenle GPC yıldız polimerlerin molekül kütlesini belirlemek için uygun bir yöntem olmadığından [266] bir düzeltme faktörü kullanılmalıdır. Sentezlenen poli( $\varepsilon$ -kapolakton) polimerlerin GPC sayıca ortalama molekül kütleleri aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı [267].

$$M_{n,\text{PCL}} = 0,259 \times M_{n,\text{GPC}}^{1,073}$$

#### 2.4.10. Yıldız polimerlerin NMR sayıca molekül kütlelerinin belirlenmesi ( $M_{n,NMR}$ )

Yıldız polimerlerin  $M_{n,NMR}$  değerleri NMR spektrumlarında 3,65 ppm civarındaki primer hidroksi metilen son grupları sinyallerinin ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 4,06 ppm civarındaki polimer ana zincirindeki metilen grupları ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ ) sinyallerine integral oranından yararlanılarak aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı.

$$M_{n,NMR} = \frac{I_{(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-)}}{I_{(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})}} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{başlatıcı}}$$

I:  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki ilgili integral alanı

$$M_{\text{monomer}} = 114,14 \text{ g/mol}$$

$$10, 11 \text{ ve } 12 \text{ no'lu yıldız polimerler için } M_{\text{başlatıcı}} = 938,47 \text{ g/mol}$$

$$18, 19 \text{ ve } 20 \text{ no'lu yıldız polimerler için } M_{\text{başlatıcı}} = 1299,03 \text{ g/mol}$$

#### 2.4.11. Polimerlerin viskozitelerinin ve viskozite ortalama molekül kütlelerinin ( $M_{n,v}$ ) belirlenmesi

Elde edilen polimerlerin viskozitelerini belirlemek amacıyla kuru polimerlerin kütle/hacimce (g/dL) çözeltileri DMF içerisinde hazırlandı. Ubbelohde viskozimetresi kullanarak önce DMF'in viskozimetreki akış hızı  $30 \pm 0.1$  °C'de ölçüldü. Ardından çözelti halindeki polimerlerin viskozimetreden akış hızları yine  $30 \pm 0.1$  °C'de ölçüldü. Akış süreleri kronometre kullanarak yapıldı. Her bir çözelti için ölçümler 3 kez tekrarlandı ve bu sürelerin ortalamaları alındı. Polimer örnekleri için  $\eta_{sp}$  değerleri hesaplandı.  $\eta_{sp} / C$  Değerleri C'ye karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğru ekstrapole edildi ve intrinstik viskozite  $[\eta]$  değerleri elde edildi. Bulunan  $[\eta]$  değerleri kullanılarak ilgili  $M_v$  değerleri aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplandı [268,269]:

$$[\eta] \text{ (dL/g)} = 1,94 \times 10^{-4} M_v^{0,73}$$

#### 2.4.12. Sentezlenen maddelerin iletkenlik değerlerinin hesaplanması

Sentezlenen monomerik ftalosiyanimler ve polimerik birimler içeren ftalosiyanimlerin AC iletkenlik değerlerini hesaplamak üzere, her numunenin kapasitans ve dielektrik kayıp faktörü 100 Hz–1MHz arasında farklı frekanslarda ve 300–400 K arasında farklı sıcaklıklarda verilen eşitliklere göre bir LCR metre kullanılarak Ag/H<sub>2</sub>Pc ya da MPc/Ag sandviçleri halinde vakum ve hava atmosferinde ölçüldü.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

$$\sigma_{AC} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta$$

burada  $C$  örneğin kapasitansı,  $\epsilon_0$  atmosferin dielektrik sabiti,  $A$  örneğin yüzey alanı,  $d$  örneğin kalınlığı,  $\epsilon_r$  örneğin dielektrik sabiti,  $f$  frekans ve  $\tan \delta$  dielektrik kaybı ifade etmektedir.

### 3. SONUÇLAR TARTIŞMALAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 18 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılırken FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC, DSC, TGA, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin FT-IR spektrumları KBr tabletleri kullanılarak alınmıştır. Ayrıca elementel analizleri yapılan başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın bileşiklerin yapıları MALDI-TOF ve ESI-MS tekniğine göre alınan kütle spektrumlarıyla, polimerik maddelerin yapıları ise GPC tekniği ile desteklenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, ve d<sub>6</sub>-DMSO çözücüleri kullanılmıştır. Elde edilen ftalosiyanın ve polimer bileşiklerin UV-Vis spektrumları piridin ve DMF içerisinde alınarak spektrumdan belirlenen  $\lambda_{\text{maks}}$  değerleri ile bu değerlere karşı gelen log $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin uyarılma ve emisyon spektrumları oda sıcaklığında THF içerisinde alınmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın ve polimer bileşikleri Ag/MPc/Ag sandviçleri haline getirildikten sonra 100 Hz-1MHz arasında farklı frekanslarda ve 300-400 K arasında farklı sıcaklıklarda vakum ve hava atmosferlerinde iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Ftalosiyanın ve polimer bileşiklerinin DSC ölçümleri ham materyaller üzerinde 10 °C/dakika tarama hızında -60 °C ile 400 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Monomerik çinko(II)ftalosiyanın ve polimerik birimler içeren çinko(II)ftalosiyanın bileşiklerinin TGA analizleri 10 °C/dakika ısıtma hızında 25-800 °C arasında gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde sentezlenen yeni bileşiklerin yapı aydınlatılmasında kullanılan yöntemlerden edilen sonuçlar tablo ve şekiller halinde verilerek tartışılmıştır.



### 3.1. 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar kısmında sentezi verilen 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3), 3-merkapt-1-propanol bileşiğindeki -SH fonksiyonel gruplarının 4-nitroftalonitril ile baz katalizörlü nükleofilik aromatik nitro yerdeğiştirmesi [85,270-273] yoluyla kuru DMSO içerisinde susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında sentezlenmiştir. Tiyolatların nükleofilliği alkoksitlerden daha güçlü olduğu için alkilsülfanil- ve arilsülfanil-ftalonitrillerin aromatik süstitüsyon yoluyla elde edilmesi benzer alkiloksi- ve ariloksi-ftalonitrillere göre daha kolaydır [274,275]. Ürün toluen ile kristallendirme işlemlerinin ardından % 63 verimle (E.n. 72 °C) elde edilmiştir. (3) Bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

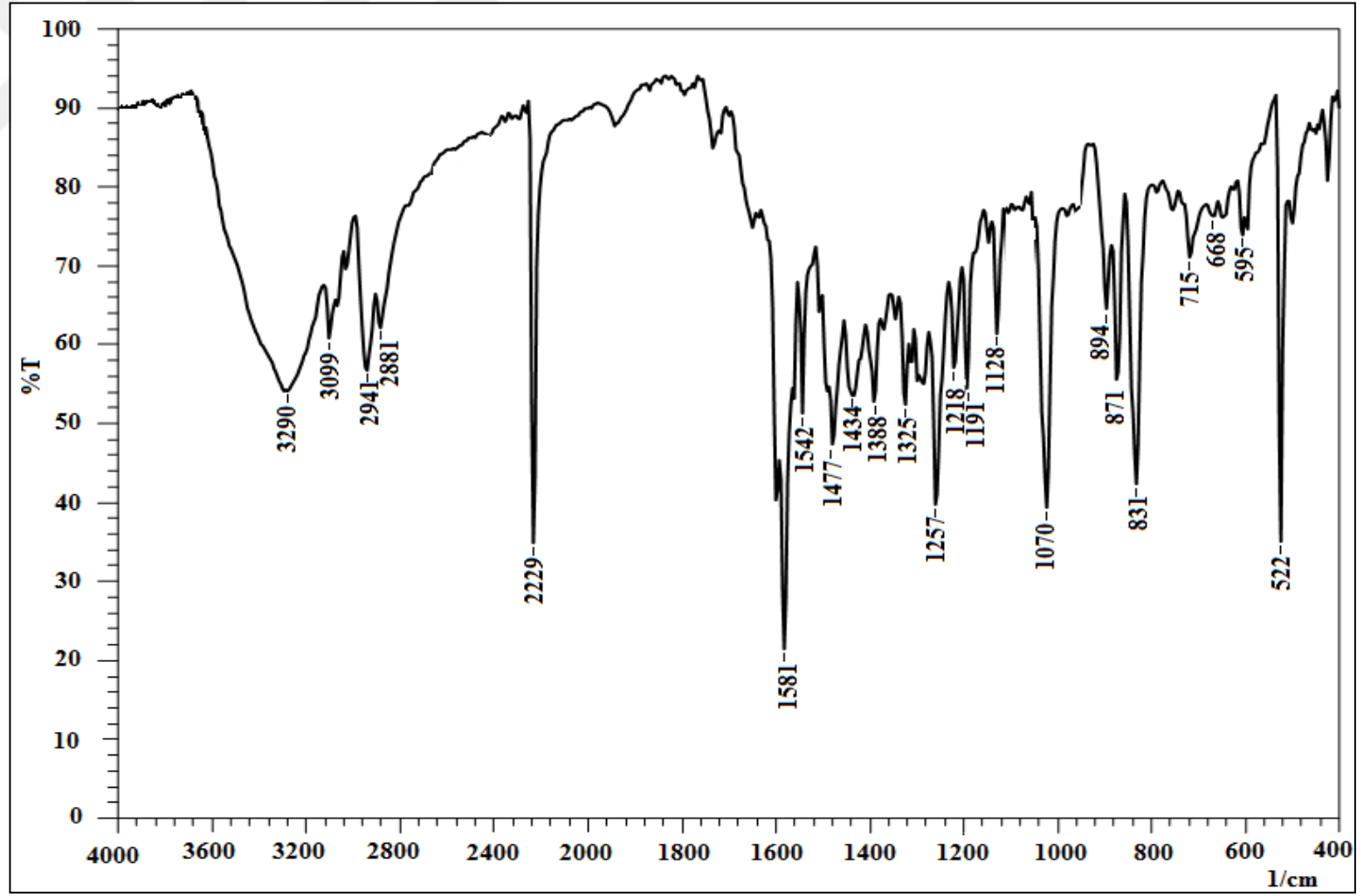
Sentezlenen (3) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3-merkapt-1-propanol başlangıç bileşiğinin S-H gerilme titreşimine ait 2560 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması ve spektrumda C≡N, primer alkol C-O ve -C-S titreşimlerine ait piklerin sırasıyla 2229 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup> ile 668 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkması (3) bileşiğinin oluşumuna atfedilebilir (Şekil 3.1.).

(3) Bileşiğinin DMSO-*d*<sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait piklerin δ = 8,02 (d, 1H, ArH), 7,97 (dd, 1H, ArH) ve 7,74 (d, 1H, ArH) ppm'lerde ve alifatik protonlara ait piklerin δ = 3,51 (q, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3,15 (t, 2H, -SCH<sub>2</sub>), 1,74 (p, 2H, -CH<sub>2</sub>) ppm'lerde ortaya çıkması hedeflenen bileşiğin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca δ = 4.66 ppm'de triplet olarak gözlenen O-H protonuna ait sinyalin D<sub>2</sub>O ilavesiyle döteryumla yer değiştirmesi sonucu kaybolması da önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.2.).

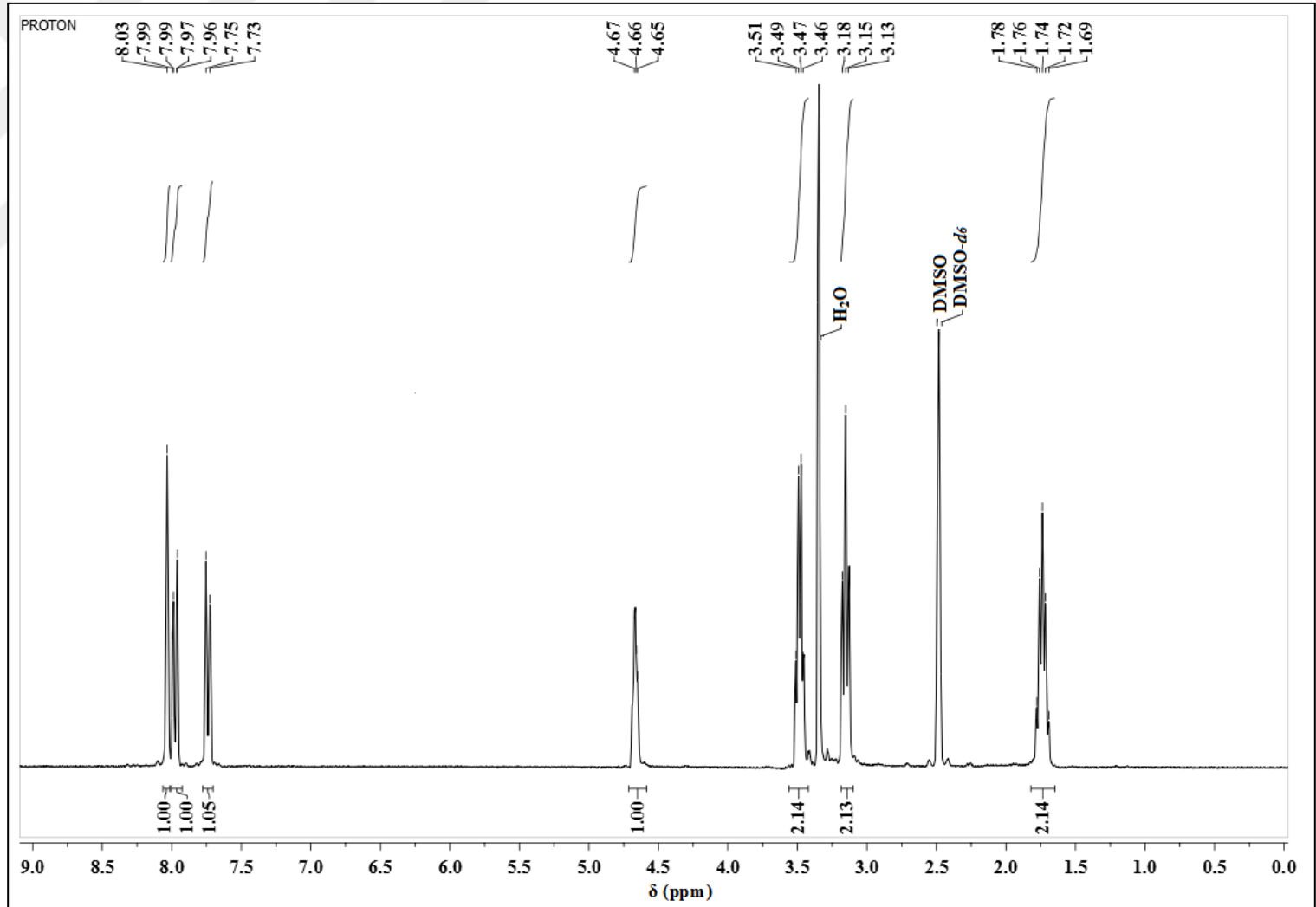
Hedeflenen (3) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda yapıya ait daha detaylı bilgi edilmiştir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda primer alkol karbonuna (C<sub>11</sub>) ait kimyasal kayma 59,69 ppm'de, C<sub>10</sub> karbonuna ait kimyasal kayma 27,93 ppm'de ve C<sub>9</sub> karbonuna ait kimyasal kayma 31,80 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler sırasıyla C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> ve C<sub>6</sub> için δ = 110,29, 116,85, 134,43, 147,60, 131,14 ve 130,94 ppm olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca δ = 116,35 ve 115,72 ppm deki

$C\equiv N$  karbonlarına ait kimyasal kaymalar önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.3.). Sentezlenen (3) bileşiğinin kütle (ESI-MS) spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z= 241,0441 [M+Na]^+$  olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.4.). Ayrıca bu pike ilave olarak  $m/z= 224,1689$ 'da  $[M+1+Na-H_2O]^+$  fragmanına ait pik gözlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

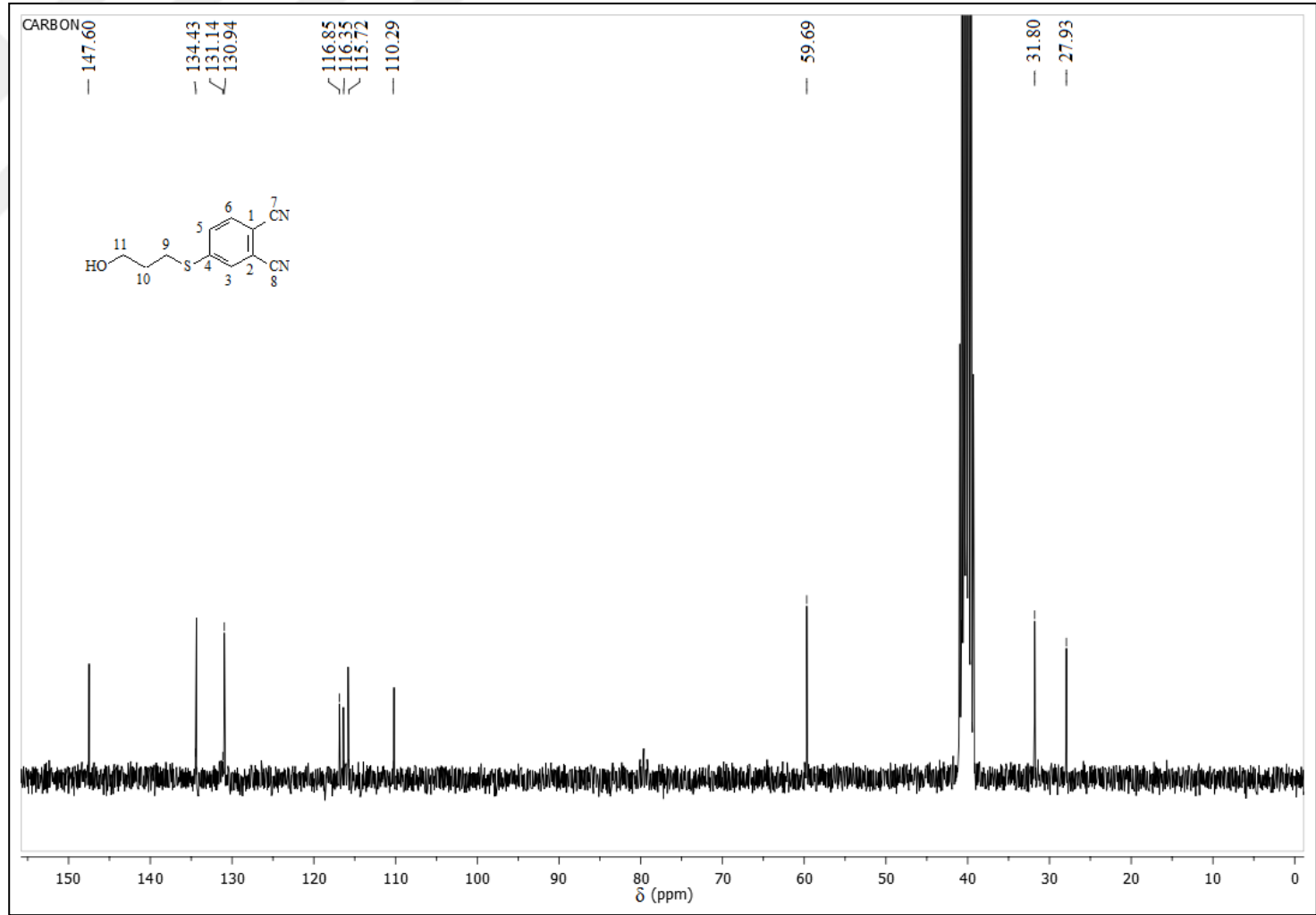




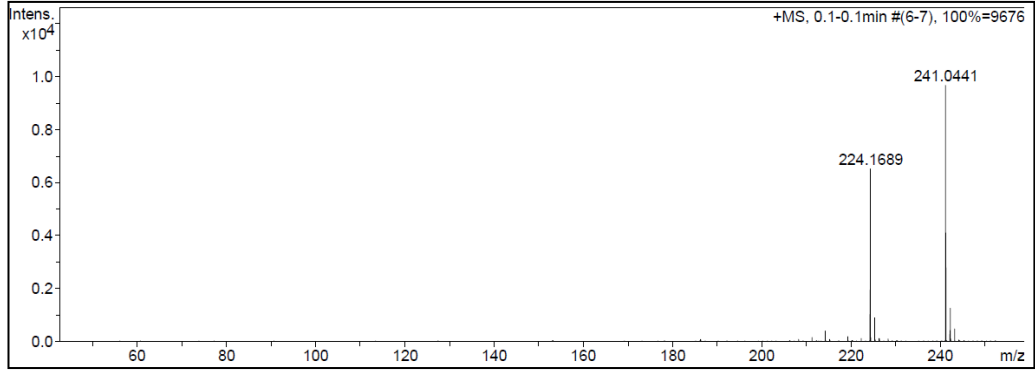
Şekil 3.1. 4-(3-hidroksipropilmerkapto)ftalonitril (3) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. 4-(3-hidroksipropilmerkapto)ftalonitril (3) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.3. 4-(3-hidroksipropilmerkapto)ftalonitril (3) bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.4. 4-(3-hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu

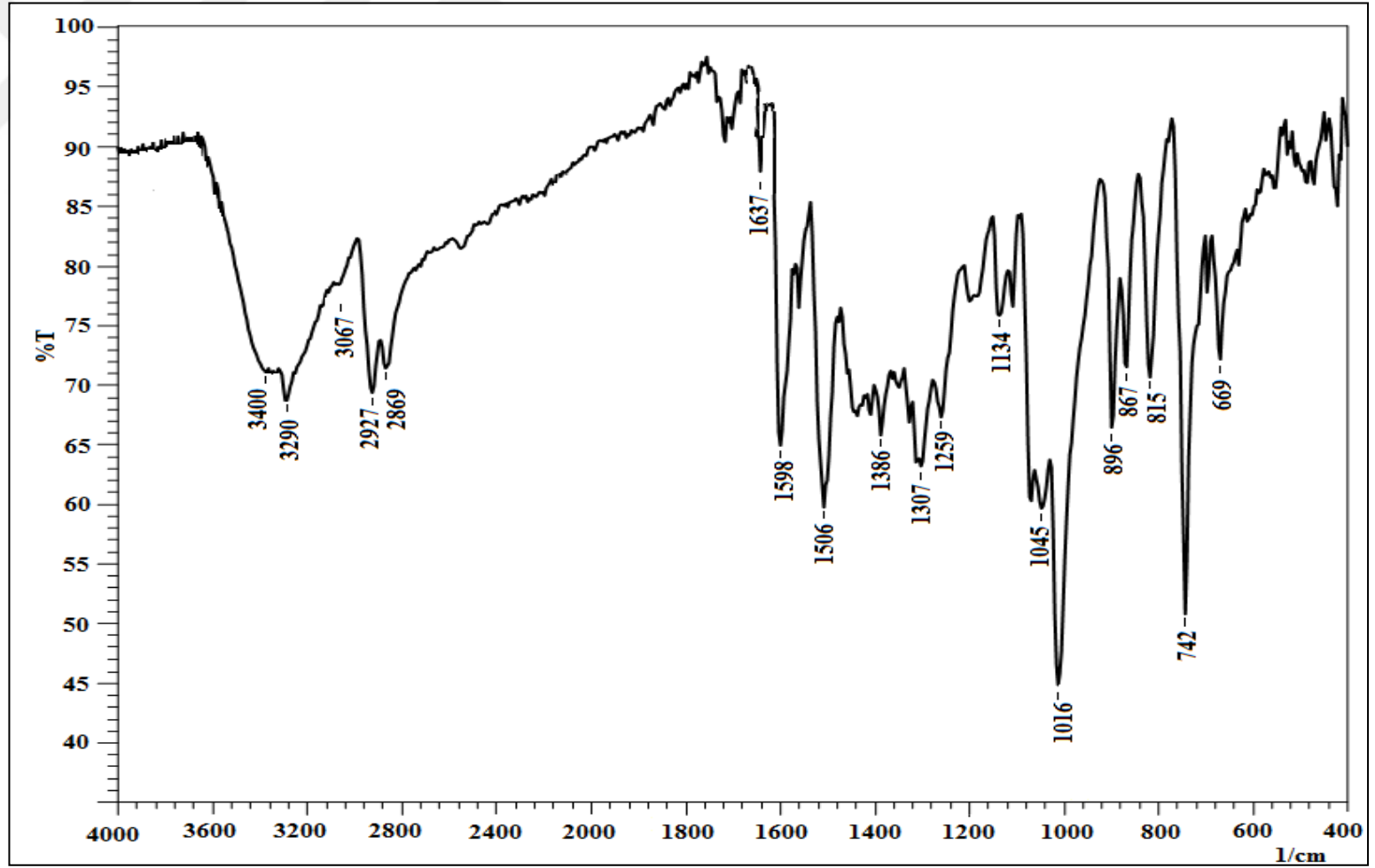
### 3.2. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) Bileşiği Kullanılarak Hazırlanan Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen (3) bileşiği kullanılarak periferik konumda dört adet hidroksipropilmerkapt birimi bulunduran yeni ftalosiyanın türevleri (5-9) sentezlenmiştir. (3) Türündeki ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu dört yapısal izomer oluşumuna yol açar [56,64]. <sup>1</sup>H-NMR piklerinin yayvanlaşması ve TLC analizlerinden de metalsiz ve metalli ftalosiyanın dört yapısal izomerin karışımı olduğu sonucuna varılabilir. Bu dört yapısal izomer klasik kolon kromatografisi ile başarılı bir şekilde ayırdığını gösteren birkaç çalışma bulunmaktadır [65,66]. Ayrıca yapısal izomerleri izole etmek için orta ya da yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, HPLC ve ince tabaka kromatografisi gibi yöntemler de kullanılabilir [67,68]. Ancak bu çalışmada kolon kromatografisi yöntemi ile bu izomerleri ayırma girişimimiz başarılı olmamıştır.

Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiği (3) bileşiğinin kuru 1-pentanol ve DBU varlığında uygun sıcaklıktaki reaksiyonu ile %53 verimle sentezlenmiştir (E.n. >310 °C). Sentezlenen (5) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlenen -C≡N pikleri kaybolmuş, ftalosiyanın çekirdeğindeki -N-H ve pirrol halkası titreşimleri sırasıyla 3290 ve 1016 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır (Şekil 3.5.). Ayrıca 3400 cm<sup>-1</sup> de -OH, 2927-2869 cm<sup>-1</sup>'de alifatik -CH ve 1637 cm<sup>-1</sup>'de -C=N gruplarına ait titreşim pikleri gözlenmiştir.

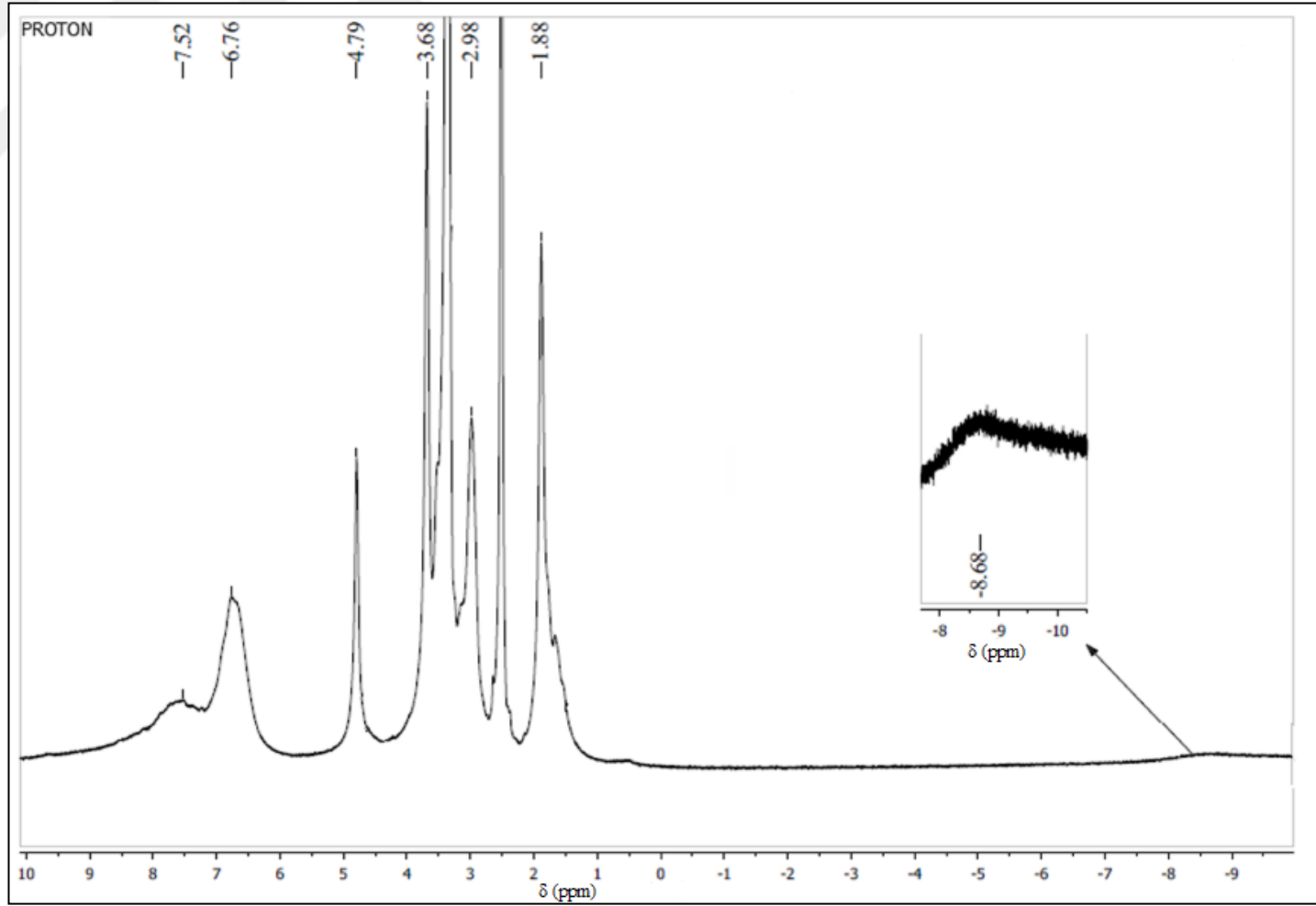
Ftalosiyanın bileşiklerinin (5-9) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları küçük kimyasal kayma değerleriyle birlikte (3) bileşiğinin spektrumuna benzerdir. <sup>1</sup>H-NMR

spektrumlarındaki yayvan sinyaller ftalosiyanın bileşiklerinin dört yapısal izomerin karışımı olduğuna ve NMR için gerekli derişimde gösterdikleri agregasyon davranışlarına bağlanabilir [87,276–279]. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda  $\delta = -8,68$  ppm'de (2H, NH) gözlenen ve  $\text{D}_2\text{O}$  ilave edildiğinde döteryum ile yer değıştiren değıştirmesi sonucu kaybolan yayvan pik metalsiz ftalosiyanın (5) çekirdeğinde yer alan protonlara ait kimyasal kaymaya atfedilebilir (Şekil 3.6.). Bu değer ftalosiyanın çekirdeğinde yer alan protonların rezonans halinde bulunduğunu gösterir. N–H proton sinyallerinin yüksek alana kayması ftalosiyanın halkasındaki  $18\pi$ -elektron sisteminin perdeleme etkisinin bir sonucudur [94,280]. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşğinin piridin içerisinde oda sıcaklığında alınan UV–Vis spektrumunda Q bandlarına ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri  $\lambda_{\text{max}}/(\log \epsilon)_{\text{nm}} = 712$  (4,45), 688 (4,47), 653 (4,15) ve 624 (4,05) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 346 (4,46) ve 298 (4,54) nm'de gözlenmiştir. Sentezlenen (5) bileşğine ait UV–Vis spektrumu  $D_{2h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumu ile uyum halinde olduğu için, metalsiz ftalosiyanın bileşğinin çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. (5) Bileşğine ait kütle spektrumunda (MALDI–TOF) moleküler iyon piki  $m/z = 876,553$   $[\text{M}+2]^+$  olarak gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçları da sentezi hedeflenen (5) bileşği için hesaplanan değerlerle uyum halindedir.

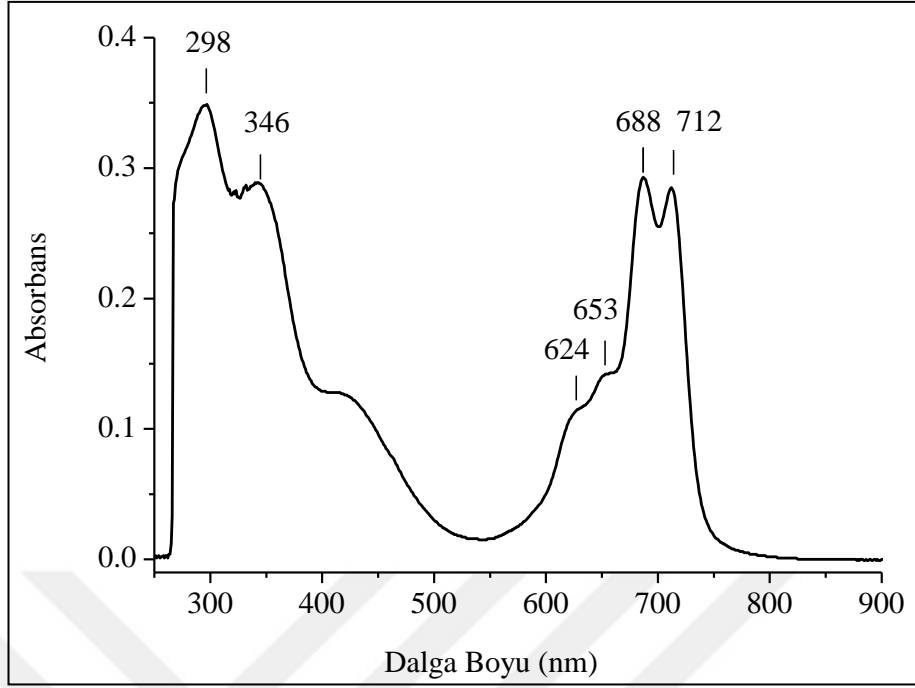


Şekil 3.5. Tetrasüstitüe metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) (5) bileşğine ait FT-IR spektrumu

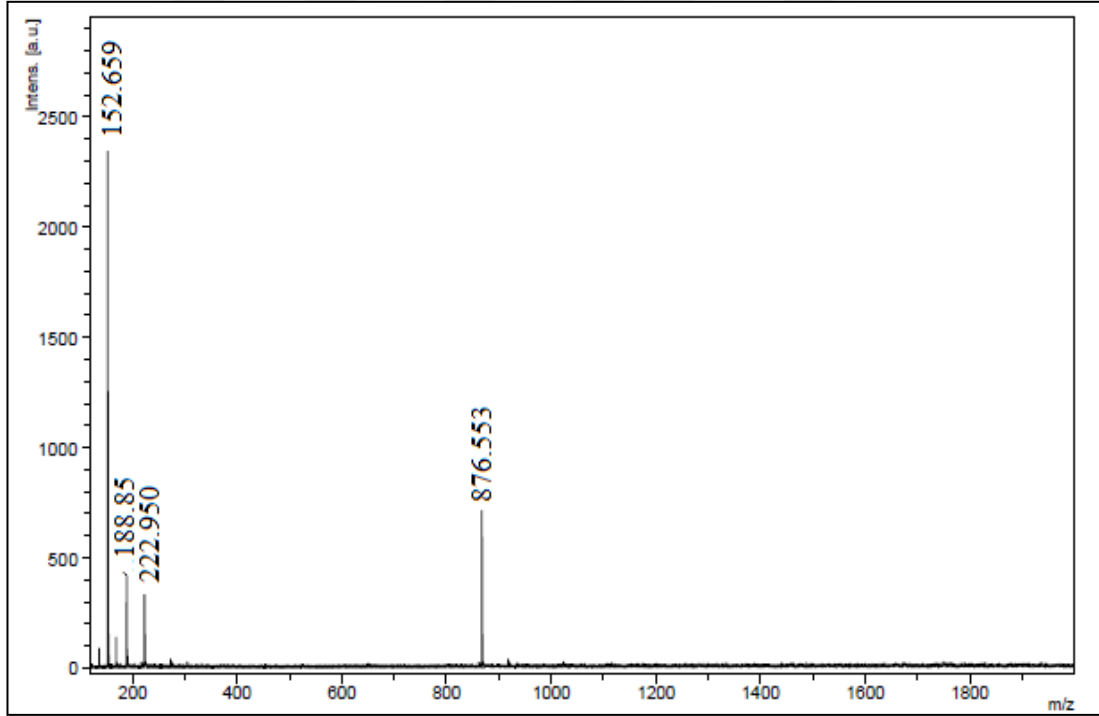




Şekil 3.6. Tetrasüstitüe metalsiz ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) (5) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

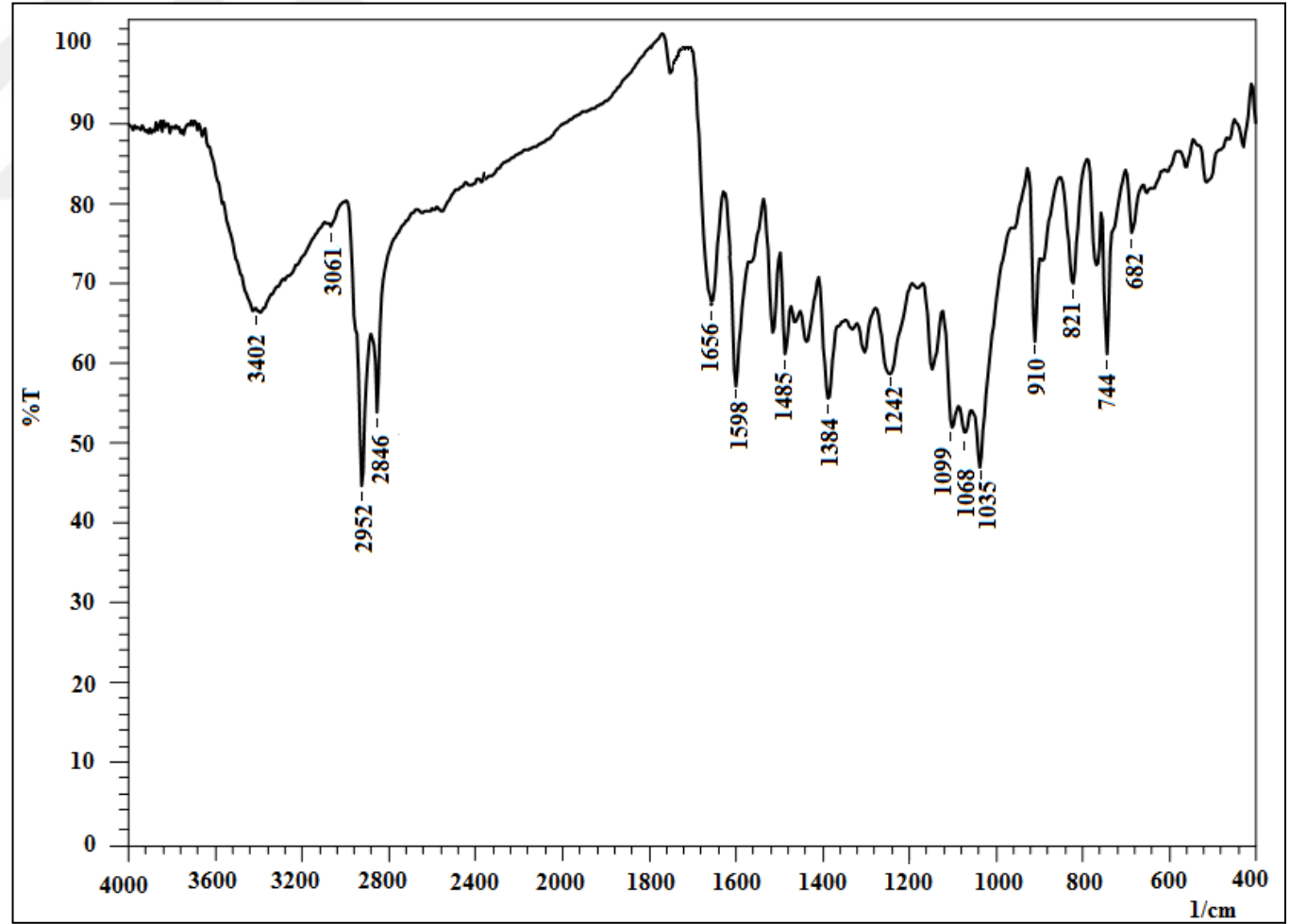


Şekil 3.7. Tetrasübstitüe metallsiz ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) (5) bileşğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: piridin, M:  $1 \times 10^{-5}$  M)

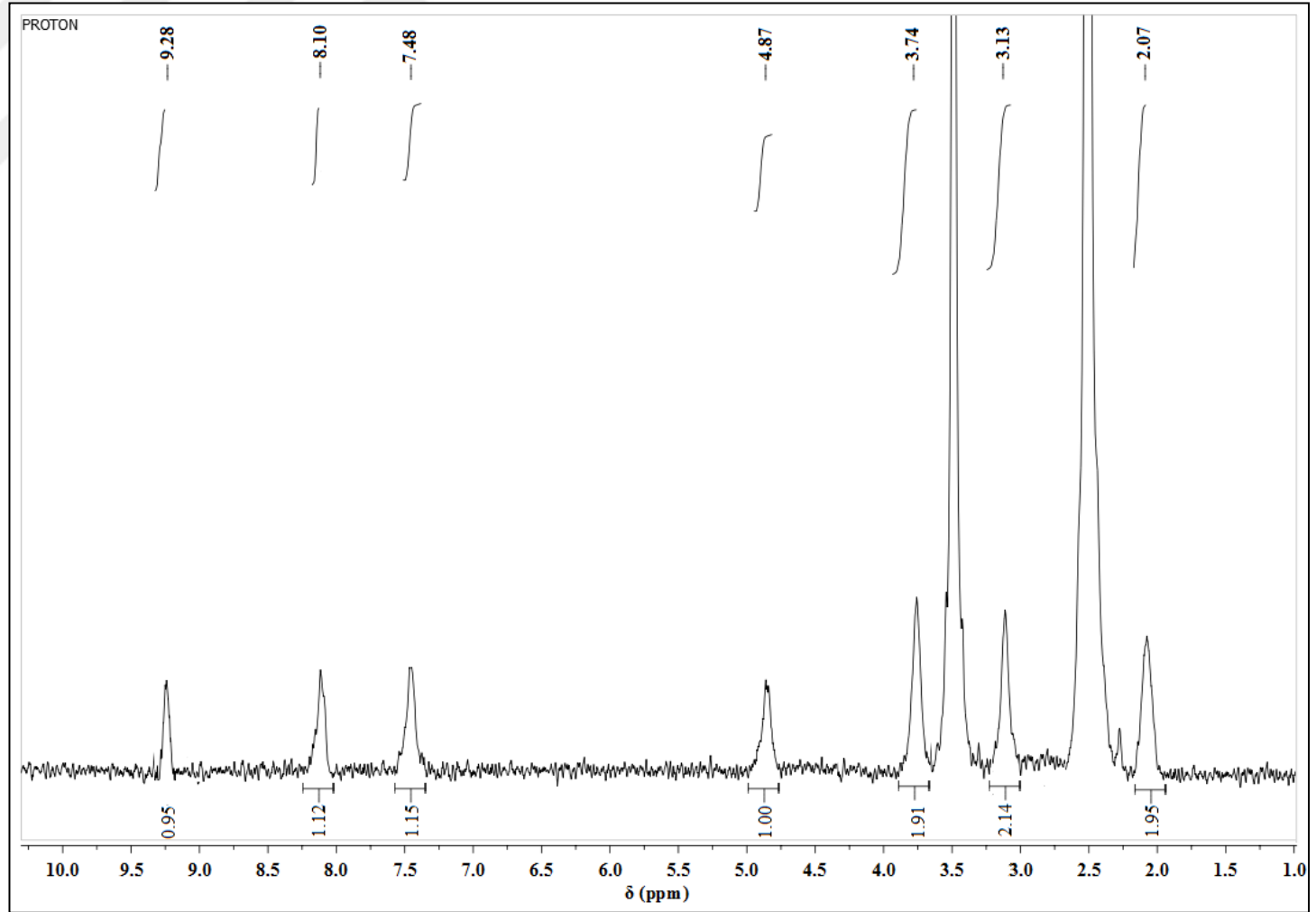


Şekil 3.8. Tetrasübstitüe metallsiz ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) (5) bileşğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

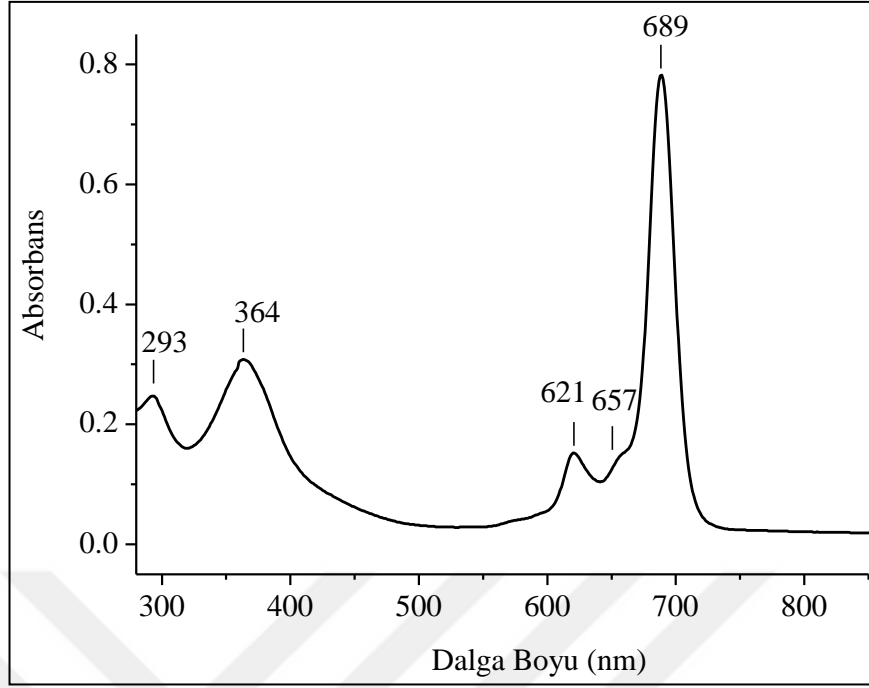
Zn(II) ftalosiyenin (6) kompleksi, (3) bileşiminin susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  ile kuru 1-pentanol ortamında DBU varlığındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Saflaştırma işleminden sonra koyu yeşil renkli bileşik %83 verimle elde edilmiştir (E.n. 335 °C). Hedeflenen (6) bileşiminin FT-IR spektrumuna göre başlangıç bileşiminde  $2229\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $-C\equiv N$  pikleri kaybolmakta, buna karşılık sırasıyla  $1656$  ve  $1598\text{ cm}^{-1}$  de komplekse ait  $C=N$  ve  $C=C$  titreşimleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.9.). Kompleksin Şekil 3.10.'da verilen  $^1H-NMR$  spektrumunda görüldüğü üzere aromatik protonlar  $9,28$  (br, 4H, ArH),  $8,10$  (br, 4H, ArH),  $7,48$  (br, 4H, ArH) ppm'de; alifatik protonlar ise  $4,87$  (br, 4H, OH),  $3,74$  (br, 8H,  $OCH_2$ ),  $3,13$  (br, 8H,  $SCH_2$ ),  $2,07$  (br, 8H,  $CH_2$ ) ppm'lerde gözlenmektedir. Zn(II) ftalosiyenin (6)'nın DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandlarına ait  $\pi\Rightarrow\pi^*$  geçişleri  $\lambda_{max}/(\log\epsilon)$  nm:  $689$  (4,72),  $657$  (3,99) ve  $621$  (4,01) nm'de; Soret bandına ait pikler ise  $364$  (4,31),  $293$  (4,22) nm'de gözlenmiştir (Şekil 3.11). Elde edilen UV-Vis spektrumu  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içindedir ve çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Zn(II) ftalosiyenin kompleksinin kütle spektrumunda (MALDI-TOF)  $m/z= 939,266 [M+3]^+$  olarak gözlenen moleküler iyon piki önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.12.). Elementel analiz sonuçları da (6) no'lu bileşik için önerilen yapı için hesaplanan değerlere uygundur.



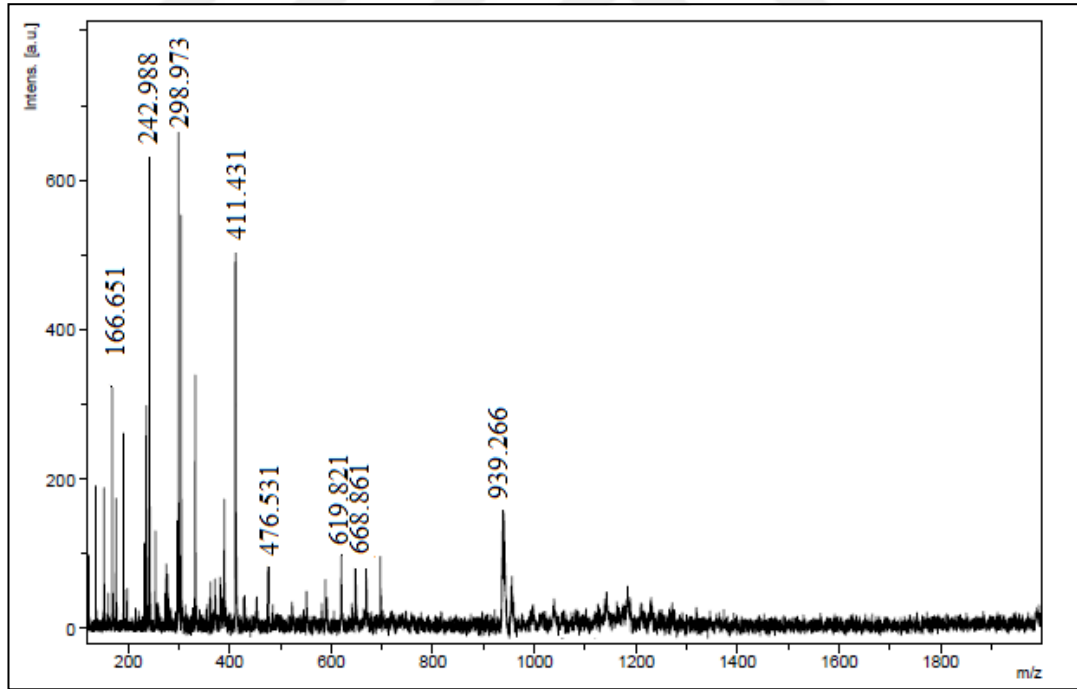
Şekil 3.9. Tetrasübstitüe çinko(II) ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.10. Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanin (ZnPc) (6) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

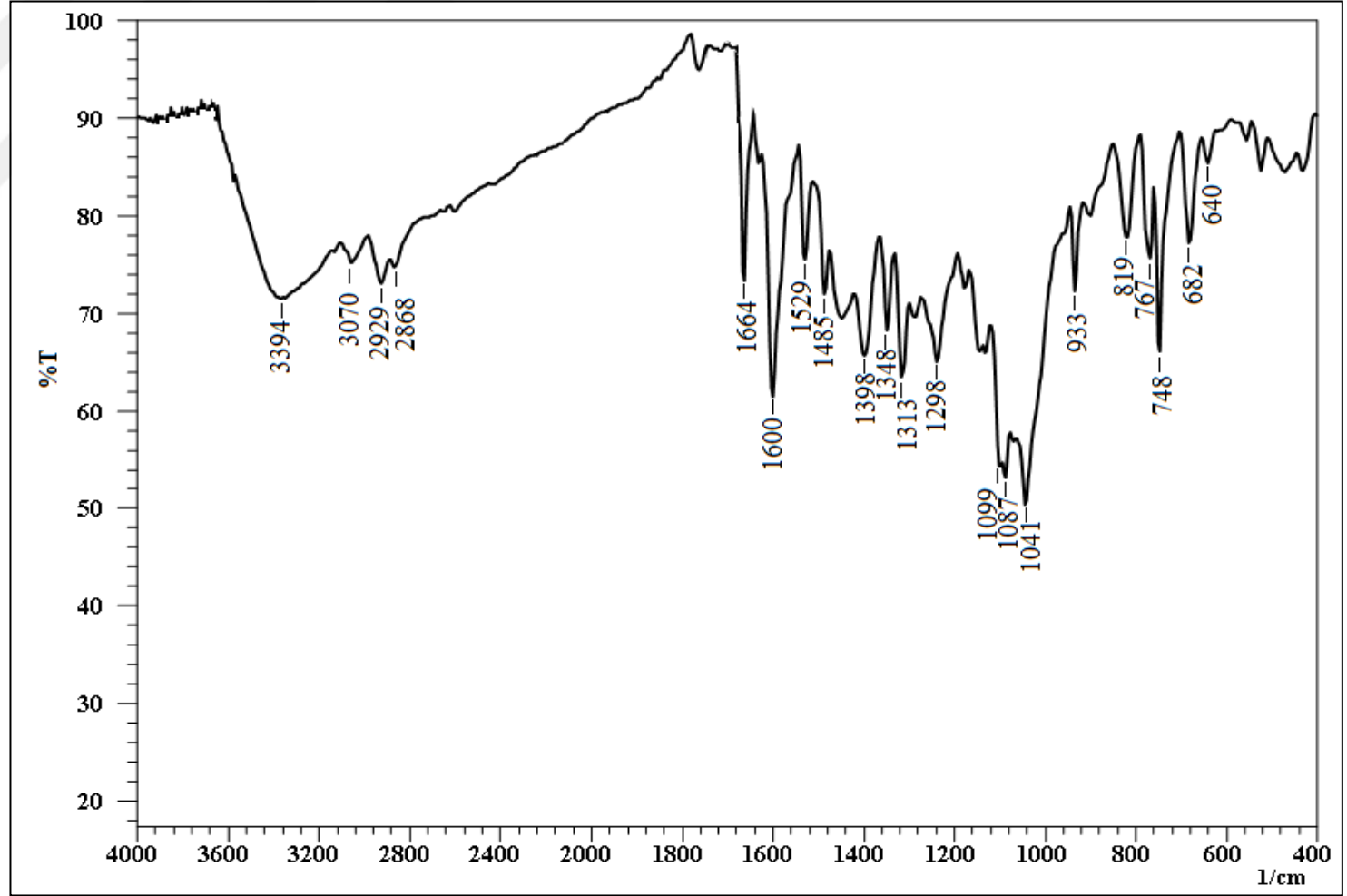


Şekil 3.11. Tetrasübstitüe çinko(II) ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M:  $1 \times 10^{-5}$  M)



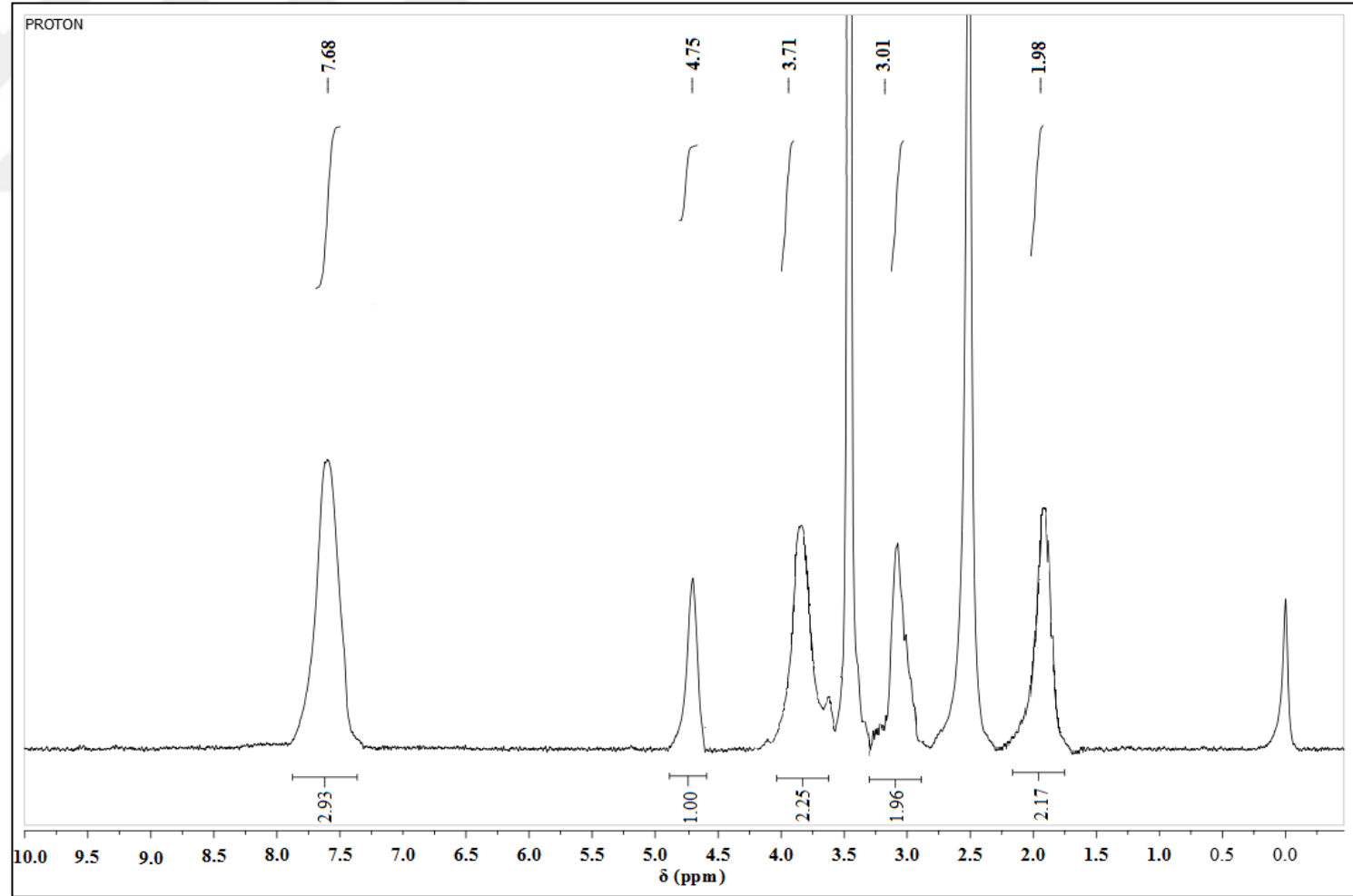
Şekil 3.12. Tetrasübstitüe çinko(II) ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

Ni(II) ftalosiyenin (7) kompleksi (3) bileşiminin susuz NiCl<sub>2</sub> ile uygun reaksiyon koşullarında 2-dimetilaminoetanol ortamındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan saflaştırma işlemlerinden sonra %80 verimle petrol yeşili madde elde edilmiştir (E.n. 312 °C). (7) Bileşimine ait FT-IR spektrumunda başlangıç bileşiminde 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlenen -C≡N pikleri kaybolmaktadır. 1664 ve 1600 cm<sup>-1</sup>'de komplekse ait -C=N ve C=C titreşimlerinin ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 3.13.). (7) Bileşimine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.14.'te verilmektedir. Bu spektrumda (7) bileşiminin aromatik protonlarına ait pikler 7,68 (br, 12H ArH) ppm'de multipl olarak gözlenir. Alifatik protonlar ise sırasıyla 4,75 (br, s, 4H, OH), 3,71 (br, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3,01 (br, 8H, SCH<sub>2</sub>) ve 1,98 (br, 8H, CH<sub>2</sub>) ppm'de ortaya çıkmaktadır. Ni(II) ftalosiyenin (7)'nin DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 3.15.) Q bandlarına ait π⇒π\* geçişleri λ<sub>max</sub>/(logε) nm: 694 (4,48) ve 638 (4,01); Soret bandlarına ait pikler ise 361 (4,26) ve 292 (4,19) nm'de gözlenmektedir. Sentezlenen (7) bileşimine ait UV-Vis spektrumu D<sub>4h</sub> simetrisine sahip bileşiklerin spektrumu ile uyum halinde olduğundan dolayı, Ni(II) ftalosiyenin bileşiminin çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Bu bileşimin (7) Şekil 3.16.'da verilen kütle (MALDI-TOF) spektrumunda m/z= 991,675 [M+K+Na]<sup>+</sup>'de çıkması ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerle uyum halinde olması da teklif edilen yapıyı desteklemektedir.

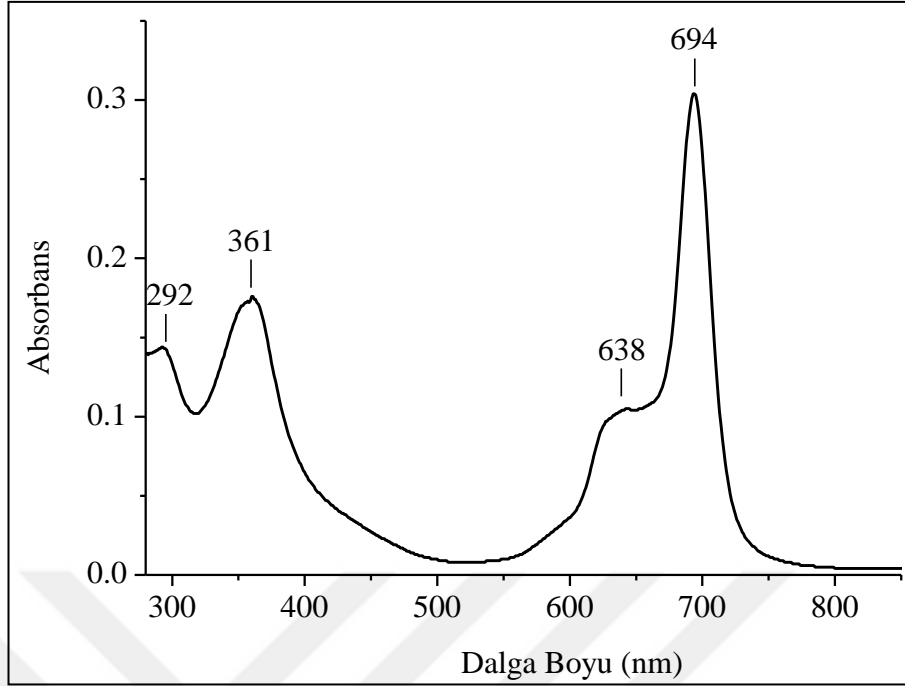


Şekil 3.13. Tetrasübstitüe nikel(II) ftalosiyanın (NiPc) (7) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

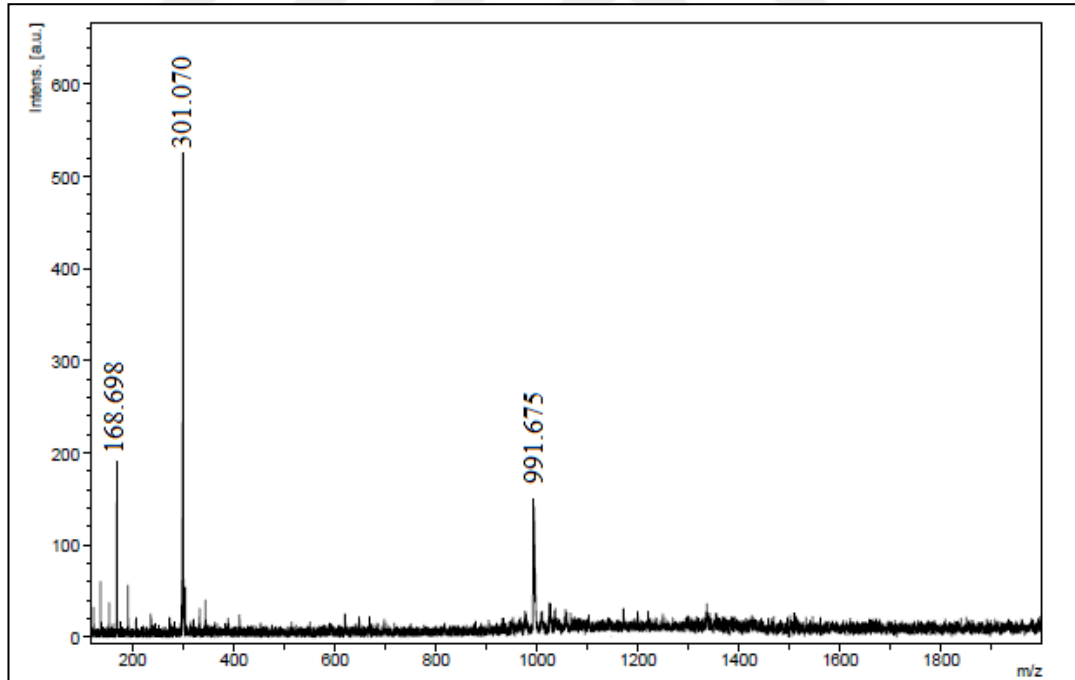




Şekil 3.14. Tetrasübstitüe nikel(II) ftalosiyanın (NiPc) (7) bileşğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



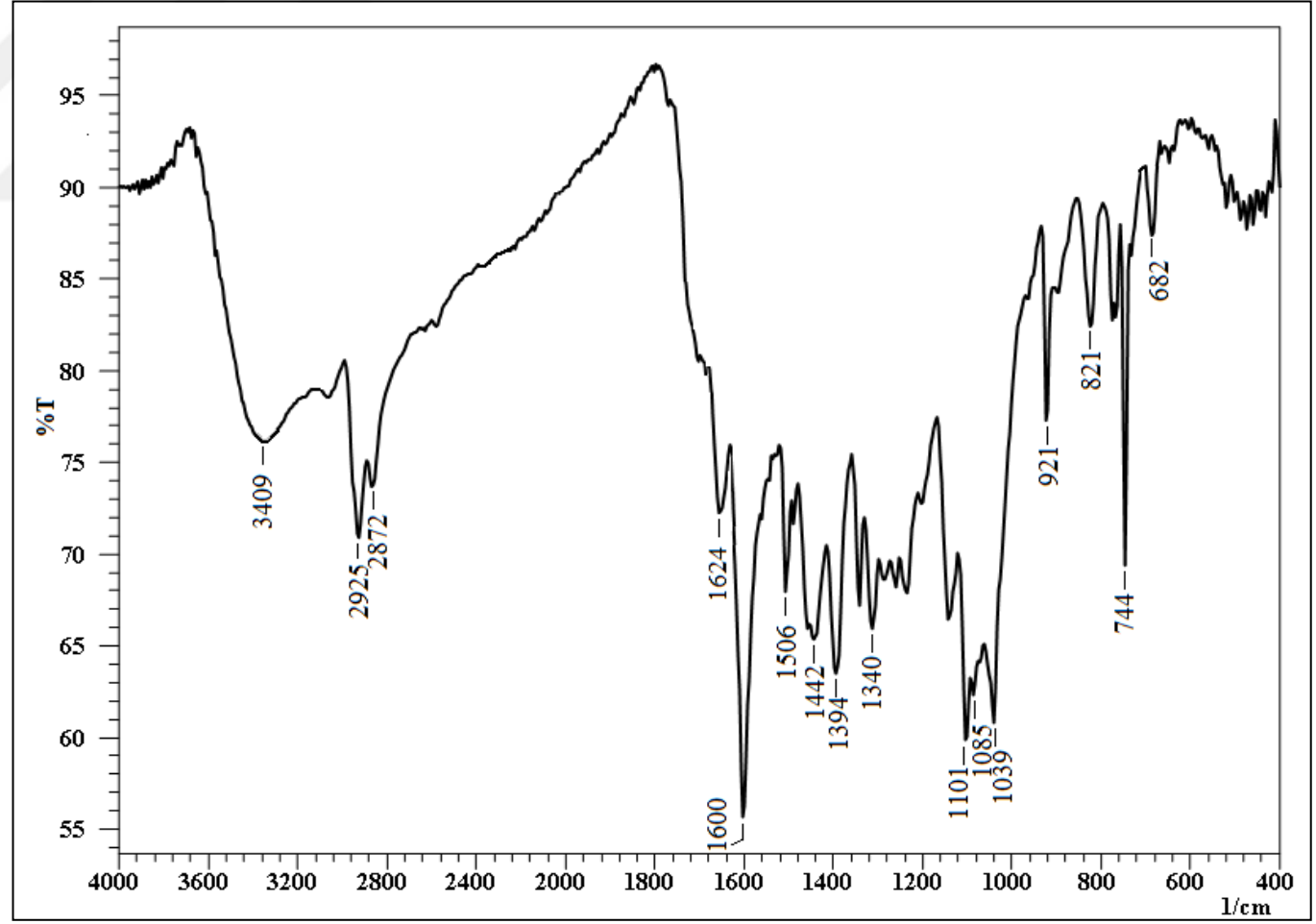
Şekil 3.15. Tetrasübstitüe nikel(II) ftalosiyanin (NiPc) (7) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M:  $1 \times 10^{-5}$  M)



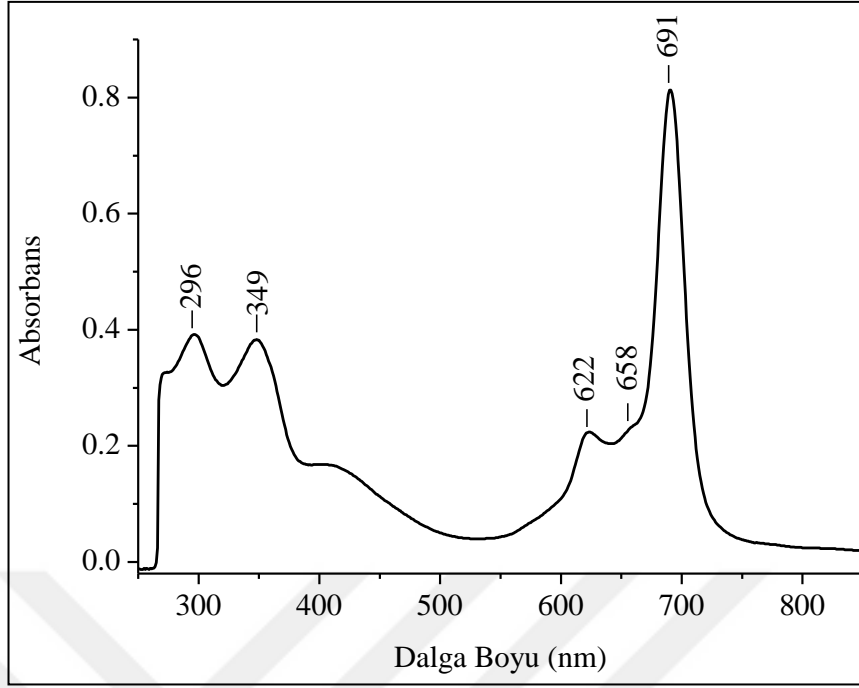
Şekil 3.16. Tetrasübstitüe nikel(II) ftalosiyanin (NiPc) (7) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

Cu(II) ftalosiyanin (8) kompleksi (3) bileşiğinin susuz  $\text{CuCl}_2$  ile uygun reaksiyon koşullarında 2-dimetilaminoetanol ortamında DBU varlığındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan saflaştırma işlemlerinden sonra %81 verimle koyu yeşil

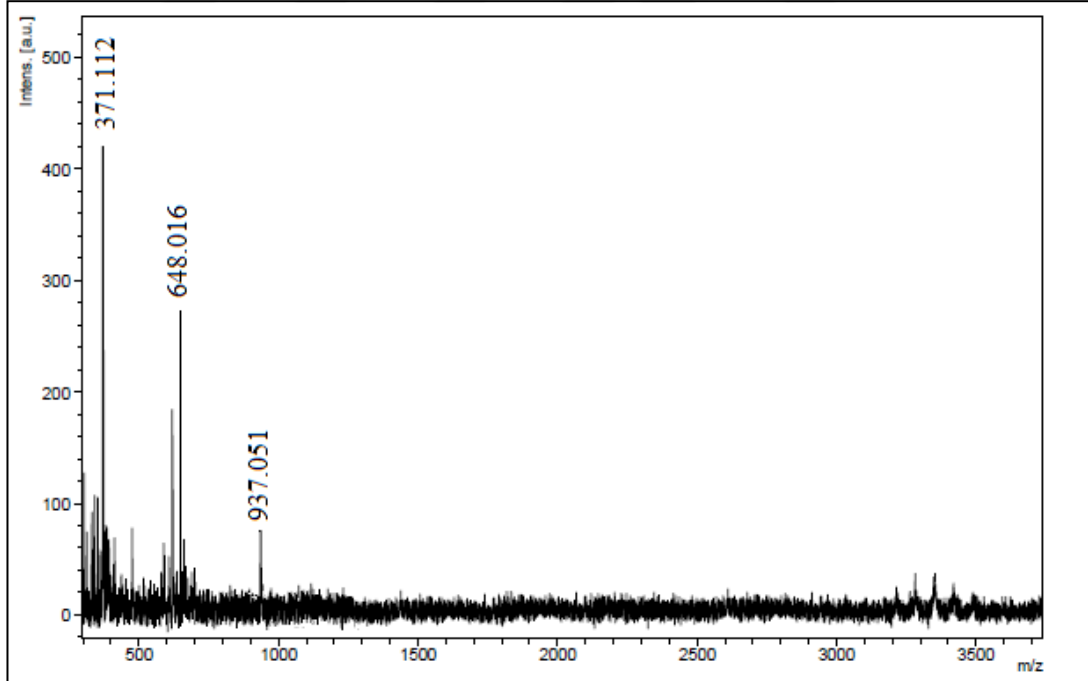
madde elde edilmiştir (E.n.> 325 °C). Şekil 3.17.'de (8) için verilen FT-IR spektrumunda başlangıç bileşiğinde 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlenen -C≡N pikleri kaybolduğu görünmektedir. Buna karşılık 1624 ve 1600 cm<sup>-1</sup>,de komplekse ait -C=N ve -C=C titreşimleri ortaya çıkmıştır. Bakır(II) ftalosiyanın (8) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları paramağnetik Cu(II) merkez iyonundan dolayı alınamamıştır. Bileşik (8)'ün DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandlarına ait π⇒π\* geçişleri λ<sub>max</sub>/(logε) nm: 691 (4,99), 658 (4,37) ve 622 (4,37) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 349 (4,62) ve 296 (4,62) nm'de gözlenmektedir (Şekil 3.18.). Cu(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin UV-Vis spektrumu D<sub>4h</sub> simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içindedir ve çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Sentezlenen Cu(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin kütle (MALDI-TOF) spektrumunda moleküler iyon pikinin m/z= 937,05 [M+2]<sup>+</sup> de gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.19.). Elementel analiz sonuçları hesaplanan değerler ile uyum halinde olması bu bileşiğin teklif edilen yapısıyla uyum halinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.17. Tetrasüstitüe bakır(II) ftalosiyanın (CuPc) (8) bileşğine ait FT-IR spektrumu

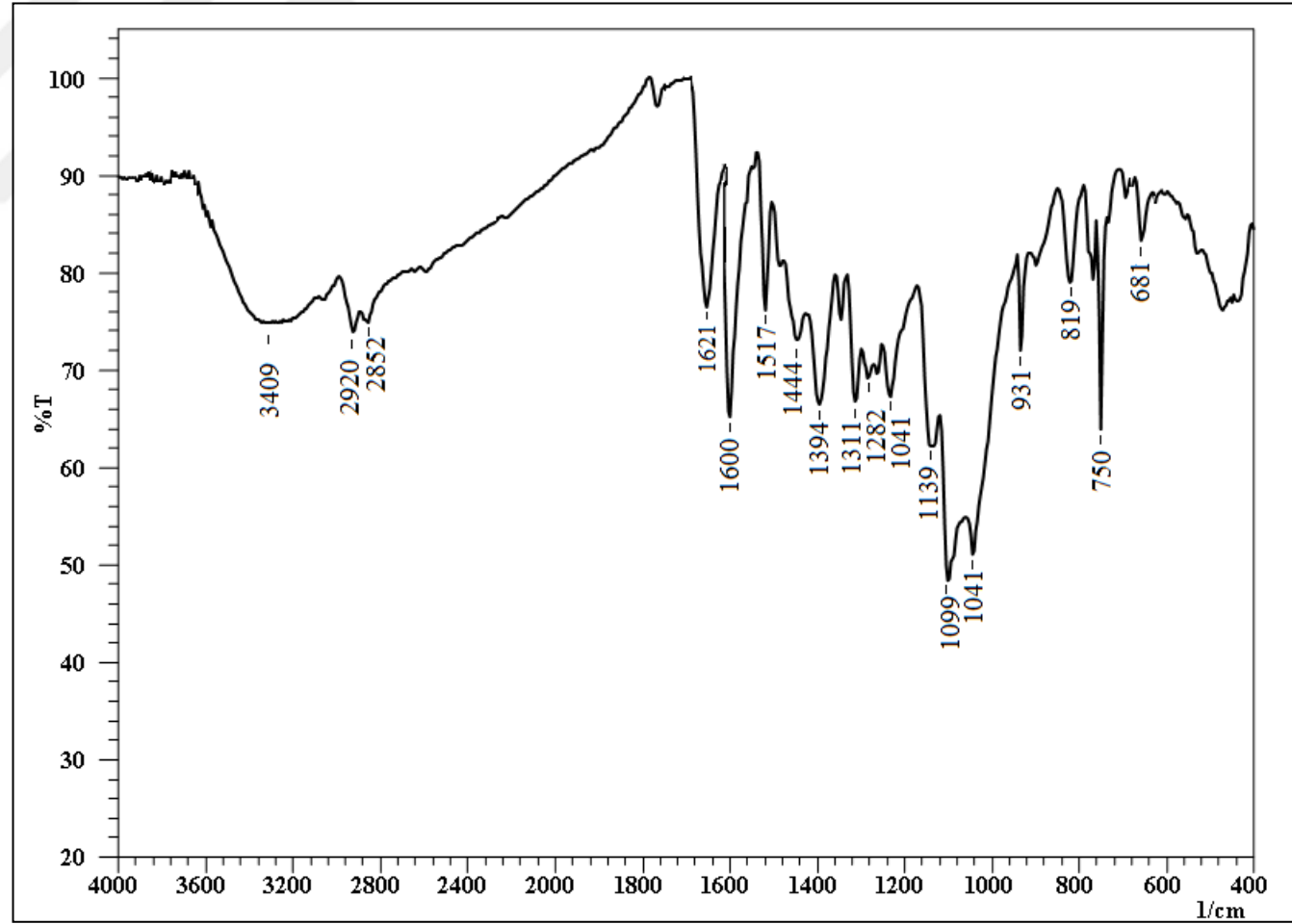


Şekil 3.18. Tetrasübstitüe bakır(II) ftalosiyenin (CuPc) (8) bileşğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M:  $1 \times 10^{-5}$  M)

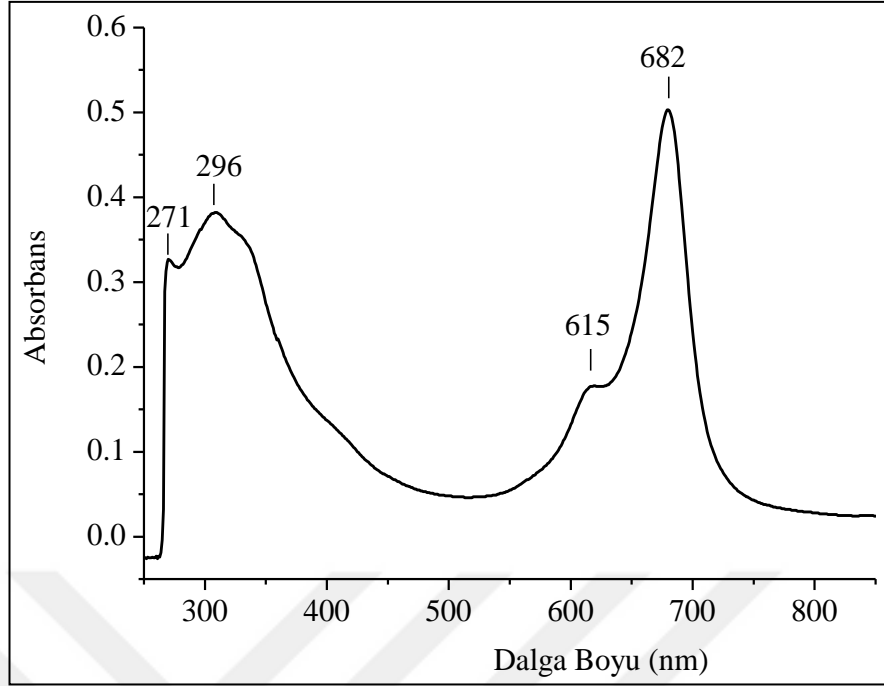


Şekil 3.19. Tetrasübstitüe bakır(II) ftalosiyenin (CuPc) (8) bileşğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

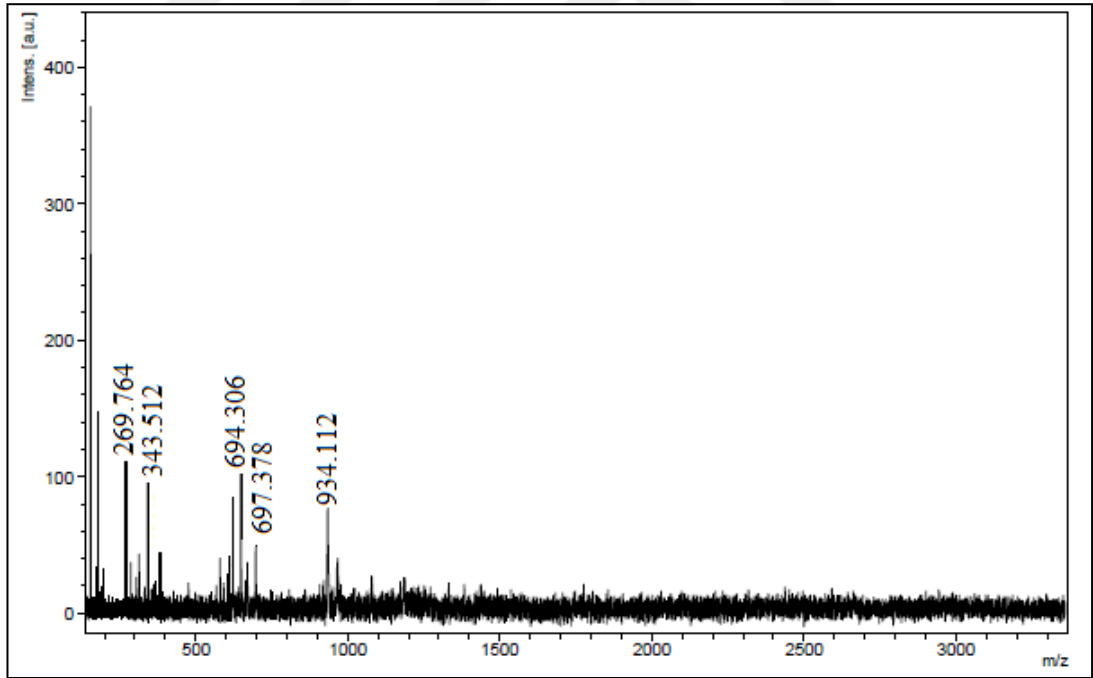
Co(II) ftalosiyenin (9) kompleksi (3) bileşiminin susuz CoCl<sub>2</sub> ile uygun reaksiyon koşullarında etilen glikol ortamındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan saflaştırma işlemlerinden sonra % 78 verimle koyu yeşil madde elde edilmiştir (E.n. 305 °C). Spektrumda başlangıç bileşiminde 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlenen -C≡N pikleri kaybolmaktadır. Buna karşılık metaloftalosiyenin -C=N ve -C=C gruplarına ait titreşimler 1621 ve 1600 cm<sup>-1</sup>,de ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.20.). Kobalt(II) ftalosiyenin (9) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları da paramagnetik Co(II) merkez iyonundan dolayı alınamamıştır. Şekil 3.21’de verilen bileşik (9)’a ait DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandlarına ait π⇒π\* geçişleri λ<sub>max</sub>/(logε) nm: 682 (4,70) ve 615 (4,24) nm’de; Soret bandına ait pikler ise 296 (4,55) ve 271 (4,49) nm’de gözlenmektedir. Co(II) ftalosiyenin bileşiminin Şekil 3.21.’de verilen UV-Vis spektrumu D<sub>4h</sub> simetrisine sahip bileşikler ile uyumlu olduğundan dolayı çalışılan derişimde bileşimin monomer halinde olduğu söylenebilir. Sentezlenen Co(II) ftalosiyenin (9) bileşiminin kütle (MALDI-TOF) spektrumunda moleküler iyon piki m/z= 934,112 [M+3]<sup>+</sup>’dedir (Şekil 3.22). Elementel analiz sonuçları (9) bileşimi için hesaplanan değerler ile uyum halindedir ve önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 3.20. Tetrasüstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.21. Tetrasübstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşğine ait UV-Vis spektrumu (Çözücü: DMF, M:  $1 \times 10^{-5}$  M)

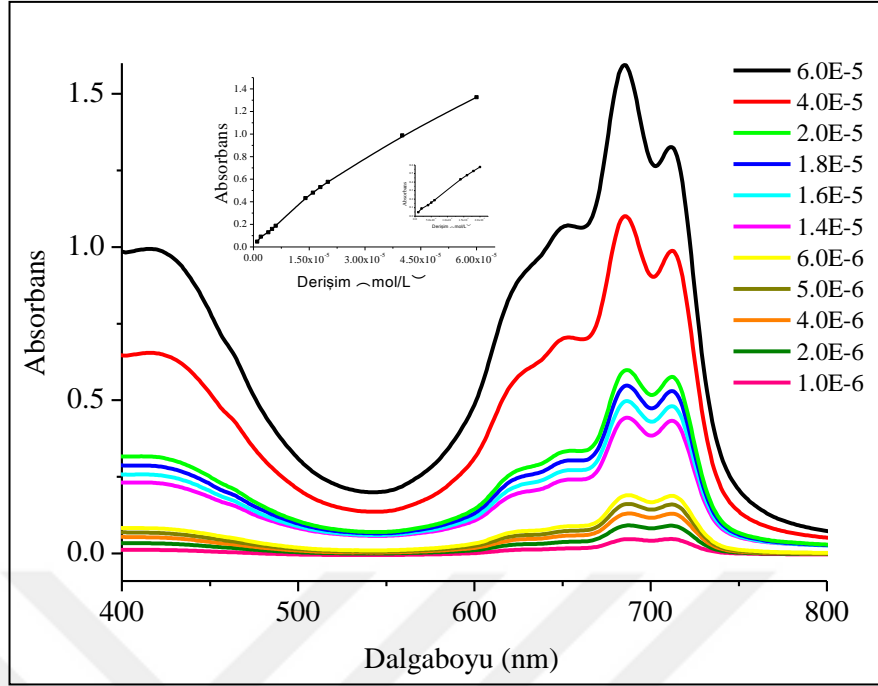


Şekil 3.22. Tetrasübstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc) (9) bileşğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

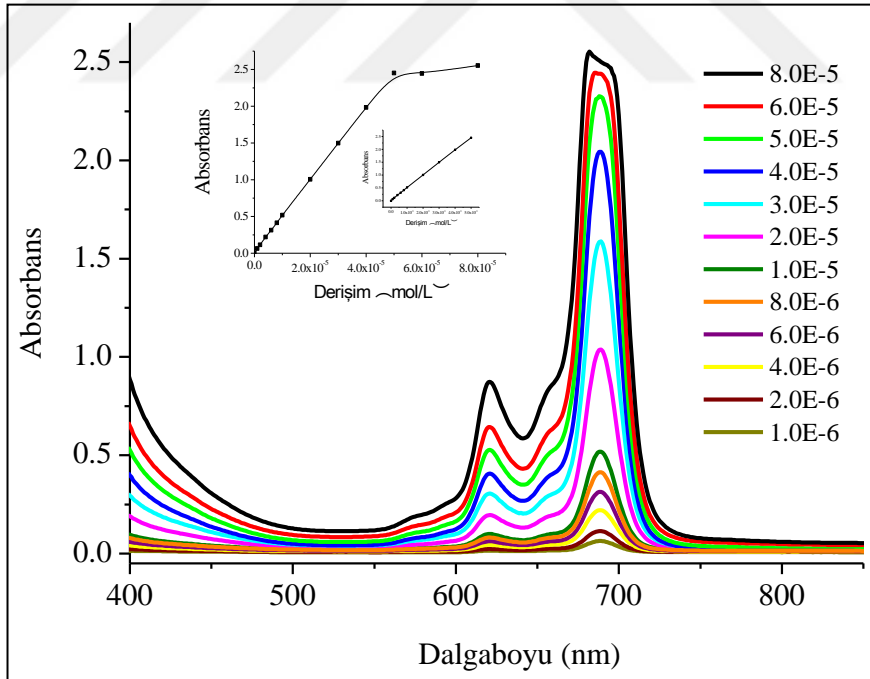


### 3.2.1. 4-(3-hidroksi propilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon özellikleri

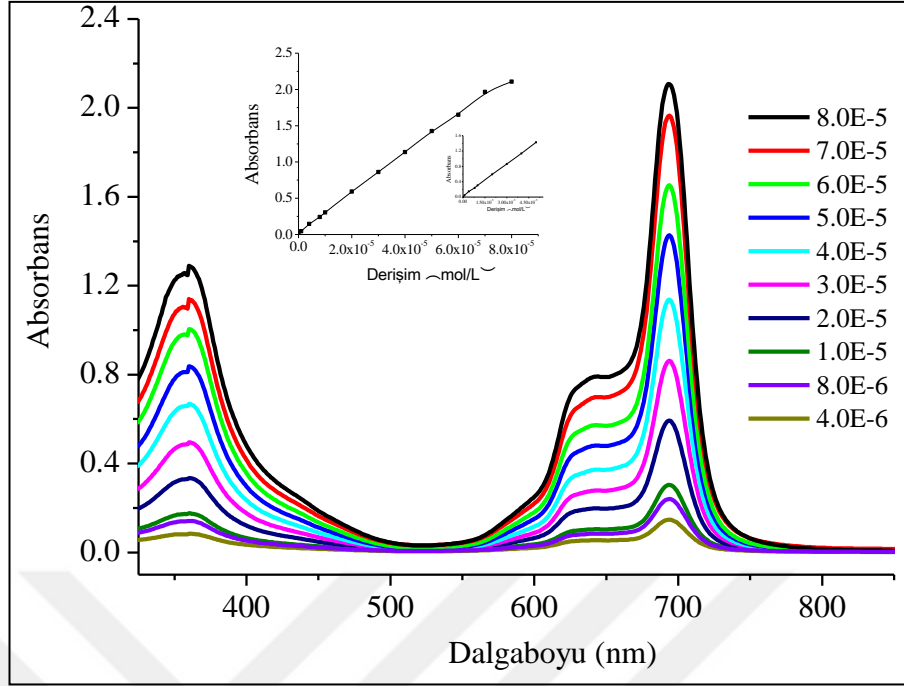
Bu çalışmanın ilk kısmında bileşik (3) kullanılarak sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin (5-9) derişime bağlı agregasyon davranışlarını incelemek üzere çeşitli derişimlerde UV-Vis spektrumları çalışılmıştır. Şekil 3.23-27'te absorbansa karşı dalga boyu ve Şekil 3.28-32'te molar absorpsiyon katsayısına karşı dalga boyu grafikleri verilmektedir. Şekil 3.22-26.'da görüldüğü gibi ftalosiyanin bileşiklerinin (5-9) derişimi arttıkça UV-Vis spektrumunun Q-bandı absorpsiyonunda da artış gözlenmektedir. Bununla birlikte (5) bileşiğinde piridin içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q-band şiddetlerindeki artış aynı oranda değildir.  $2,0 \times 10^{-5}$  M derişimin üzerinde 688 nm'deki artış 712 nm'dekinden daha belirgindir. Bu davranış dimerik ya da oligomerik türlerin varlığına atfedilir [98,163,170,281-283] (Şekil 3.23.). Şekil 3.28.'de molar absorpsiyon katsayısının belirgin şekilde düştüğü derişimlerde üst üste istiflenen ve daha geniş absorpsiyona sahip türlerin varlığına işaret edebilir. Metalofthalosiyaninler durumunda (6-9), derişim arttıkça Q-bandlarında herhangi bir kayma ya da spektrumlarda yeni bir band oluşumu gözlenmemiştir [284]. Bu bileşikler (6-9) için derişim-absorpsiyon ilişkisini daha iyi değerlendirmek üzere A/IC ye karşı dalga boyu spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.24-27.'de görüldüğü gibi derişim artışı ile birlikte Q bandlarının molar absorpsiyon katsayıları çakışmamaktadır ve aynı şiddete sahip değildir. Bu davranış agregasyon etkisine atfedilebilir [98,163,170, 283-285]. Metalsiz ftalosiyanin (5) ve metalofthalosiyaninlerin (6-9) Lambert-Beer yasasına uyup uymadığını bulmak üzere absorbansa karşı derişim grafikleri çizildi. Şekil 3.23-27'den de görüldüğü gibi ftalosiyanin bileşikleri düşük derişim aralıklarında Lambert-Beer yasasına uymaktadır. Bununla birlikte yüksek derişimlerde (5-9) bileşikleri için sırasıyla  $4,0 \times 10^{-5}$ ,  $5,0 \times 10^{-5}$ ,  $6,0 \times 10^{-5}$ ,  $6,0 \times 10^{-6}$  ve  $6,0 \times 10^{-5}$  mol/L üzerinde Lambert-Beer yasasından sapmalar gözlenmektedir.



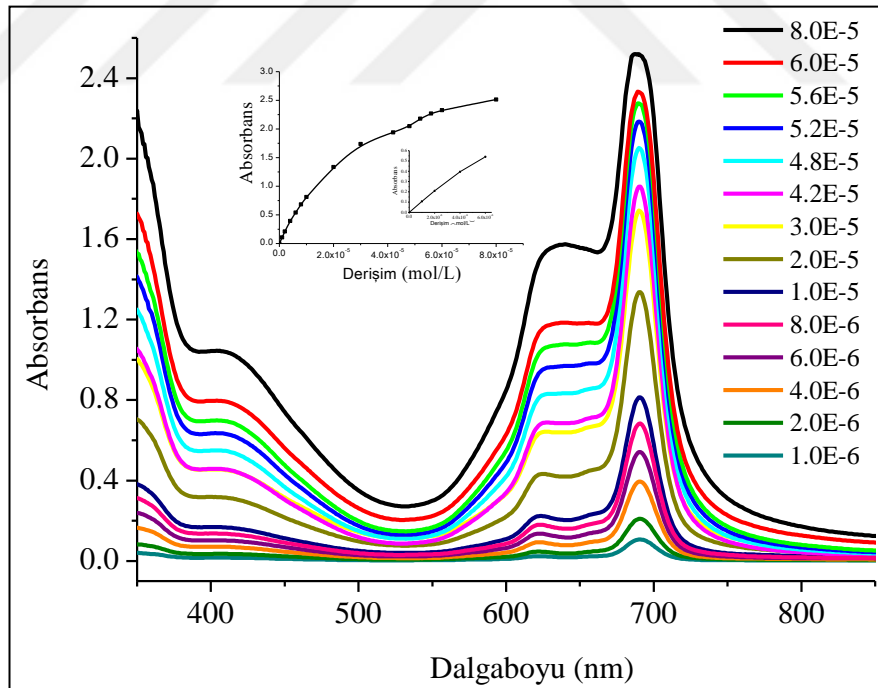
Şekil 3.23. Metalsiz ftalosiyenin (5) bileşğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 712 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiğı).



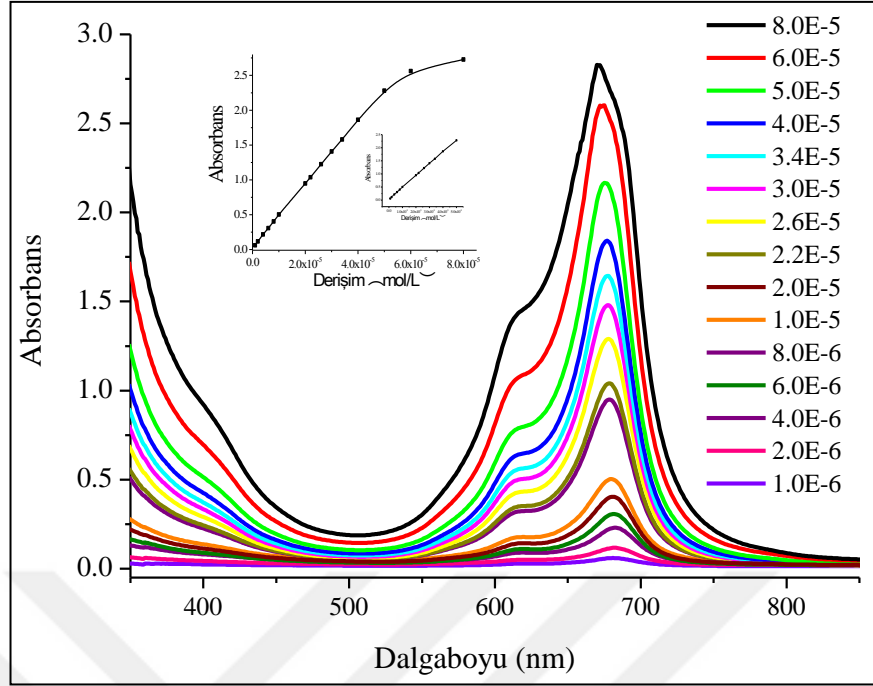
Şekil 3.24. Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 689 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiğı).



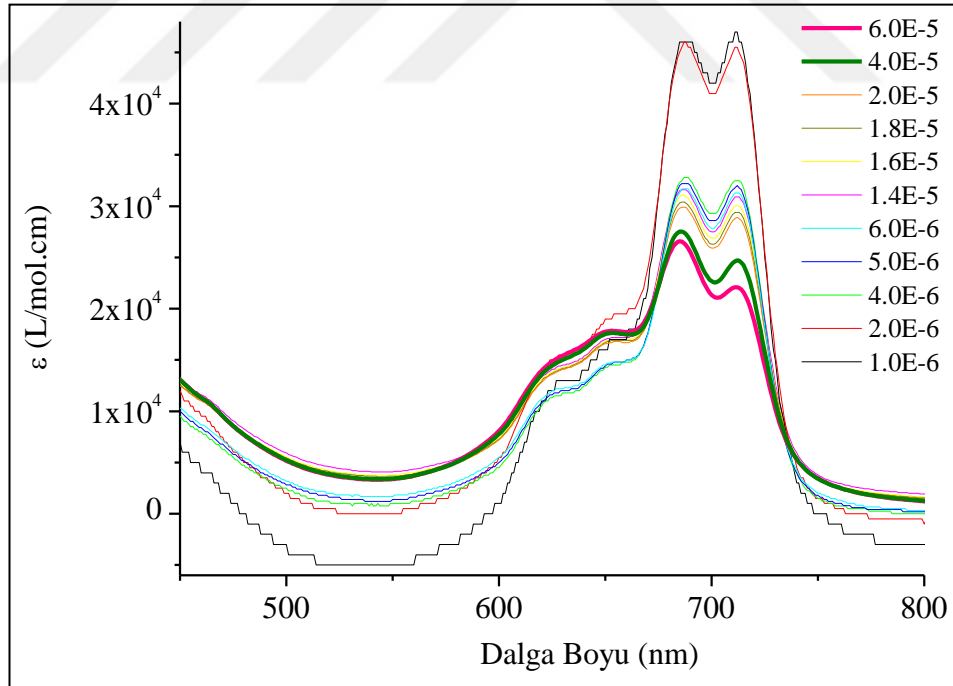
Şekil 3.25. Nikel(II) ftalosiyenin (7) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 694 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).



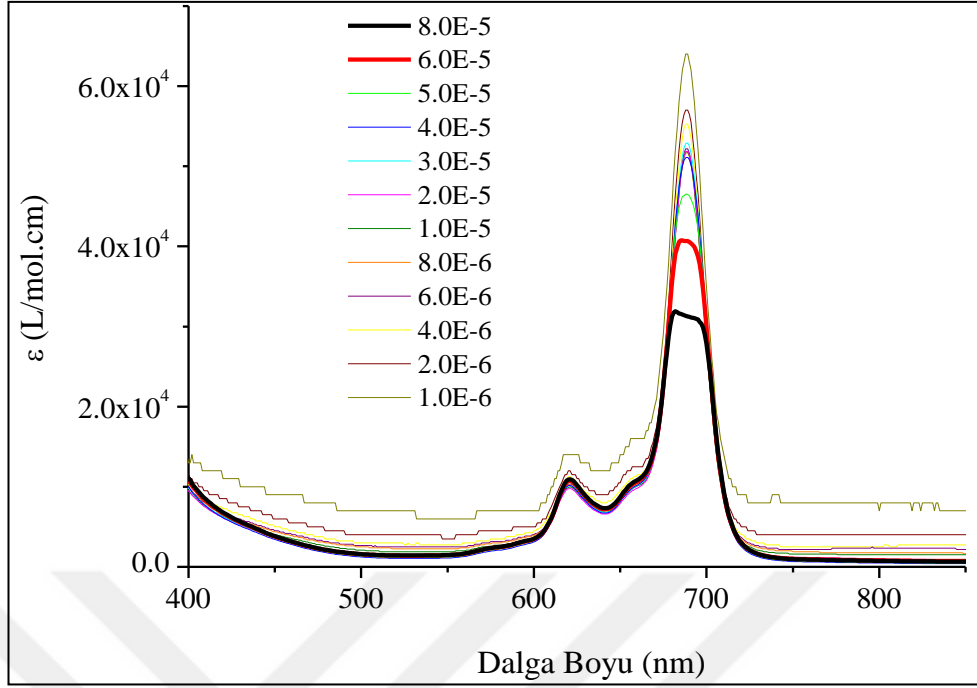
Şekil 3.26. Bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 691 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).



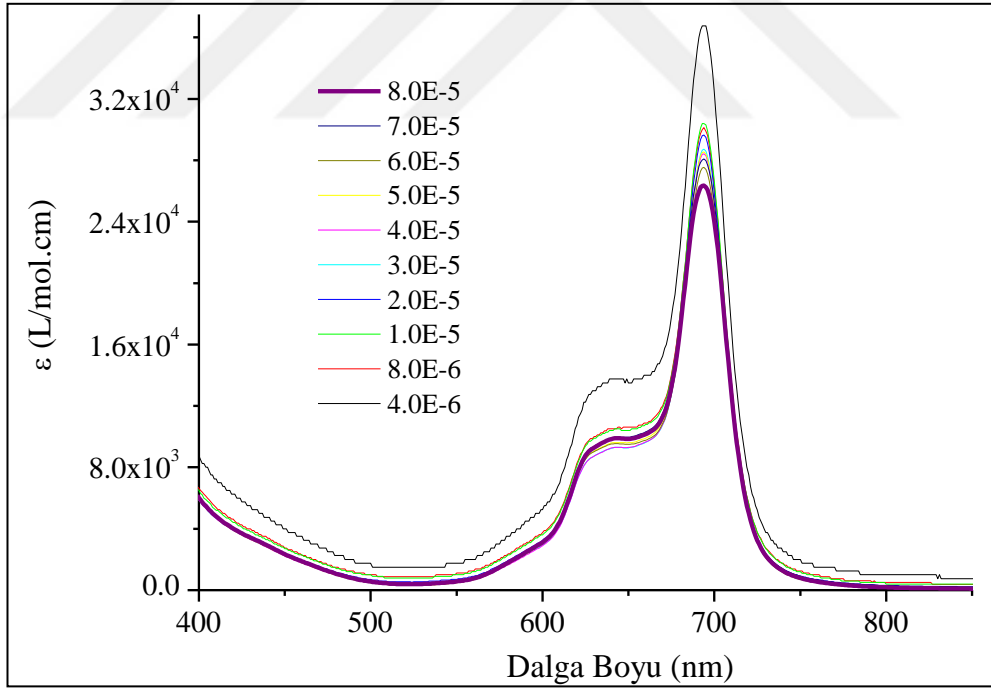
Şekil 3.27. Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 682 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).



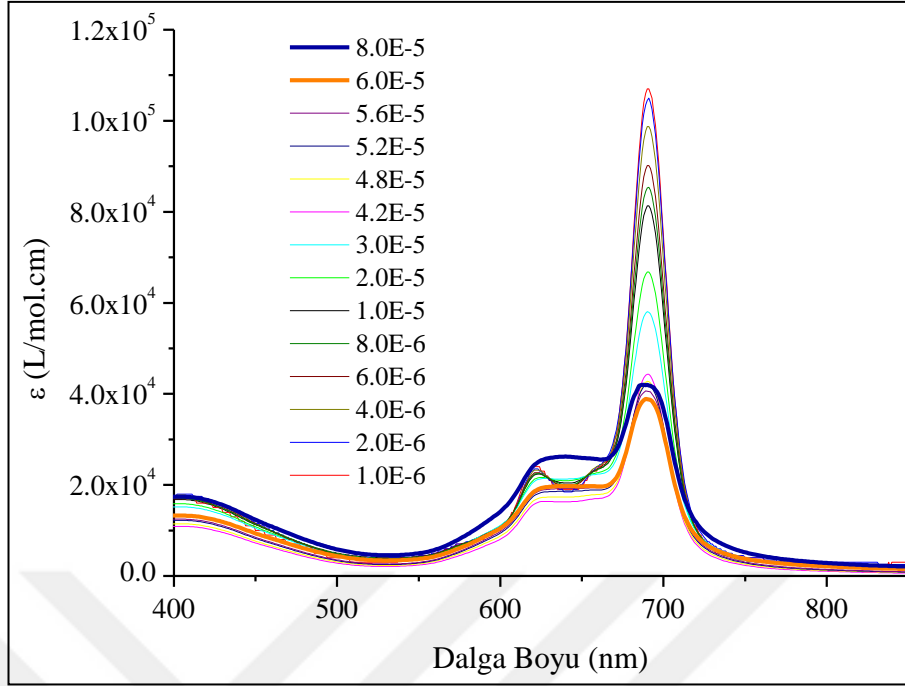
Şekil 3.28. Metalsiz ftalosiyenin (5) bileşiğinin piridin içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.



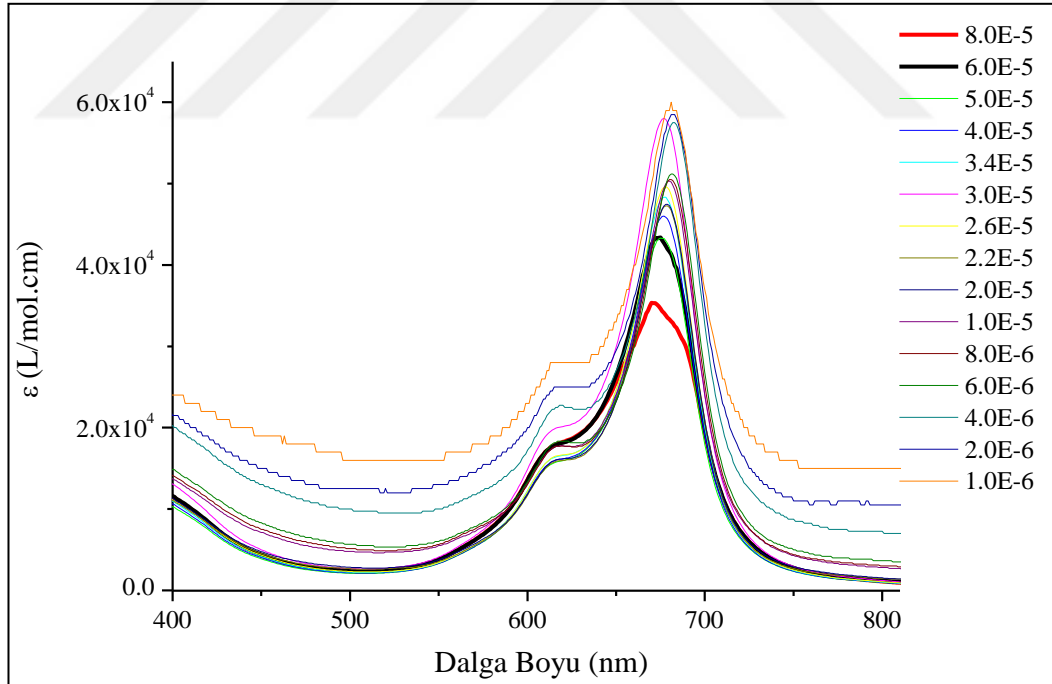
Şekil 3.29. Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşiminin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.



Şekil 3.30. Nikel(II) ftalosiyenin (7) bileşiminin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.



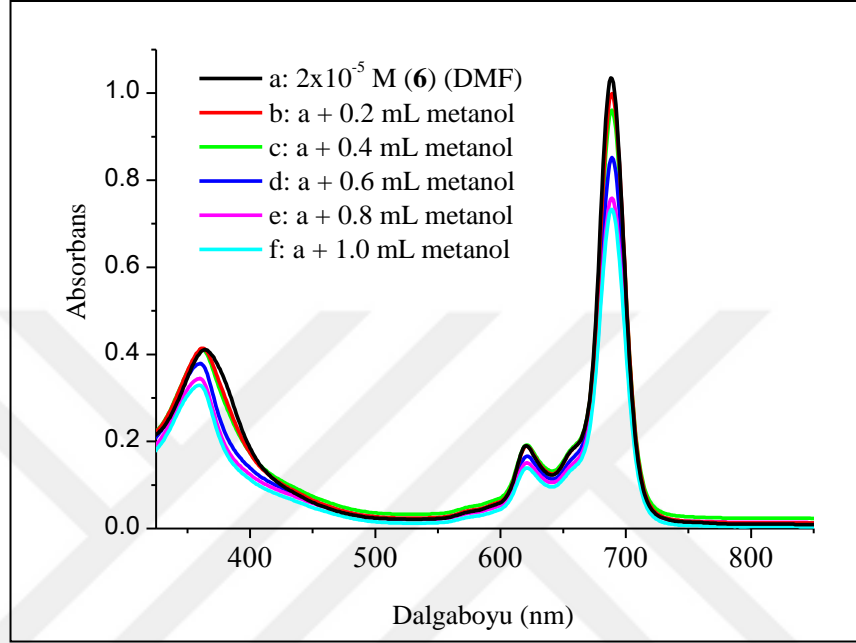
Şekil 3.31. Bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiminin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.



Şekil 3.32. Kobalt(II) ftalosiyanın (9) bileşiminin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki A/IC spektrumu.

Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiminin agregasyon davranışı metanol içerisinde farklı metal tuzlarında içerisinde incelenmiştir. Bu amaçla metanolün agregasyon üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığını incelemek için öncelikle (6) bileşiminin DMF

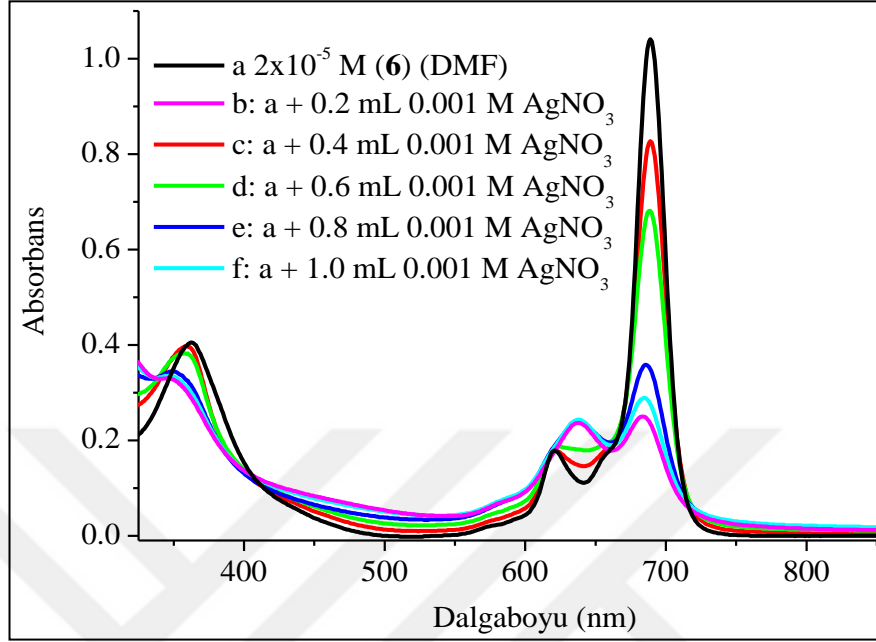
içerisindeki çözeltilerine artan miktarda metanol ilave edildi. (6) Bileşiğinin UV–Vis spektrumlarının Q–bandı absorpsiyonlarında çok hafif bir azalma gözlemlendi, fakat herhangi bir kayma olmadı (Şekil 3.33). Bu davranış seyrelme etkisine bağlanabilir [286].



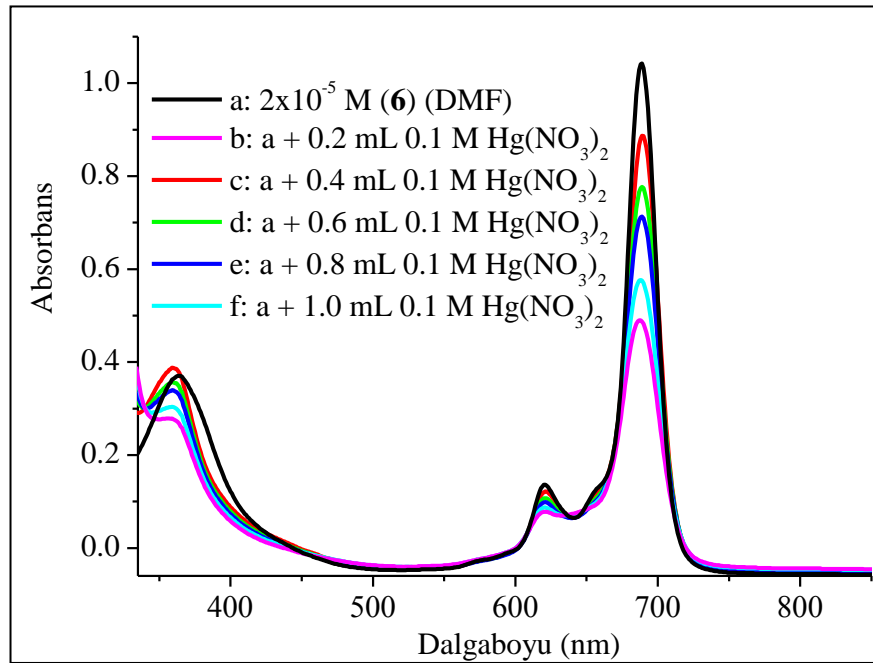
Şekil 3.33. (6) no'lu bileşiğin ( $C = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

Daha sonra farklı derişimlerdeki metanoldeki  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  metal tuzu çözeltileri (6) bileşiğinin DMF'deki ftalosiyanın çözeltilerine ilave edildi. (6) Bileşiğe metanoldeki  $\text{Ag}^+$  çözeltileri ilave edildiğinde Q–bandının 6 nm kadar maviye kaydığı ve 639 nm'de yeni yayvan bir band oluştuğu gözlemlendi (Şekil 3.34.). Metanol içerisindeki  $\text{Hg}^{2+}$  çözeltileri (6) bileşiğine ilave edildiğinde ise yaklaşık 2 nm'lik bir maviye kayma (689'dan 687'ye) gözlemlendi (Şekil 3.35). Daha fazla  $\text{AgNO}_3$  ve  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ilave edilmesi spektrumda herhangi bir değişikliğe yol açmamaktadır. Bu davranış; periferel kükürt atomlarının  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları ile kompleksleşmesiyle kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunun engellenmesine bağlanabilir [98,173,287]. DMF içerisindeki (6) bileşiğine metanoldeki  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltileri ilave edildiğinde 689 ve 621 nm'deki absorpsiyon bandlarında herhangi bir kayma veya değişiklik olmadan azalma gözlenmemektedir (Şekil 3.36). Bu davranış seyrelme etkisine ek olarak periferel kükürt atomlarının

$Pb^{2+}$  iyonları ile çok zayıf koordine olması ya da koordine olamaması ile açıklanabilir [288].

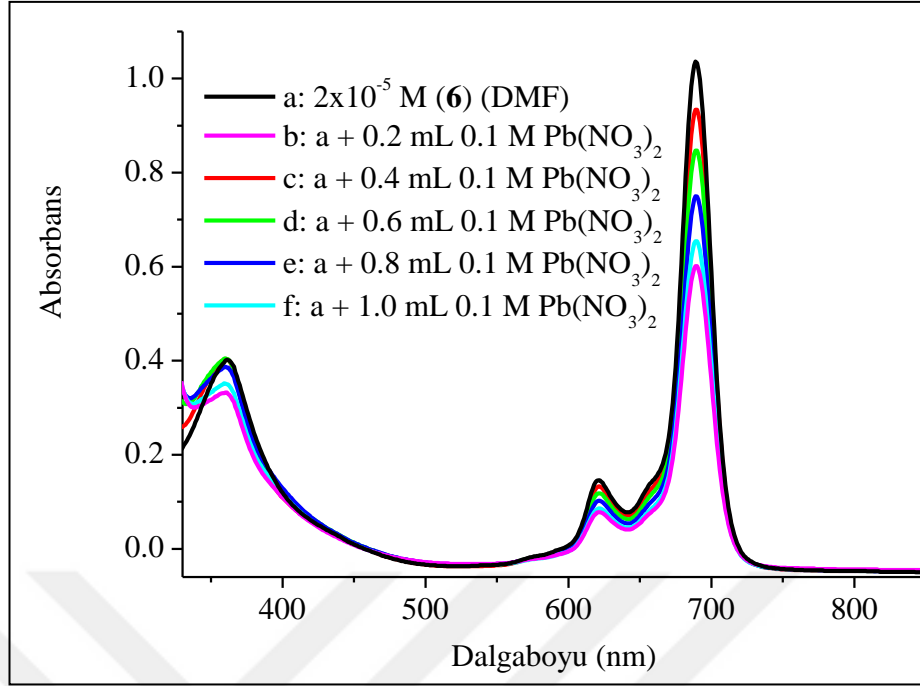


Şekil 3.34. (6) Bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,001 M  $AgNO_3$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



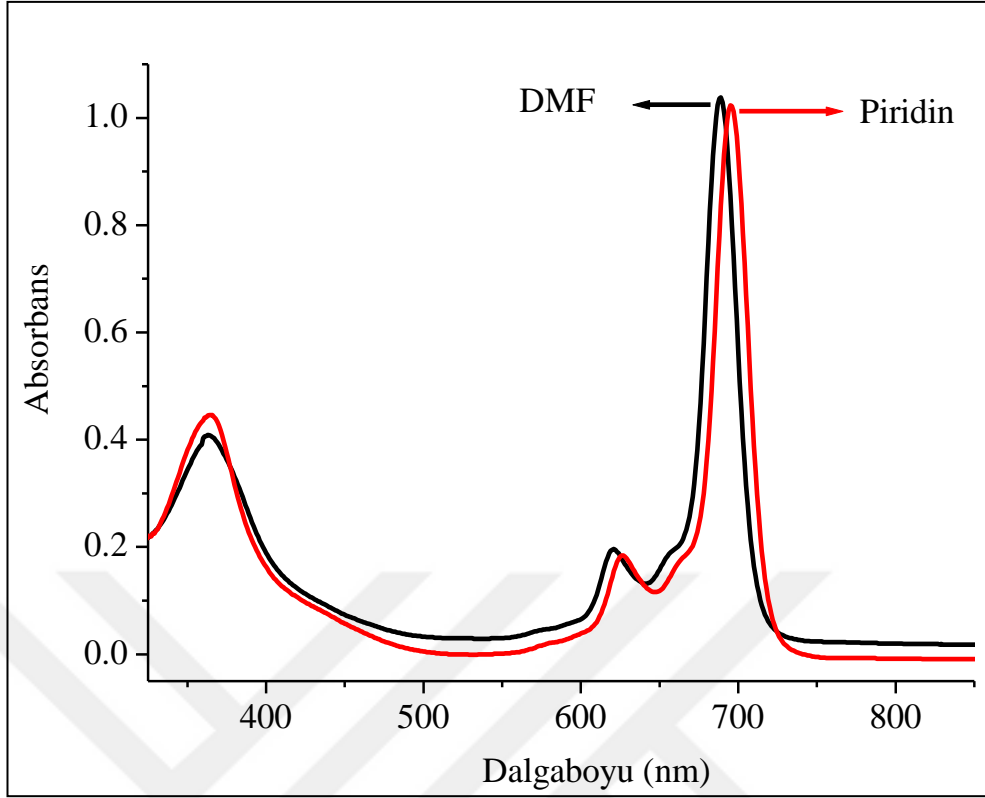
Şekil 3.35. (6) Bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $Hg(NO_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.





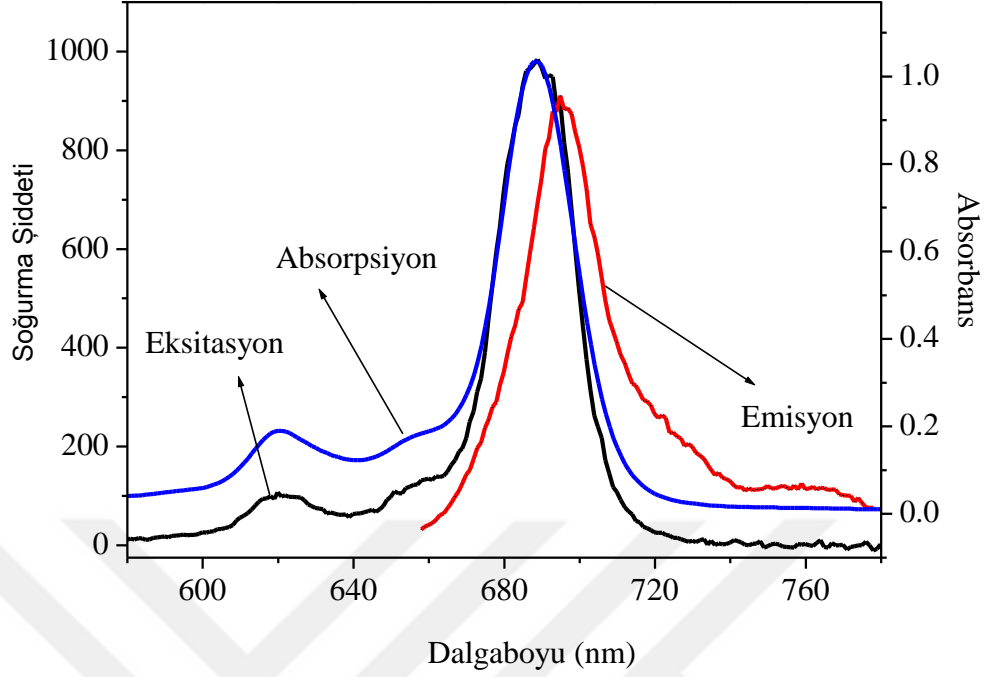
Şekil 3.36. (6) Bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $Pb(NO_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) agregasyon davranışı DMF ve piridin içerisinde çalışılmıştır (Şekil 3.37). (6) Bileşiğin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumunda çözücünün polar karakterinden dolayı maviye kayma gözlenmiştir [87].



Şekil 3.37 Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) farklı çözeltiler içerisindeki görünür bölge spektrumu

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) çözünen kısmının absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları da THF içerisinde çalışılmıştır (Şekil 3.38). Eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna oldukça benzerdir ve her ikisi de (6) no'lu bileşik için THF içerisinde floresans spektrumunun ayna görüntüsüdür. Q-band absorpsiyonunun Q-band eksitasyon spektrumunun maksimumuna olan yakınlığı, bileşiğin temel ve uyarılmış hallerinin nükleer konfigürasyonunun benzer olduğunu ve THF içerisinde uyarılma ile etkilenmediğini göstermektedir. Floresans emisyon piki  $\lambda = 656 \text{ nm}$  de gözlenmiştir. (6) Bileşiğinin bu derişim ( $2,0 \times 10^{-5}$ ) ve bu çözelti (THF) içerisinde floresans özellik gösteren monomerik türler içerdiği söylenebilir [289–36].



Şekil 3.38. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin ( $C = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) THF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu. Eksitasyon dalgaboyu = 656 nm

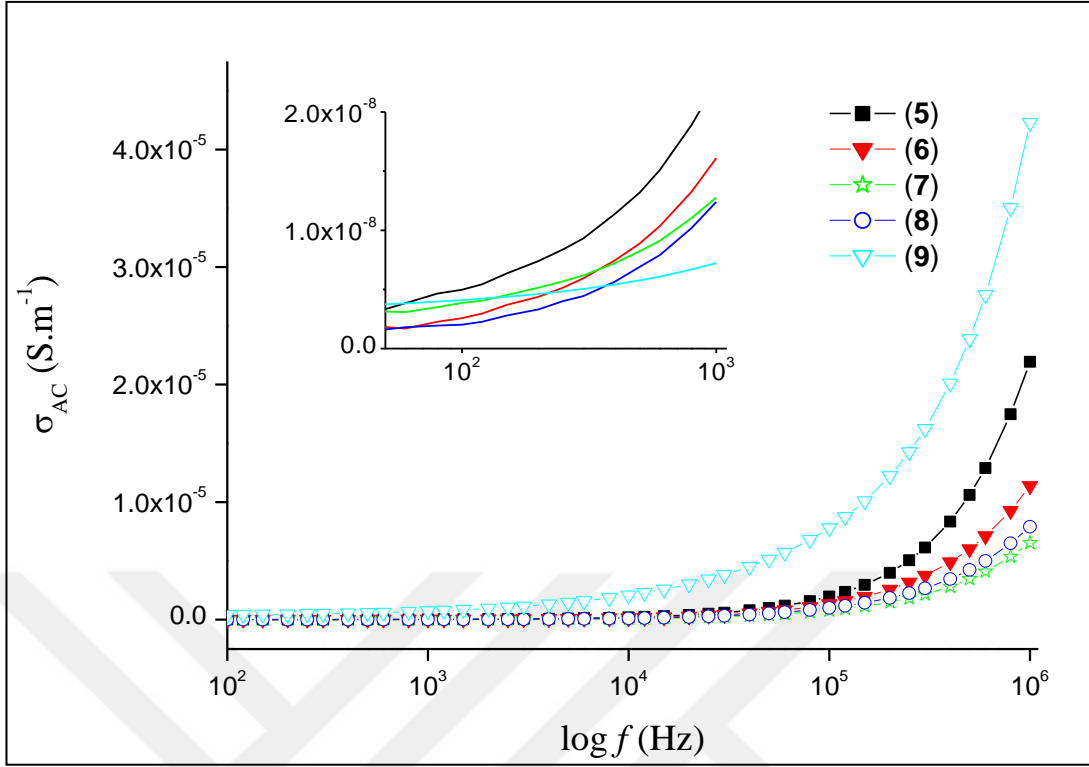
### 3.2.2. 4-(3-Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyanınların AC iletkenlik özellikleri

Metalsiz ftalosiyanın ve metal komplekslerinin farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1.Ftalosiyenin bileşiklerinin (5–9) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri

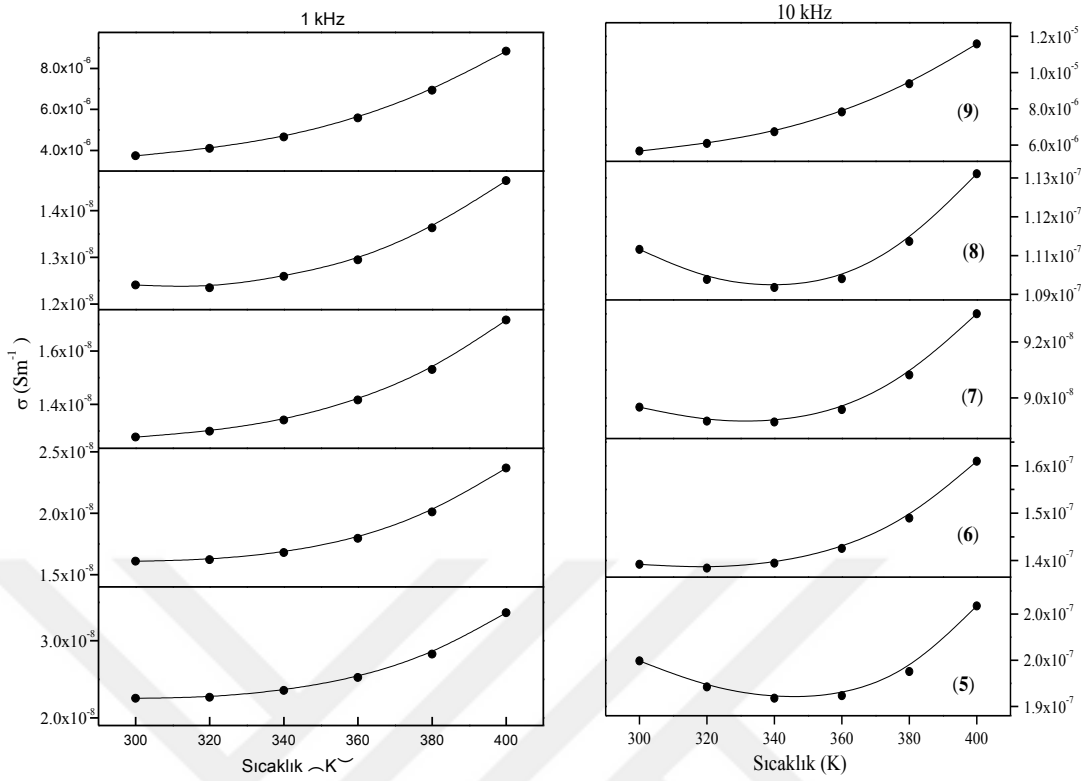
Bileşik	Pellet Kalınlığı (mm)	İletkenlik ( $S \cdot m^{-1}$ )			
		1 kHz		1 MHz	
		Oda koşulları	Vakum atmosferi	Oda koşulları	Vakum atmosferi
(5)	0,554	$7,05 \times 10^{-8}$	$1,61 \times 10^{-8}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$
(6)	0,558	$1,82 \times 10^{-9}$	$1,28 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$6,53 \times 10^{-6}$
(7)	0,638	$4,98 \times 10^{-8}$	$1,24 \times 10^{-8}$	$2,19 \times 10^{-5}$	$7,90 \times 10^{-6}$
(8)	0,549	$1,59 \times 10^{-6}$	$3,74 \times 10^{-6}$	$2,93 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^{-5}$
(9)	0,720	$5,39 \times 10^{-8}$	$2,25 \times 10^{-8}$	$3,47 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-5}$

Süstitüe ftalosiyeninlerin çoğunda olduğu gibi, bu çalışmada da AC iletkenlik değerleri yarı-iletken maddelerin iletkenlik değerleri arasındadır [26,293]. Hava atmosferindeki ölçümlerde bir artış olmasına rağmen değerlerin aynı üstel kuvvettedir [294]. Hava atmosferinde elde edilen AC iletkenlik değerleri vakum atmosferinde elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bu durum muhtemelen havadan absorplanan oksijen molekülünden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninlerin AC iletkenlik değerleri  $\sim 10^{-8}$  ila  $10^{-5} S \cdot m^{-1}$  arasındadır. Şekil 3.39.'da 300 K'de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği verilmiştir. Düşük frekanslarda ftalosiyenin bileşiklerini AC iletkenlik değerleri frekansa çok güçlü bir şekilde bağlı değil iken yüksek frekanslarda,  $10^5$  Hz üzerinde, AC iletkenlik frekansa güçlü bir şekilde bağlıdır ve frekansla birlikte belirgin bir artış gözlenir [295].



Şekil 3.39. Ftalosiyani bileşiklerinin (5–9) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^3$  Hz) AC iletkenlik grafiği).

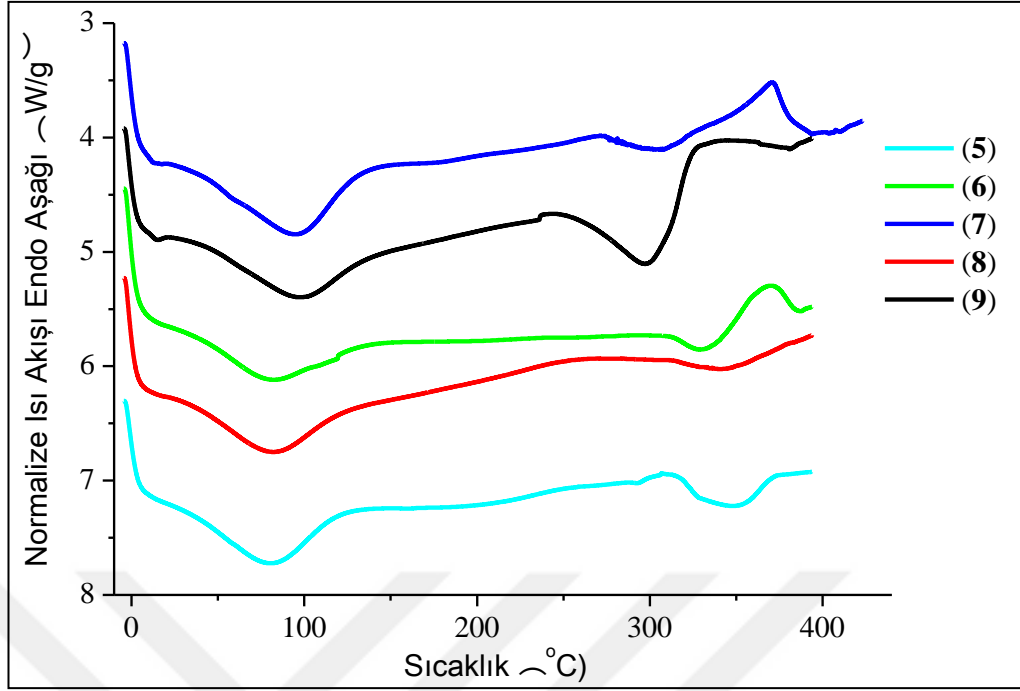
Ftalosiyani bileşiklerinin AC iletkenlik değerlerine karşı sıcaklık grafiği 1 kHz ve 10 kHz’de verilmektedir (Şekil 3.40.). Klasik iletkenlik teorisine uygun olarak, AC iletkenlik değerlerinde sıcaklık artışı ile birlikte bir artış gözlenmektedir. Bu davranış serbest hacmin ve yük taşıyıcıların termal hareketliliğinin artmasına atfedilebilir.



Şekil 3.40. Ftalosiyenin bileşiklerinin (5–9) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği.

### 3.2.3. 4–(3–Hidroksipropilmerkapt)ftalonitril (3) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyeninlerin termal özellikleri

Metalsiz ftalosiyenin (5) ve metaloftalosiyeninlerin (6–9) DSC ölçümleri maddeler numuneler 10 °C/dakika tarama hızında –4 °C ile 400 °C arasında gerçekleştirildi (Şekil 3.41.). Araştırılan bölgede tüm ftalosiyeninler için hem endotermik hem de ekzotermik değişimler tespit edildi [296]. Termogramlarda 50 °C ve 125 °C’de gözlenen yayvan pikler bütün ftalosiyenin bileşiklerinin hazırlanması sırasında su ve alkol salımına veya saklama sırasında adsorblanan nem ya da hava gazlarının salımına atfedilebilir [297]. Termogramlarda (6), (7) ve (9) bileşikleri için sırasıyla 328, 309 ve 297 °C’lerde yayvan bir erime piki vardır. Metalsiz ftalosiyenin (5) ve bakır(II) ftalosiyenin (6) bileşikleri için DSC eğrilerinde erime noktası görülmemektedir. Bileşik (6), (7) ve (9) için bozunma etkisinden hemen önce oksidasyonu işaret eden belirgin bir ekzotermik pik gözlenirken, bu ekzotermik pik (5) ve (6) no’lu bileşikler için çok belirgin değildir. Yapılan ikinci ısıtma sırasında 440 °C’ye kadar termal geçmiş herhangi bir ısı akışı etkisi göstermemektedir.



Şekil 3.41. (5–9) Bileşiklerine ait DSC termogramı.

Ftalosiyanın bileşiklerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (6) > (7) > (9) > (5) > (8) şeklindedir (Tablo 3.2). Bakır içeren ftalosiyanın (8) en çabuk bozunan ftalosiyanınken Zn-, Ni- ve Co-içeren metaloftalosiyanınler bu çalışma koşulları altında oldukça iyi termal dayanıklılık göstermektedir.

Tablo 3.2. Ftalosiyanın bileşiklerinin (5–9) termal özellikleri

Bileşik	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Temel bozunma sıcaklığı (°C)
(5)	313	347
(6)	371	387
(7)	370	393
(8)	311	341
(9)	344	380

### 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyani-natoçinko(II) (6) Kullanılarak Halka Açılması Polimerizasyonu Yöntemi ile Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bölüm 2.4.4.'te anlatıldığı üzere  $\epsilon$ -kaprolaktonunun halka açılma polimerizasyonu reaksiyonu başlatıcı olarak 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(3-hidroksipropil-merkapt)ftalosiyani-natoçinko(II) (6) bileşiği varlığında kalay(II) oktanoat katalizörlüğünde 115 °C'de gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonlarında

başlatıcı miktarı (6) sabit tutularak, farklı miktarlarda  $\epsilon$ -kaprolakton kullanıldı. Polimerizasyon koşulları ve molekül kütleleri bile ilgili veriler Tablo 3.3.'te verilmektedir.

Tablo 3.3. (6) no'lu bileşik kullanılarak hazırlanan PCL bileşiklerinin halka açılması reaksiyon koşulları

Polimer	[M]/[I] <sup>a</sup>	M <sub>n,teorik</sub> <sup>b</sup>	M <sub>n,NMR</sub> <sup>c</sup>	M <sub>n,GPC</sub> <sup>d</sup>	M <sub>n,v</sub> <sup>e</sup>	[ $\eta$ ] <sup>f</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	% Dönüşüm
4SPCL1	30	3232,68	2959,93	2843,56	1200,83	0,0344	1,30	67
4SPCL2	60	5732,35	3319,43	3026,07	1505,24	0,0405	1,71	70
4SPCL3	90	8743,65	4029,38	3549,82	1540,99	0,0412	1,78	76

[M]/[Sn(Oct)<sub>2</sub>] = 1000/1, polimerizasyon süresi 24 saat, polimerizasyon sıcaklığı 115 °C

<sup>a</sup> M= CL; I= Başlatıcı

<sup>b</sup> M<sub>n,teorik</sub> = ([M]/[I]) × M<sub>monomer</sub> × % Dönüşüm + M<sub>başlatıcı</sub> (M<sub>monomer</sub> = 114,14 ve M<sub>başlatıcı</sub> = 938,47g/mol).

<sup>c</sup> M<sub>n,NMR</sub> <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında 3.65 ppm civarındaki primer hidroksi metilen son grupları sinyallerinin (–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 4.06 ppm civarındaki polimer ana zincirindeki metilen grupları (–OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO–) sinyallerine integral oranlarından belirlendi.

<sup>d</sup> M<sub>n,GPC</sub> ve M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> Polistiren standardı kullanılarak GPC tekniği ile belirlenen değerlerden düzeltme formülü ile hesaplandı: M<sub>n,PCL</sub> = 0,259 × M<sub>n,GPC</sub><sup>1,073</sup>

<sup>e</sup> M<sub>n,v</sub> 30±0.1 °C'de DMF içerisinde ölçülen [ $\eta$ ] değerlerinden faydalanılarak verilen formüle göre hesaplandı: [ $\eta$ ] = 1,94 × 10<sup>-4</sup> M<sub>v</sub><sup>0,73</sup>.

<sup>f</sup> [ $\eta$ ], intrinsik viskozite

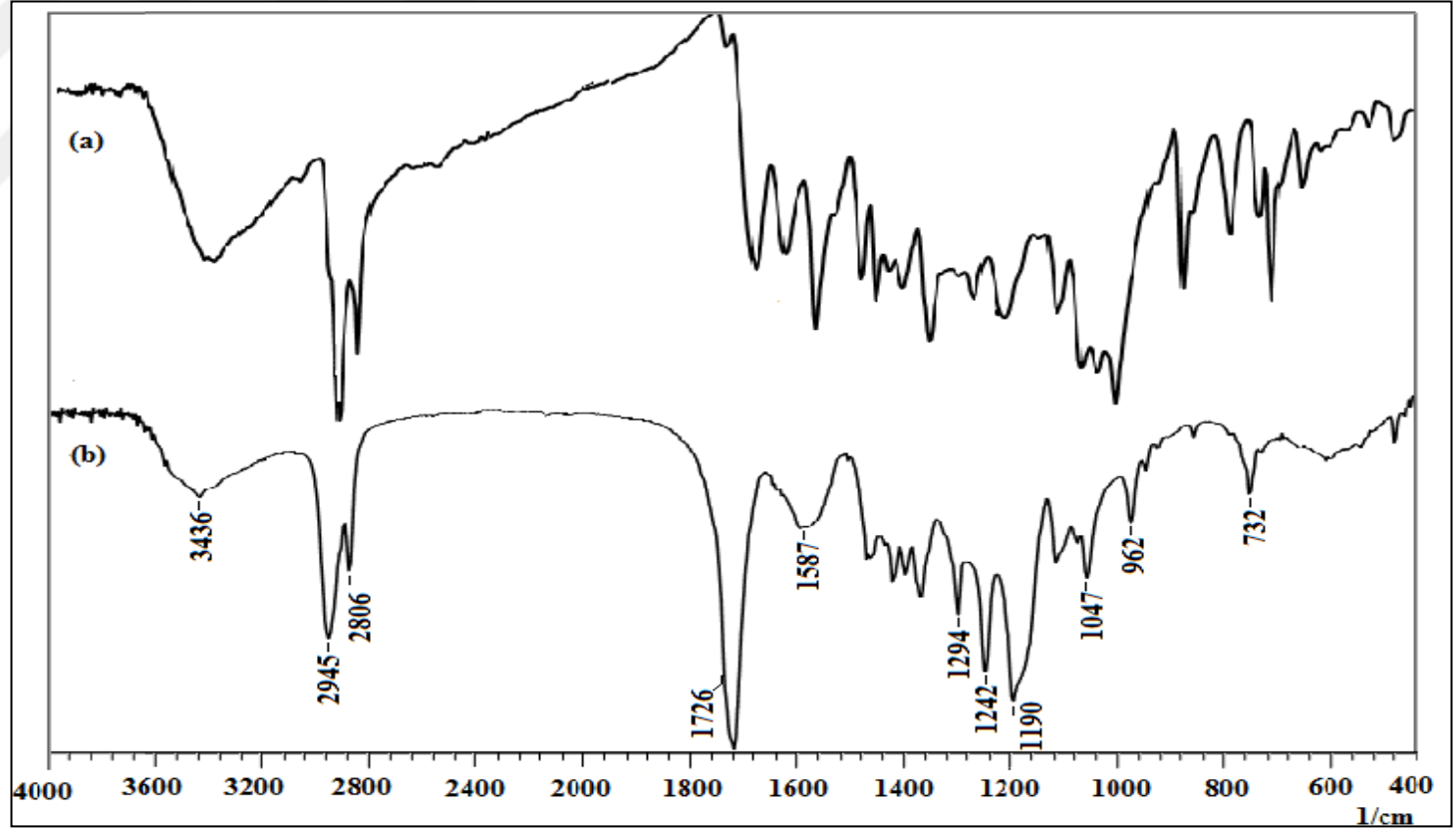
Elde edilen yıldız polimerlerin yapıları, FT–IR, <sup>1</sup>H–NMR, DSC, TGA ve GPC verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4SPCL1 (10) bileşiğine ait FT–IR spektrumunda (6) bileşiğinin spektrumuna ek olarak 1726 cm<sup>-1</sup>'de karbonil gerilme titreşim frekansının gözlenmesi PCL bloğunun yapıya dahil olduğunun bir göstergesidir (Şekil 3.42.). PCL bloğuna ait diğer karakteristik bandlar 1294, 1242 ve 1190 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir [298]. Bu bandlar sırasıyla C–O ve C–C gerilme, asimetrik C–O–C gerilme ve simetrik C–O–C gerilme titreşimlerine aittir. Şekil 3.43.'de 4SPCL1 (10), 4SPCL2 (11) ve 4SPCL3 (12) bileşiklerine ait FT–IR spektrumları birlikte verilmektedir. Spektrumda 3400 cm<sup>-1</sup>'lerde gözlenen –OH piklerinin şiddetinin azaldığı buna karşılık 1726 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C=O piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum yapıda CL birimlerinin artmasına atfedilebilir. Ayrıca polimerizasyonun bir sonucu olarak

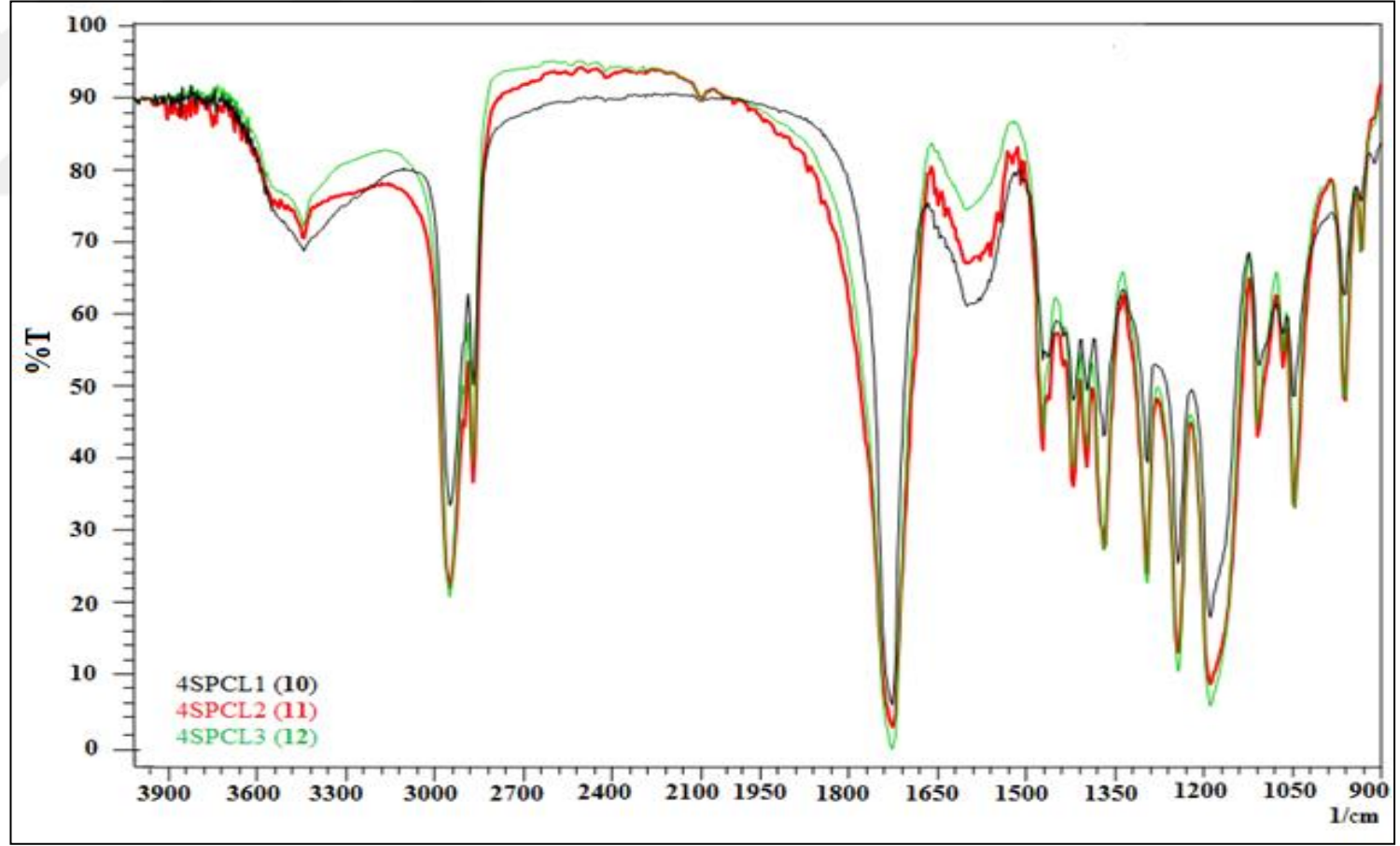


polimerin molekül kütlesi arttıkça ester bağı oluşumundan kaynaklanan ve karbonil piklerinin şiddetlerinde gözlenen artıştan dolayı  $\epsilon$ -CL polimerizasyonunun -OH grupları üzerinden yürüdüğü söylenebilir [258]. Ftalosiyanın iskeletinin -C=N- ve -C=C- gruplarına ait sırasıyla  $1656\text{ cm}^{-1}$  ve  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf piklerin 6 ve PCL birimlerinin bütünleşmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmasına atfedilebilir.

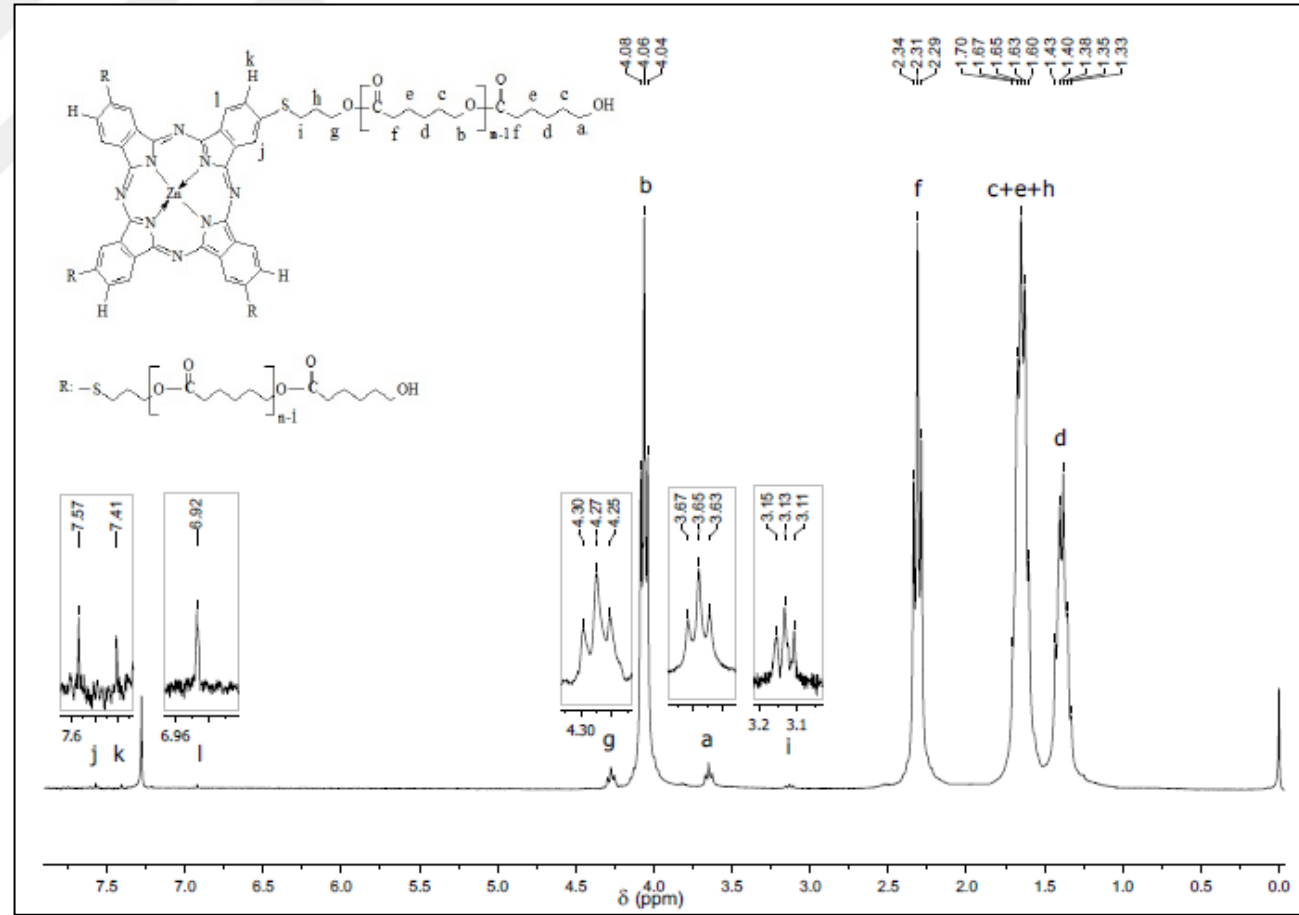
Şekil 3.44.'te 4SPCL1 (10) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda (6) no'lu bileşiğe ait 4,87 ppm de gözlenen primer -O-H grubu protonlarına ait piklerin kaybolduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan spektrumda hedeflenen 4SPCL1 bileşiğine ait alifatik protonlar  $\delta= 4,27$  (t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 4,06 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 3,13 (t, Ar-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2,31 (t, O=C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,63 (m, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-, Ar-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) ve 1,38 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-) ppm'de ortaya çıkmaktadır. Spektrumda zincir sonuna ait -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH proton ise  $\delta= 3,65$  (t -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) ppm'de gözlenmektedir. Bunun yanında  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (6) bileşiğinin aromatik protonlarına ait sinyallerin 7,57 (s, ArH), 7,41 (s, ArH), 6,92 (s, ArH) ppm değerlerinde gözlenmesi polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.42. (a) Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiğine (b) Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1 (10) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

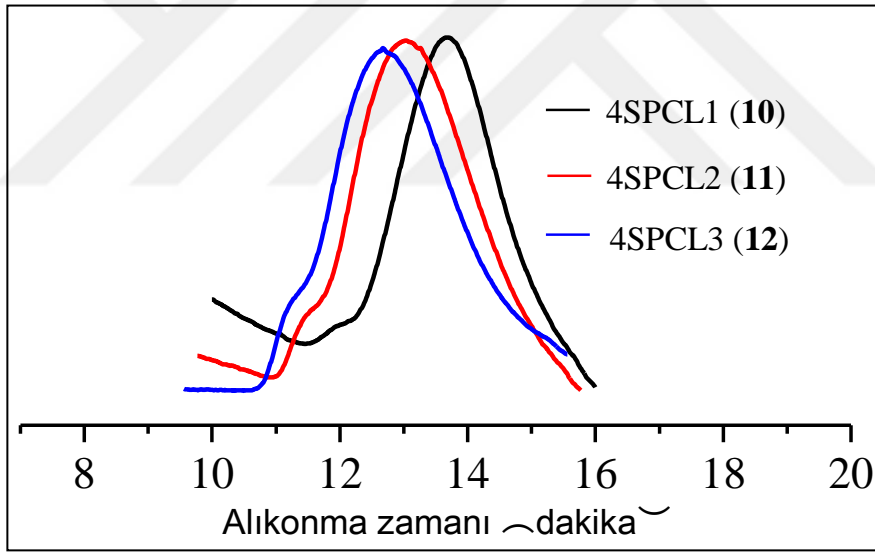


Şekil 3.43. Tetrasübstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları



Şekil 3.44. Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanin çekirdekli 4SPCL1 (10) bileşiğine ait  $^1H$ -NMR spektrumu.

Genel olarak kabul edilen yaklaşıma göre, sayıca ortalama mol kütleleri ( $M_n$ ),  $H^b$  metilen protonlarına ait integral alanın  $H^a$  hidroksi metilen son gruplarının integral alanına oranından hesaplanmaktadır (Bölüm 2.4.10) [299]. Her bir PCL kolunun uç kısmının primer hidroksil son grubu, iç kısımların ise esterik metilenoksi gruplarıyla ile devam ettiği kabul edildiğinde  $^1H$ -NMR spektrumundan hesaplanan  $M_{n,NMR}$  değerlerinin  $M_{n,teo}$  değerleri ile uyum halinde olduğu söylenebilir (Tablo 3.3) [300]. Ayrıca hidroksimetilen son grubunun ( $H^a$ ) integral oranının metilenoksi ( $H^b$ ) grubunun integral alanına oranı 1,24 olarak hesaplanmıştır. Bu değer teorik değer olan 1,00'a çok yakındır. Sonuç olarak, dört kollu SPCL polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve  $\epsilon$ -CL monomerlerinin ZnPc (6) başlatıcısının periferik  $-SCH_2CH_2CH_2O-H$  grubundaki hidroksil uçlarından seçimli açıl-oksijen kopmasıyla bağlandığı söylenebilir [299,300].

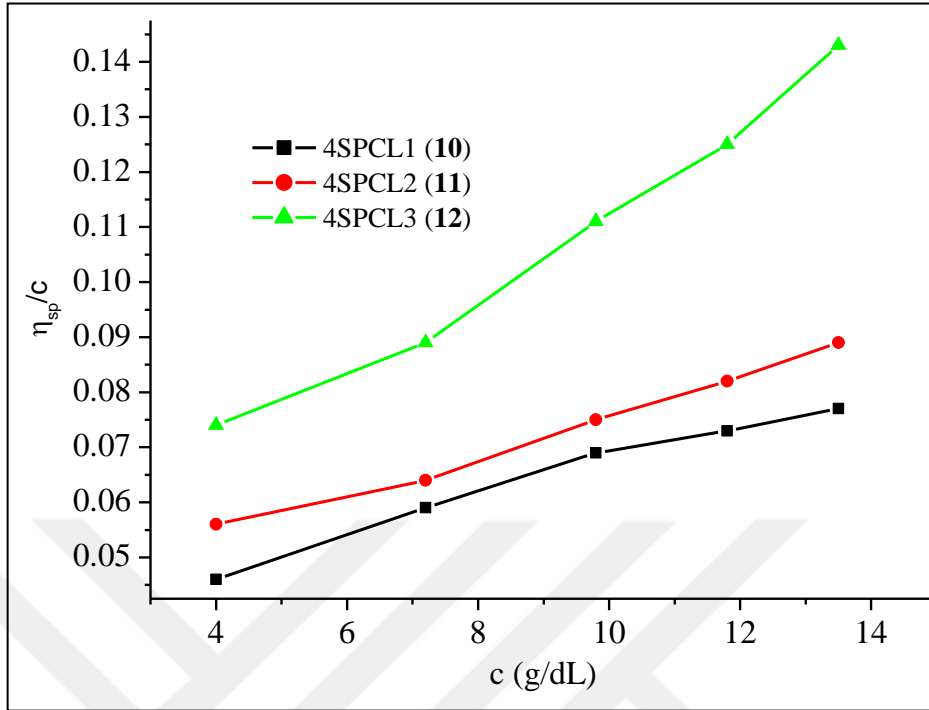


Şekil 3.45. Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 (10–12) bileşiklerine ait GPC eğrileri

Farklı  $[M]/[I]$  oranlarına sahip yıldız polimerlerin sayısal ve ağırlıkça molekül kütlelerini belirlemek üzere polistiren standartlar ile kalibre edilen geleneksel GPC yöntemi kullanıldı. Şekil 3.45 ve Tablo 3.3.'ten de görüldüğü üzere monomerin başlatıcıya oranı arttıkça 10–12 polimerlerinin ortalama molekül kütleleri de artmaktadır. Bu sonuca göre hidroksil son grubuna sahip ftalosiyanın çekirdeği yüzeyleri etkili çoğalma merkezleri olarak kullanılabilir. Tüm yıldız şekilli polimerler (10–12) simetrik ve unimodal

GPC kromotogramları göstermektedir. 10–12 Polimerlerinde kol uzunluğu arttıkça alıkonma süreleri düşük alana doğru kayması ortalama molekül kütlelerinin arttığına bir göstergesidir. Polimerlerin heterojenlik indisi değerleri Tablo 3.3.'te de görüldüğü üzere kısmen yüksektir. Bu sonuç iyi bir transesterleşme ajanı olduğu bilinen  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizörünün yüksek dönüşümlerde moleküllerarası ve molekülüçi transesterleşmenin bir sonucu olabilir [185,234]. 4SPCL3 (12) bileşiği için 7169 g/mol olarak bulunan  $M_{n,\text{GPC}}$  değerinin teorik ve  $^1\text{H-NMR}$  molekül kütlesi değerlerinden gösterdiği sapma lineer ile yıldız polimerlerin çözelti içerisindeki hidrodinamik hacim farkına atfedilebilir. Bölüm 2.4.9.'da dallanmış polimerler için verilen düzeltme faktörü uygulandığında 12 bileşiği için  $M_{n,\text{GPC}}$  3549,82 g/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer 12 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan bulunan molekül kütlesi değerlerine oldukça yakındır. Sayıca ortalama molekül kütleleri  $M_{n,\text{NMR}} > M_{n,\text{teorik}} > M_{n,\text{GPC}}$  şeklinde sıralanmaktadır. 10–12 bileşikleri için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından hesaplanan sayıca ortalama mol kütleleri GPC tekniğiyle bulunan değerlerden oldukça yüksektir. GPC cihazlarının kalibrasyonu lineer polimerlerle yapıldığı için yıldız ve dallanmış polimerlerin kompakt küresel yapılarından dolayı, bu tür polimerlerin molekül kütleleri GPC tekniği ile gerçek değerden daha düşük tahmin edilir. Bu nedenle  $\epsilon\text{-CL}$ 'un halka açılması polimerizasyonunda molekül kütlesi hesaplamak için  $^1\text{H NMR}$  analizini kullanmanın daha doğru olduğu söylenebilir [3001,302].

10–12 Polimerlerinin DMF çözücüsü ile taze olarak hazırlanan çözeltilerinin intrinsik viskoziteleri Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak belirlendi.  $\eta_{sp}/C$  değerlerine karşı polimer derişimi grafiğinin ekstrapolasyonu ile bulunan intrinsik viskozite değerleri kullanılarak Bölüm 2.4.10'da verilen eşitliğe göre viskozite molekül kütleleri ( $M_v$ ) hesaplandı. Tablo 3.3 ve Şekil 3.46'dan da görüldüğü üzere intrinsik viskozite değerleri ve  $M_v$  değerleri  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte artmaktadır. Ayrıca Şekil 3.46'dan görüldüğü üzere 10–12 polimerlerinin derişimlerinin artmasıyla viskozite değerlerinde de artış olduğu gözlenmektedir.



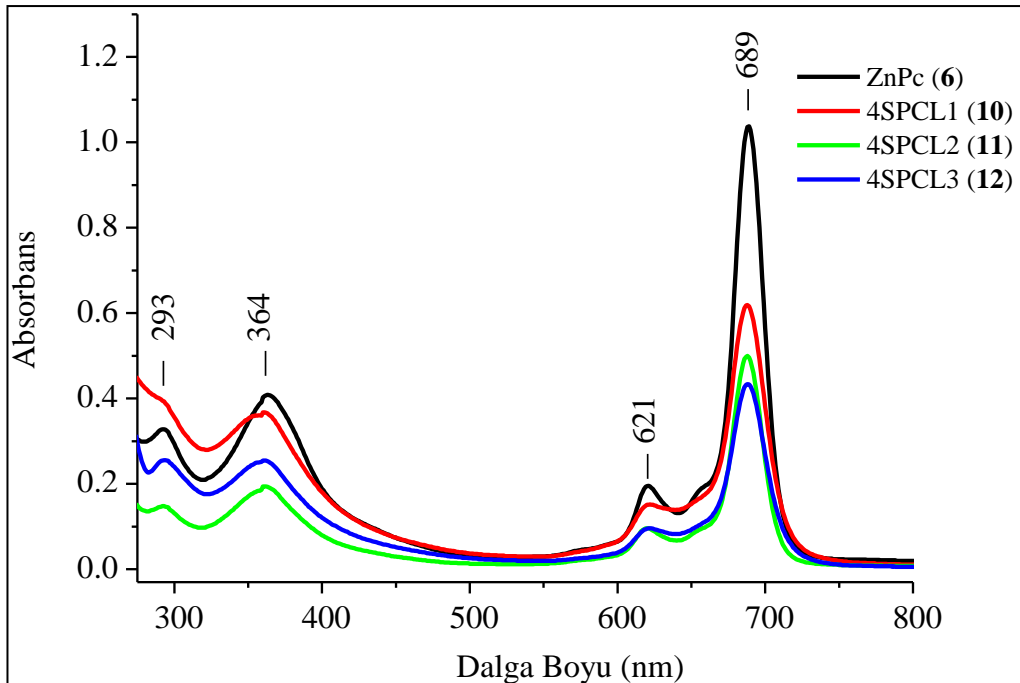
Şekil 3.46. Tetrasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 (10–12) bileşiklerine ait  $\eta_{sp}/c$ 'ye karşı c grafiği

### 3.3.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanoçinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin elektronik absorpsiyon özellikleri

ZnPc (6) bileşiği kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen 10–12 polimerlerinin elektronik absorpsiyon özellikleri DMF çözeltileri içerisinde çalışıldı. Şekil 3.47.'de başlangıç bileşiği 6 ile birlikte 10–12 yıldız polimerlerinin UV–Vis spektrumları bir arada verilmektedir. ZnPc (6) bileşiğinin elektronik spektrumunda gözlenen karakteristik iki absorpsiyon bölgesi olan Q- ve B-bandı bölgeleri benzer şekilde bu spektrumlarda da görülmektedir. Yıldız polimerik birimler içeren 4SPCL1 (10) bileşiğinin DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV–Vis spektrumunda Q bandlarına ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri  $\lambda_{max}/(\log \epsilon)$  nm: 688 (4,62) ve 621 (4,01) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 364 (4,39), 293 (4,20) nm'de gözlenmektedir. 4SPCL2 (11) bileşiğinin Q bandlarının  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri, Şekil 3.47.'de görüldüğü üzere,  $\lambda_{max}/(\log \epsilon)$  nm: 688 (4,33) ve 620 (3,64) nm'de;

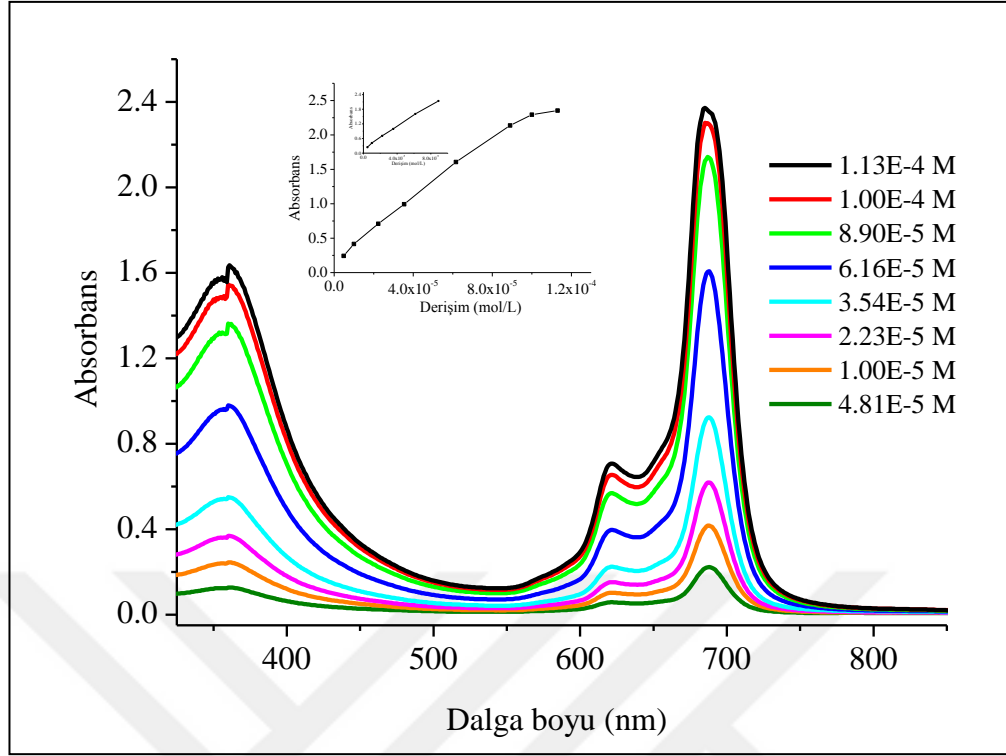
Soret bandı pikleri ise 361 (3,92), 293 (3,64) nm’de ortaya çıkmaktadır. 4SPCL3 (12) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumu incelendiğinde Q bandlarının ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişlerinin  $\lambda_{\max}/(\log \epsilon)$  nm: 688 (4,27) ve 622 (3,59) nm’de; Soret bandına ait piklerin ise 361 (4,02), 293 (3,98) nm’de olduğu görülmektedir. Çalışılan derişimde elde edilen spektrumlar,  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içerisinde olduğu için (10–12) bileşiklerinin bu derişimde monomerik halde olduğu söylenebilir.

ZnPc (6) ve 4SPCL1–3 (10–12) bileşiklerinin keskin tek bir band şeklinde ZnPc (6) için 689 nm ve 4SPCL1–3 (10–12) bileşikleri için 688 nm’de ortaya çıkan Q–bandı absorpsiyonlarının pik şiddeti molekül kütlesinin artmasıyla birlikte azalmaktadır. Sentezlenen yıldız polimerlerin (10–12) çekirdeğinde sadece bir ftalosiyanın birimi olduğu dikkate alındığında polimerlerin bağıl absorbansı ftalosiyanın (6) bileşiğinin absorbansından daha düşüktür. ZnPc içeren yıldız polimer bileşiklerinin Q–bandı absorpsiyonlarında belirgin bir değişiklik olmaması, polimerik süstitüentin zincir uzunluğunun  $\pi$ –elektron sistemini belirgin bir şekilde etkilememesine atfedilebilir [303,304].



Şekil 3.47. 4SPCL1–3 (10–12) ve çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları (C:  $2 \times 10^{-5}$  mol/L)

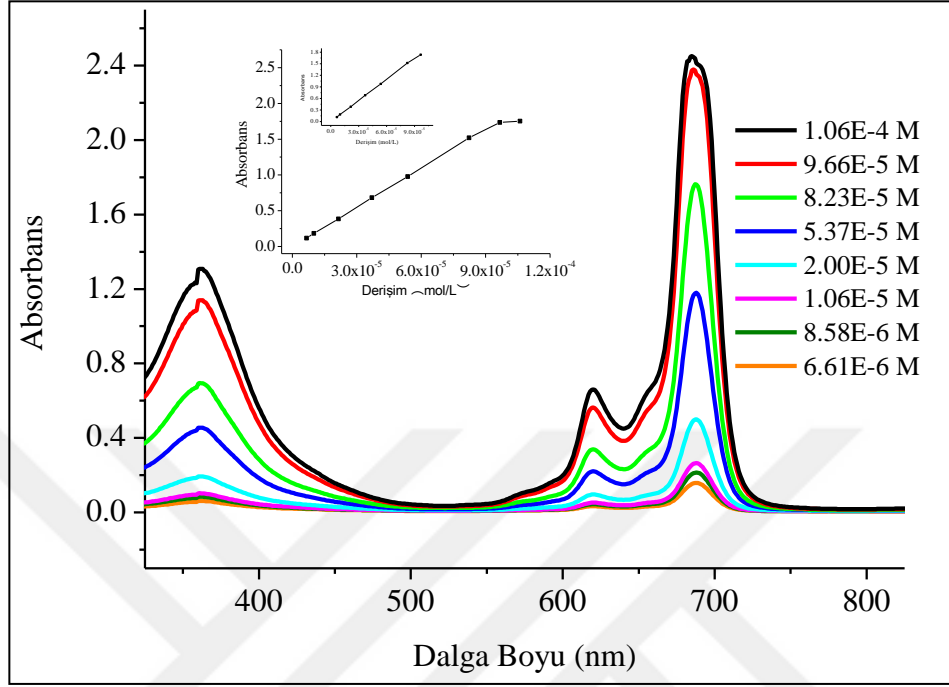




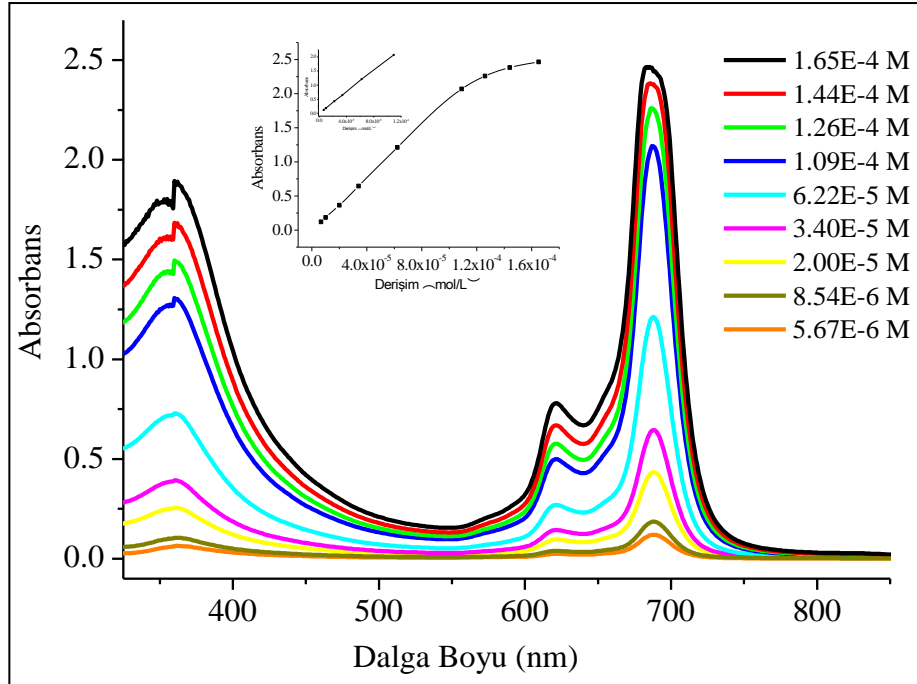
Şekil 3.48. 4SPCL1 (10) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 688 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).

Şekil 3.48–50.'de 10–12 polimerlerinin DMF çözeltilerinin UV–Vis spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlardan görüldüğü üzere, 10–12 polimerlerinin Q–bandı şiddetleri polimer derişiminin artmasıyla birlikte herhangi bir kayma ya da agregatlaşmış türlere işaret etmeyecek şekilde artmaktadır. Ayrıca en içteki grafiklerde görüldüğü gibi 4SPCL bileşikler düşük derişimlerde Lambert–Beer yasasına uygundur, ancak 10, 11 ve 12 için sırasıyla  $8,90 \times 10^{-5}$ ,  $9,66 \times 10^{-5}$  ve  $1,09 \times 10^{-4}$  M gibi daha yüksek derişimlerde bu yasadan sapma gözlenmektedir. Bölüm 3.2.1.'de belirtildiği üzere ZnPc (6)  $5,0 \times 10^{-5}$  M üzerinde Lambert –Beer yasasından sapmaktadır, bu değer 10–12 nin sapma değerinin altındadır. Polimer zincir uzunluğu arttıkça agregasyonun başlama derişiminin de yükseldiği görülmektedir. Bu davranış süstitüe oligomer ve bazı polimerlerde olduğu gibi uzun hareketli zincir süstitüentlerin yaklaşımı ile açıklanabilir. Genel olarak uzun hareketli zincirlerin agregasyonu azalttığı bilinmektedir. Bu yaklaşıma göre hareketli zincir yumaklaşır ve yeterince uzun ise, ftalosiyanin çekirdeğini sararak

moleküller arası etkileşimin başlamasını engelleyebilir [156]. Böylece zincir uzunluğu arttıkça agregasyon eğiliminin azaldığı söylenebilir.

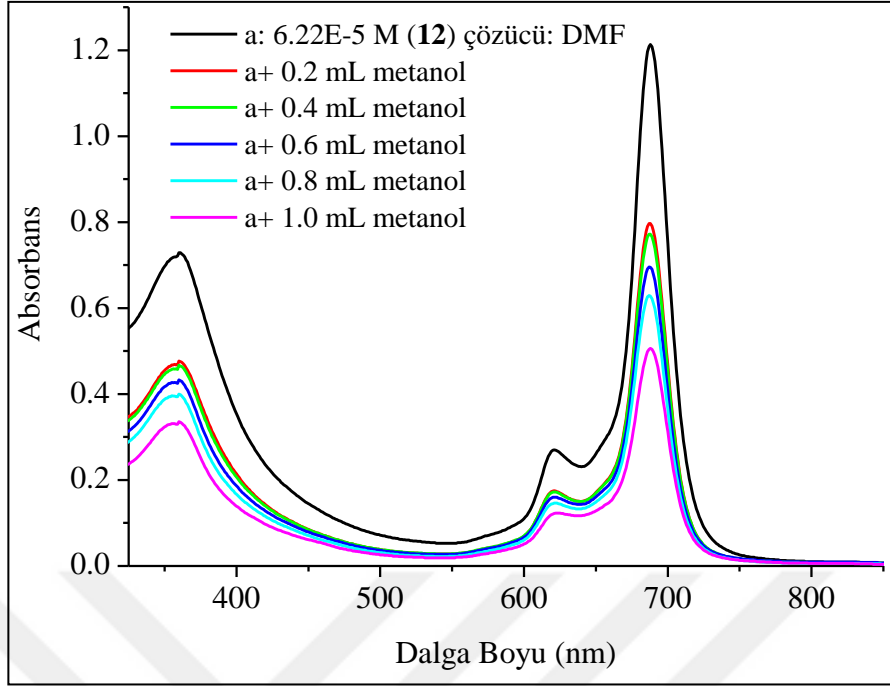


Şekil 3.49. 4SPCL2 (11) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 688 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).

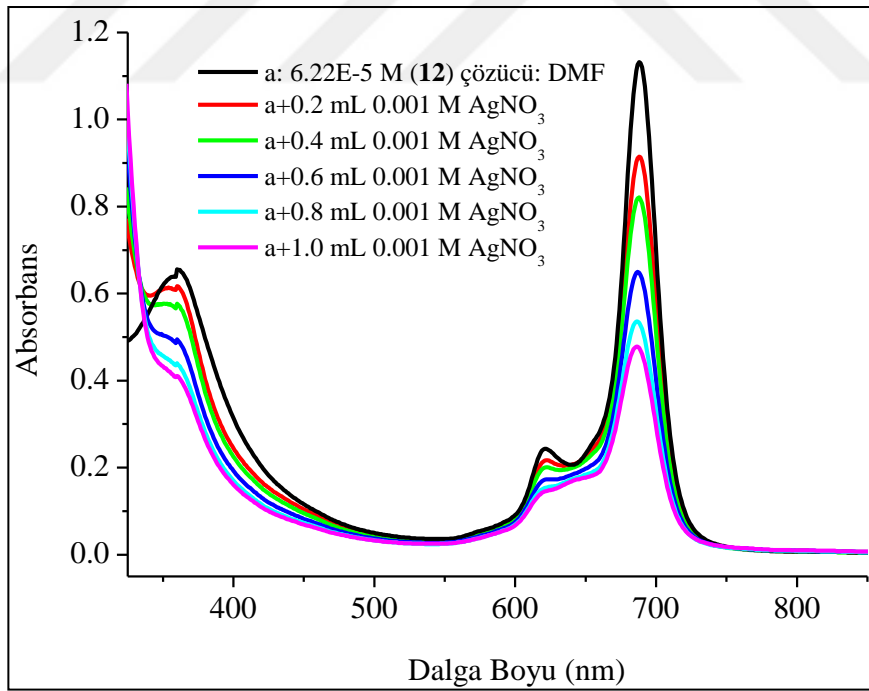


Şekil 3.50. 4SPCL3 (12) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 688 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).

4SPCL3 (12) bileşiminin agregasyon davranışı metanol içerisinde hazırlanan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile çalışıldı. İlk olarak 4SPCL3 (12) bileşiminin DMF ile hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumu üzerine metanol etkisi incelendiğinde (Şekil 3.51), çözeltiliye metanol ilave edilmesiyle birlikte Q-bandı şiddetlerinde herhangi bir kayma olmadan hafif bir azalma gözlemlendi. Bu azalma seyrelme etkisine bağlanabilir [28]. Daha sonra DMF ile hazırlanan 4SPCL3 (12) çözeltisine metanol içerisinde hazırlanan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine ilave edildi. Şekil 3.52.'den görüldüğü üzere çözelti içerisinde  $\text{Ag}^+$  derişimi arttıkça temel Q-bandının şiddeti azaldı ve yaklaşık 2 nm maviye kayma gözlemlendi. Ayrıca 621 nm'deki band kaybolurken 644 nm civarından yayvan bir band belirdi. 4SPCL3 (12) polimerinin elektronik spektrumundaki bu değişiklikler ilk olarak ftalosiyanın çekirdeğinin periferel yumuşak tiya gruplarının  $\text{Ag}^+$  ile moleküller arası koordinasyonunun yol açtığı sandviç tipi komplekslerden kaynaklanan dimerizasyon ya da oligamerizasyonun yeni bir banda yol açması ile açıklanabilir. Ayrıca periferel yumuşak kükürt atomlarının yumuşak  $\text{Ag}^+$  iyonlarıyla kompleksleşmesinin kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron salınımını engellemesine ve Q-bandlarında maviye kaymaya yol açmış olabilir [305,306].



Şekil 3.51. (a) (12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

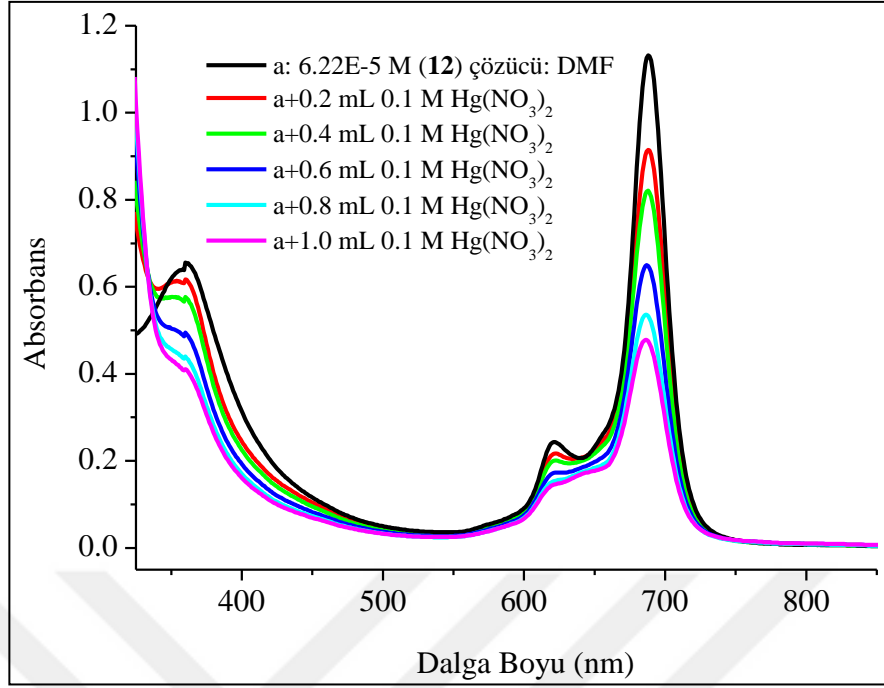


Şekil 3.52. (12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

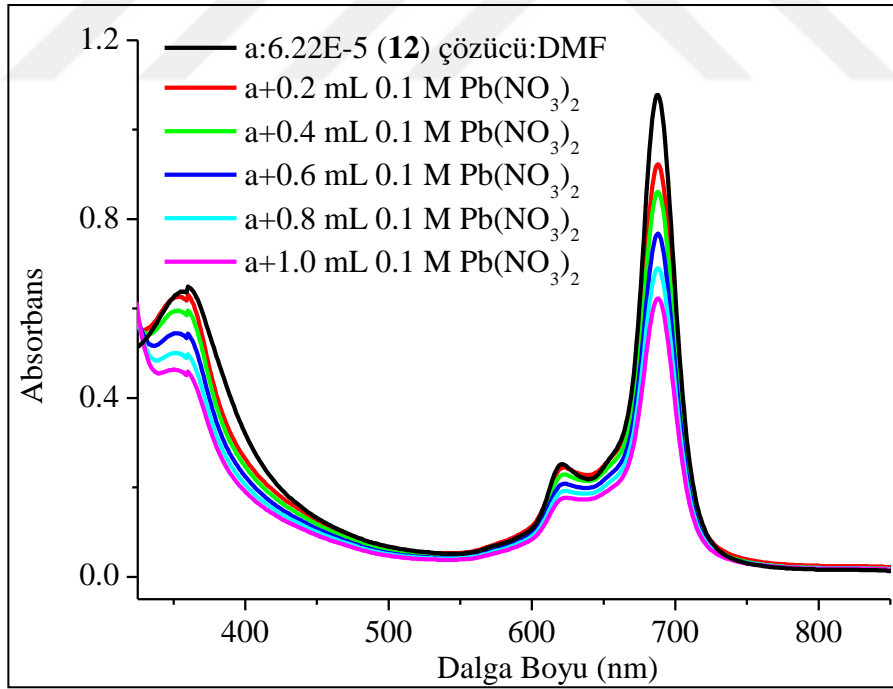
4SPCL3 (12) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltisine metanolde hazırlanan  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltileri ilave edildiğinde, 688 nm deki ana Q bandının şiddeti

herhangi bir kayma olmadan azalmaktadır (Şekil 3.53–54). 621 nm'deki bandın şiddetinde ise  $\text{Hg}^{2+}$  durumunda 2 nm'lik bir kayma ile birlikte azalma olurken,  $\text{Pb}^{2+}$  durumunda herhangi bir optik değişiklik ya da kayma olmadan düzenli bir azalma gözlemlendi. Bandlardaki azalma seyrelme etkisine ya da kükürt atomlarının  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  atomlarıyla çok zayıf koordine olmasına ya da olmamasına atfedilebilir [307]. Ayrıca periferel tiya birimlerinde hapsolan  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları basit sterik engelleme ile de moleküller arası kompleksleşmeyi engelleyebilir.





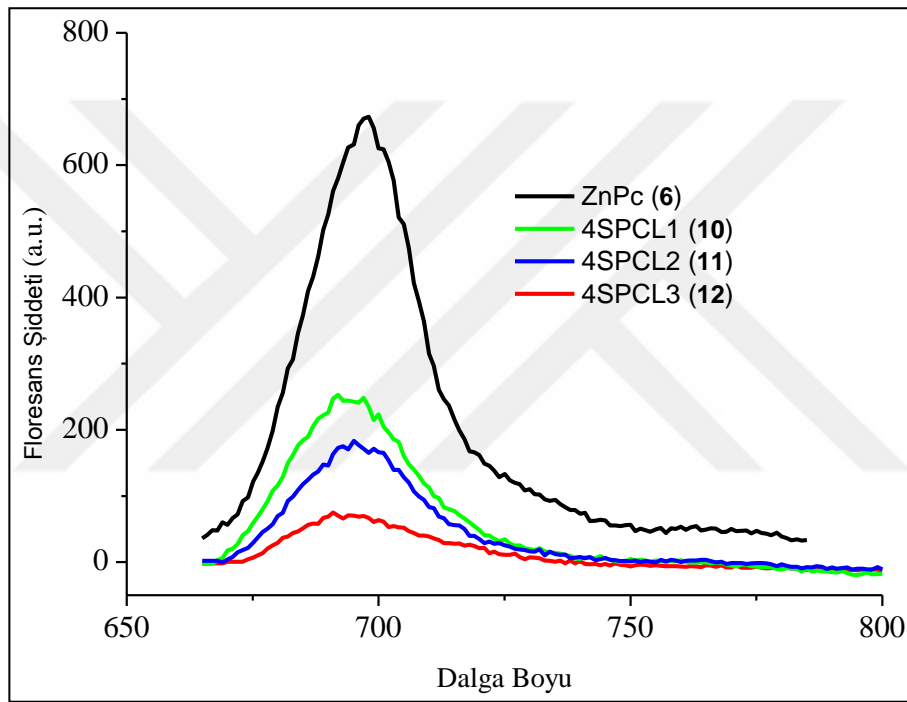
Şekil 3.53. (12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



Şekil 3.54. (12) Bileşiğinin ( $C = 6,22 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

4SPCL1–3 (10–12) bileşiklerinin çözünen kısımlarının floresans spektrumları THF içerisinde çalışılmıştır. 10–12 Polimerleri için 655 nm'deki uyarılma

boyunca sırasıyla  $\lambda = 691, 688$  ve  $687$  nm'de floresans emisyon piki gözlenmektedir. Gözlenen değerler 6 no'lu monomerik birimler içeren ftalosiyanın çekirdeğine ait olan  $694$  nm'ye oldukça yakındır. Bu sonuca göre, çalışmada uygulanan polimerizasyon koşullarında polimer çekirdeğinin lüminesans özelliğinin korunduğu söylenebilir [258,299,303]. UV-Vis spektrumlarında gözleendiği gibi floresans şiddetinin  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte toplam örnekteki ftalosiyanın yüzdesinin azalmasına bağlı olarak azaldığı söylenebilir.



Şekil 3.55. Tetrasüstitüe ZnPc (6) ve 4SPCL1–3 (10–12) Bileşiklerine ait floresans spektrumları (C:  $2 \times 10^{-5}$  mol/L)

### 3.3.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)–Tetrakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanoçinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin AC iletkenlik özellikleri

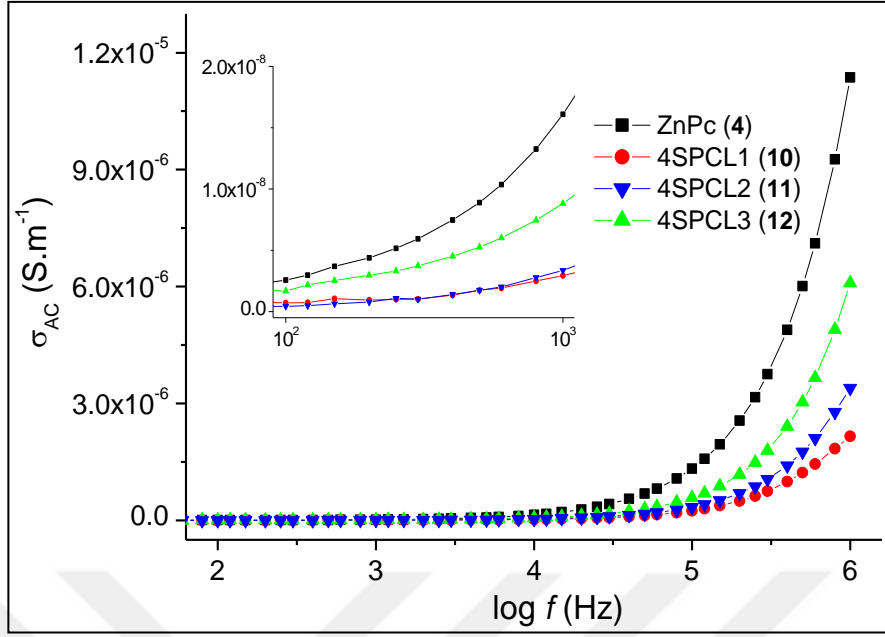
ZnPc (6) bileşiği kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen 10–12 polimerlerinin AC iletkenlik değerleri Bölüm 2.4.12.'de açıklandığı üzere çalışıldı. Tablo 3.4.'den görüldüğü üzere, 4SPCL1–3 (10–12) bileşiklerinin iletkenlik değerleri  $10^{-9}$  ila  $10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ 'dir. Bu değerler ZnPc'nin (6) oda koşullarında ve vakum altındaki değerlerinden daha

düşüktür. Bu davranış polimer zincirlerinin ftalosiyanın çekirdeğine katılmasından dolayı ftalosiyanın çekirdeklerinin istiflenmesindeki güçlüğe bağlanabilir. Ayrıca uzun polimer zincirlerinin sterik etkisi ftalosiyanın birimleri arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin zayıflamasına neden olabilir. Bunun yanı sıra, ftalosiyanın çekirdeğinin delokalize  $\pi$  elektronlarının periferik süstitüe polimer zinciriyle etkileşimi bu elektronların hareketliliğini kısıtlayabilir ve dolayısıyla iletkenliği azaltabilir. Polimer zincirinin uzamasıyla birlikte iletkenlikteki bağıl artış ise daha uzun  $\epsilon$ -CL zincirlerinin katılmasıyla topaklanmaya olan eğilimine ve katı halde daha düzenli istiflenme eğiliminin artmasına atfedilebilir [156]. Tablo 3.4.'e göre 10–12 bileşiklerinin oda koşullarında elde edilen AC iletkenlik değerleri vakum koşullarında elde edilen değerlerden daha yüksek olması havadan absorblanan oksijene bağlanabilir.

Tablo 3.4. Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri

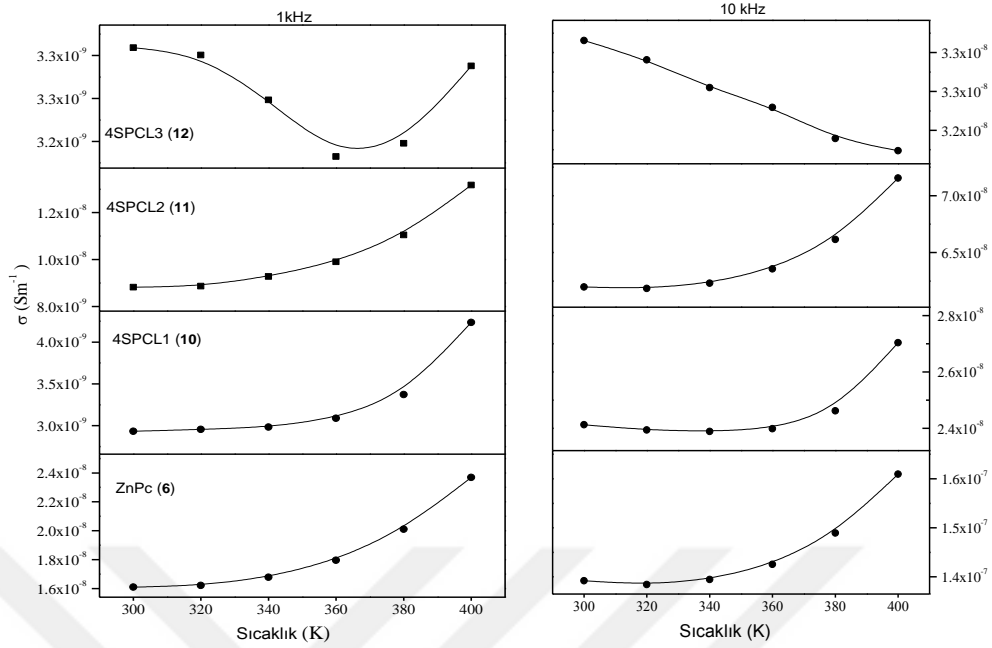
Bileşik	Pellet Kalınlığı (mm)	İletkenlik (S·m <sup>-1</sup> )			
		1 kHz		1 MHz	
		Oda koşulları	Vakum atmosferi	Oda koşulları	Vakum atmosferi
ZnPc	0,554	3,72 x10 <sup>-8</sup>	1,20 x10 <sup>-8</sup>	2,72 x10 <sup>-5</sup>	1,47x10 <sup>-5</sup>
4SPCL1	0,655	7,62x10 <sup>-9</sup>	2,93x10 <sup>-9</sup>	4,05x10 <sup>-6</sup>	2,15x10 <sup>-6</sup>
4SPCL2	0,540	1,49x10 <sup>-8</sup>	3,82x10 <sup>-9</sup>	6,97x10 <sup>-6</sup>	3,09x10 <sup>-6</sup>
4SPCL3	0,578	2,25x10 <sup>-8</sup>	8,36x10 <sup>-9</sup>	7,02x10 <sup>-6</sup>	6,39x10 <sup>-6</sup>





Şekil 3.56. Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda (20–10<sup>3</sup> Hz) AC iletkenlik grafiği)

Şekil 3.56.’da 300 K’de AC iletkenliğe karşı frekans grafiğini verilmektedir. Tablo 3. 4. ve Şekil 3.56.’ya göre 10–12’nin AC iletkenlik değerleri frekansla birlikte artmaktadır. Düşük frekanslarda ZnPc (6) ve 10–12’nin iletkenlik değerleri frekansla birlikte belirgin bir şekilde değişmemiştir. Ancak 10<sup>4</sup> Hz üzerindeki frekans değerlerinde AC iletkenlik değerleri frekanstan belirgin bir biçimde etkilenir ve frekansın artmasıyla birlikte artış gösterir [98]. Yüksek frekanslarda AC iletkenliğin artması amorf maddeler için polaron transferi ya da diğer elektron atlama modelleri için AC iletkenliğin uygulanan alanın frekansının artmasıyla birlikte düzenli olarak arttığını öneren AC iletkenlik teorisi ile uyumludur.



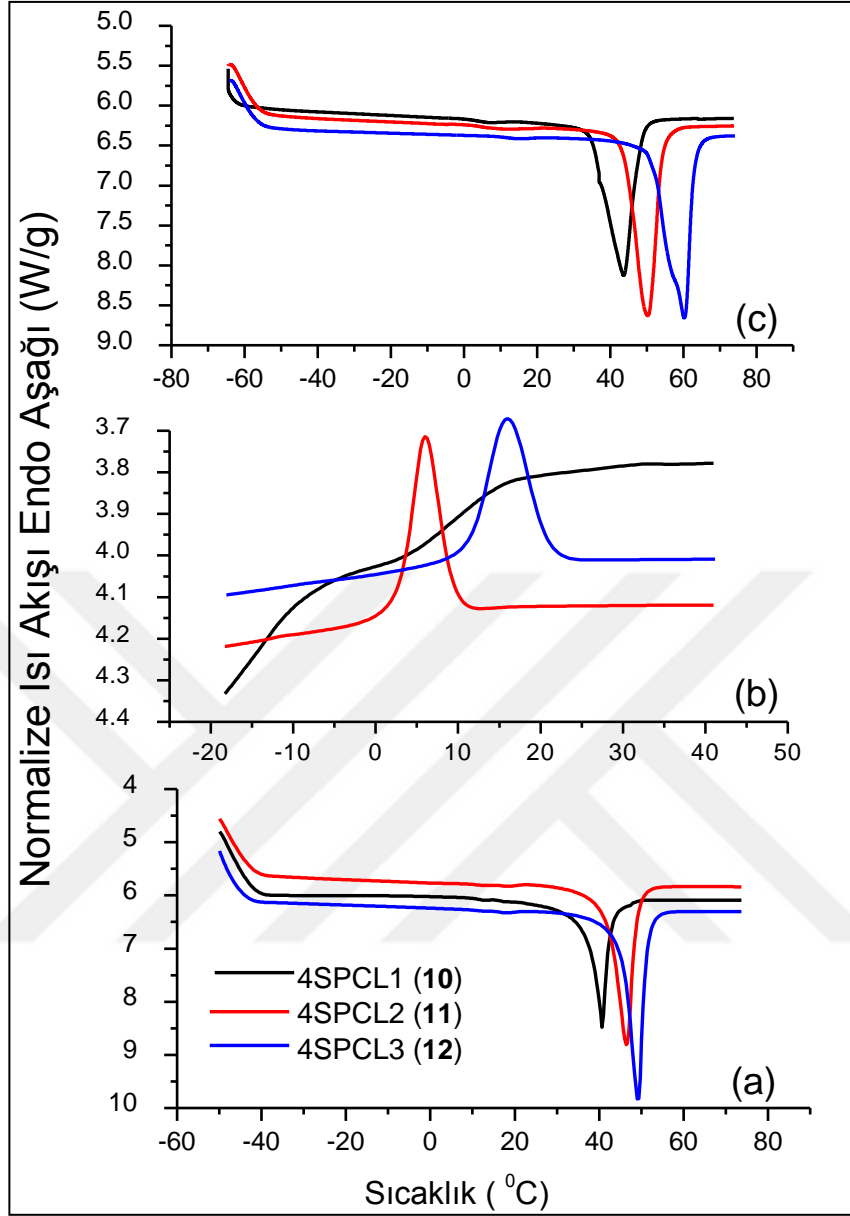
Şekil 3.57. Çinko(II) ftalosiyanın (6) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği

Sıcaklığa karşı AC iletkenlik grafiği 1 kHz ve 10 kHz’de çizilmiştir (Şekil 3.57.). İletkenliğin artan sıcaklıkla birlikte artması yük taşıyıcıların serbest hacminin ve termal hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. 4SPCL3 polimeri için 1 kHz ve 10 kHz’de farklı bir durum gözlenmektedir. 4SPCL3 (12) polimerinin iletkenliği sıcaklıkla birlikte artmamış, klasik iletkenlik teorisinin aksine azalmıştır, bu azalma değişken elektrik alandaki polarizasyon durumuna atfedilebilir [308].

### 3.3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)–Tetrakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanoçinko(II) (6) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile poli(ε–kaprolakton) polimerlerinin termal özellikleri

Farklı molekül kütlelerindeki 4SPCL1–3 (10–12) yıldız polimerlerinin erime ve kristallenme davranışlarını incelemek için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanıldı. Yıldız polimerlerinin 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrileri Şekil 3.58. ve Tablo 3.5.’de verilmektedir. Şekil 3.58.’de verilen eğrilerde yarı kristalin 4SPCL’ler için tipik olan erime

noktaları gözlenmektedir. Tablo 3.5.'e göre tüm yıldız polimerleri (10–12) ve LPCL bileşiğinin birinci ısıtma basamağında  $T_{e1} = 44,83–57,19$  °C arasında ve ikinci ısıtma basamağında  $T_{e2} = 40,70–51,54$  °C arasında unimodal birer endoterm piki gözlenmiştir. Bu sonuçlar ısıtma ve soğutma basamaklarında polimerlerin yeniden düzenlenme ve kristallenme zamanının yeterli olduğunu ve farklı büyüklüklerin ve kusurlu kristallenmenin olmadığını göstermektedir. Şekil 3.56'da 10 hariç tüm polimerin soğutma basamağında unimodal bir kristalizasyon piki gözlenmektedir.  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte PCL zincir hareketliliği azalmaktadır [309,310]. Polimer içeriğinin en düşük olduğu 10 durumunda ( $[M]/[I] = 30$ ), PCL zincirlerinin hareketliliği artar ve PCL kolları amorf biçimde bulunabilir ve böylece kristalizasyon gözlenemeyebilir. Ayrıca erime noktası ve kristalizasyon noktası zincir uzunluğunun artması ile birlikte artmaktadır. Bu sonuçlara göre PCL polimerlerinin yüksek derecede dallanmasının, PCL kollarının kristalizasyon yeniden düzenlenmesini engellediği söylenebilir [301].



Şekil 3.58. Polimerik birimler içeren ftalosiyanin bileşiklerinin (10–12) a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma DSC eğrileri.

Tablo 3.5.'e göre 4SPCL1–3 (10–12) polimerlerinin  $H_e$  ve  $X_k$  değerlerinin kol uzunluğunun artmasıyla birlikte arttığı gözlenmektedir. Bununla birlikte  $H_e$  ve  $X_k$  değerleri LPCL'nin  $H_e$  ve  $X_k$  değerlerinden belirgin bir şekilde düşüktür [258]. Bunun sebebi PCL kollarının kristalitesinin ZnPc çekirdeği ve yıldız yapının PCL kollarının etkileşimini azaltması olabilir. LCPCL bileşiğinin kristalite derecesinin 10–12'den daha yüksek olması PCL kollarının ftalosiyanin çekirdeğine kovalent olarak bağlanması sonucu kristalizasyonun bozulmasıyla açıklanabilir. Ayrıca ikinci ısıtma basamağında elde edilen  $X_{k2}$

değerlerinin birinci ısıtma basamağındaki  $X_{k1}$  değerlerinden daha düşük olmasının maruz bırakıldığı termal geçmişin 4SPCL bileşiklerinin kristalite derecesi üzerinde etkili olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

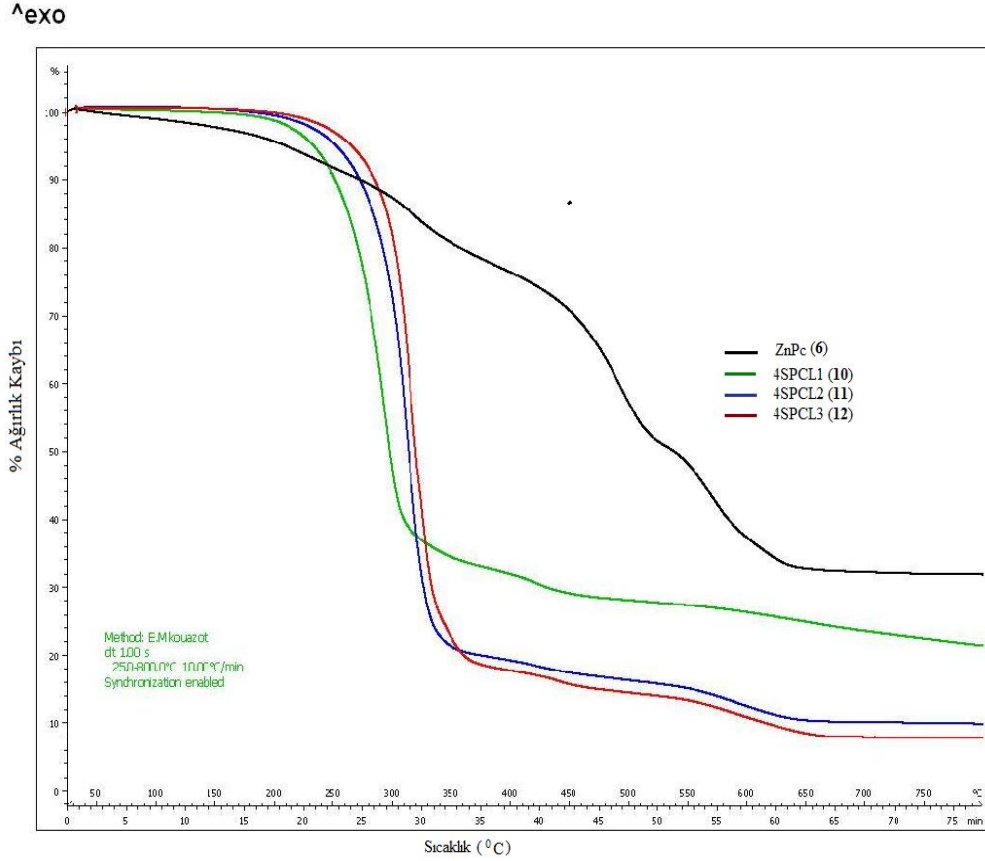
Tablo 3.5. 4SPCL1, 4SPCL2 ve 4SPCL3 polimerlerine ait ısıl davranış özellikleri

Bileşik	$T_{e1}$ (°C)	$T_{e2}$ (°C)	$T_k$ (°C)	$\Delta H_{e1}$ (J/g)	$X_{k1}$ (%)	$\Delta H_{e2}$ (J/g)	$X_{k2}$ (%)
LPCL	57,19	51,54	33,29	122,52	87,78	85,42	61,19
4SPCL1	44,83	40,70	–	–51,19	36,67	–57,11	40,90
4SPCL2	50,25	45,79	5,98	–76,24	55,33	–87,27	62,51
4SPCL3	59,91	48,77	15,84	–86,26	61,79	–98,58	70,61

4SPCL1–3 polimerlerinin termal özellikleri nitrojen atmosferinde termal gravimetrik analiz yöntemi ile incelendi. Şekil 3.59.'teki  $T_{üst}$  nokta,  $T_{maks}$  ve kalıntı değerleri Tablo 3.6.'da verildi. Periferal konumdaki poliester zincirlerin kararlılığının düşük molekül kütlelerinde daha az olduğu ve PCL termal bozunmasının hidroksil son gruplarının katılımıyla tetiklendiği bilinmektedir [301]. Buna göre daha düşük molekül kütlesi, daha yüksek hidroksil son grubu anlamına geldiği için zincir kırılması olasılığı artar ve bu polimerler daha kolay pirolize uğrarlar [301,311]. Tablo 3.6.'dan görüldüğü üzere polimer molekülü içerisinde ftalosiyanın miktarının artması ile birlikte polimer molekülü daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır. Ayrıca Şekil 3.56. ve Tablo 3.6.'ya göre polimerlerdeki temel kütle kaybının PCL bozunmasından ve geri kalan kaybın ZnPc'den (6) ileri geldiği söylenebilir [312].

Tablo 3.6. 4SPCL Bileşiklerine ait TGA sonuçları.

Bileşik	T <sub>üst</sub> nokta (°C)	T <sub>maks</sub> (°C)	Kalıntı (%)
ZnPc (6)	124		32.00
LPCL	313.21	352	4.46
4SPCL1 (10)	232	288	21.71
4SPCL2 (11)	264	307	10.02
4SPCL3 (12)	278	318	7.16



Şekil 3.59. Polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (10–12) TGA eğrileri.

### 3.4. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkapt)–4,5–disiyanobenzen (4) Sentezi ve Karakterizasyonu

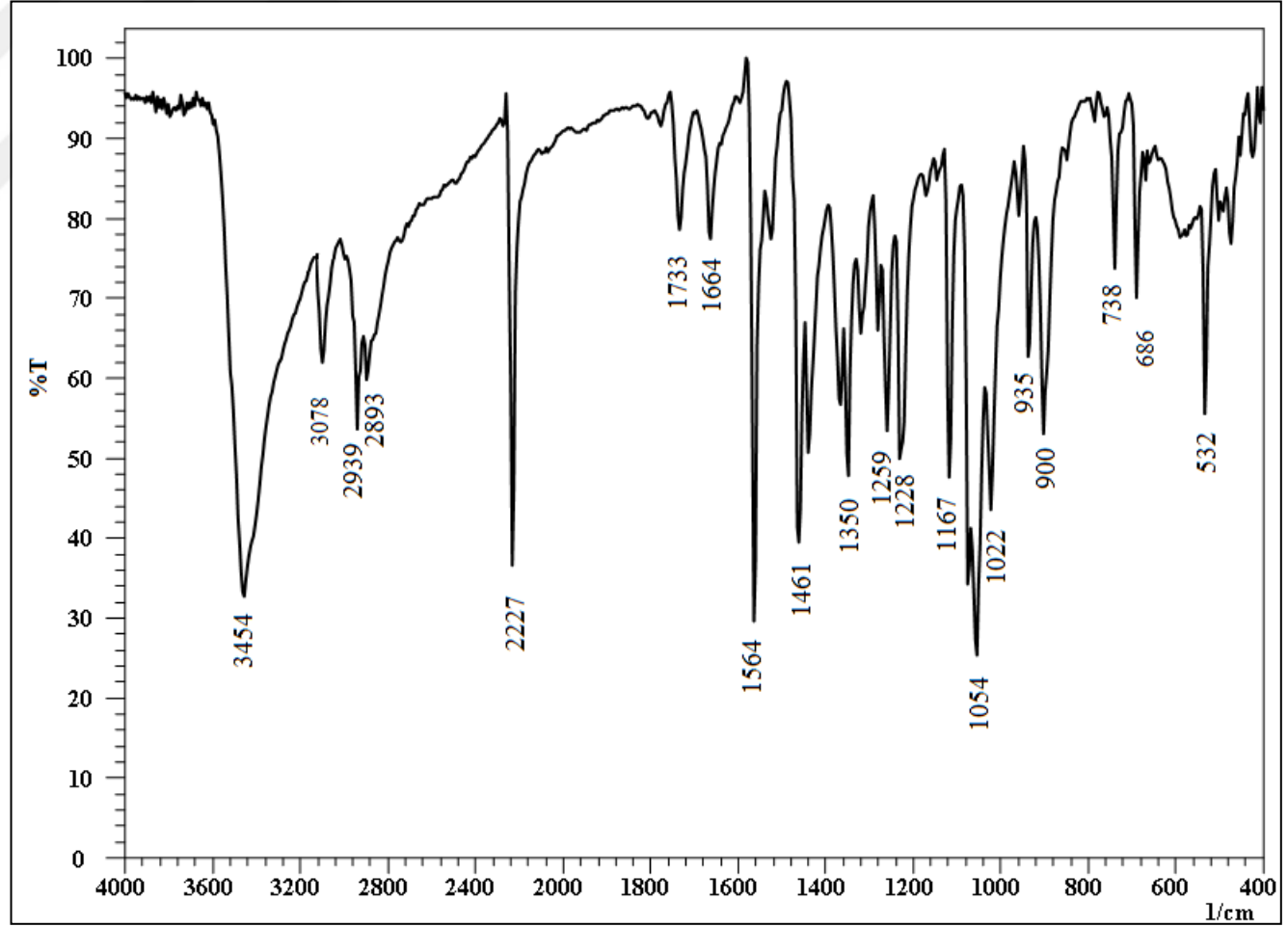
1,2-bis(3–hidroksipropilmerkapo)–4,5–disiyanobenzenin (4) sentezi, 4,5–dikloro-ftalonitril ile 3–merkapt–1–propanolün baz katalizörlü nükleofilik aromatik klor yerdeğiştirmesi reaksiyonu [75,313,314] yoluyla susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak kuru DMF ortamında sentezlenmiştir. Metanol ile kristallendirme işleminin ardından ürün % 54 verimle (E.n. 162 °C) elde

edilmiştir. Sentezlenen (4) bileşiğinin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, kütle ve elementel analiz gibi spektral veriler ile aydınlatılmıştır.

Hedeflenen (4) bileşiğinin FT-IR spektrumunda  $2560\text{ cm}^{-1}$ 'deki S-H gerilme bandının kaybolması ve  $2227\text{ cm}^{-1}$  ve  $686\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}\equiv\text{N}$  ve Ar-S-C gruplarından kaynaklanan yeni bandların ortaya çıkması önerilen yapı ile uyum halindedir (Şekil 3.60.).

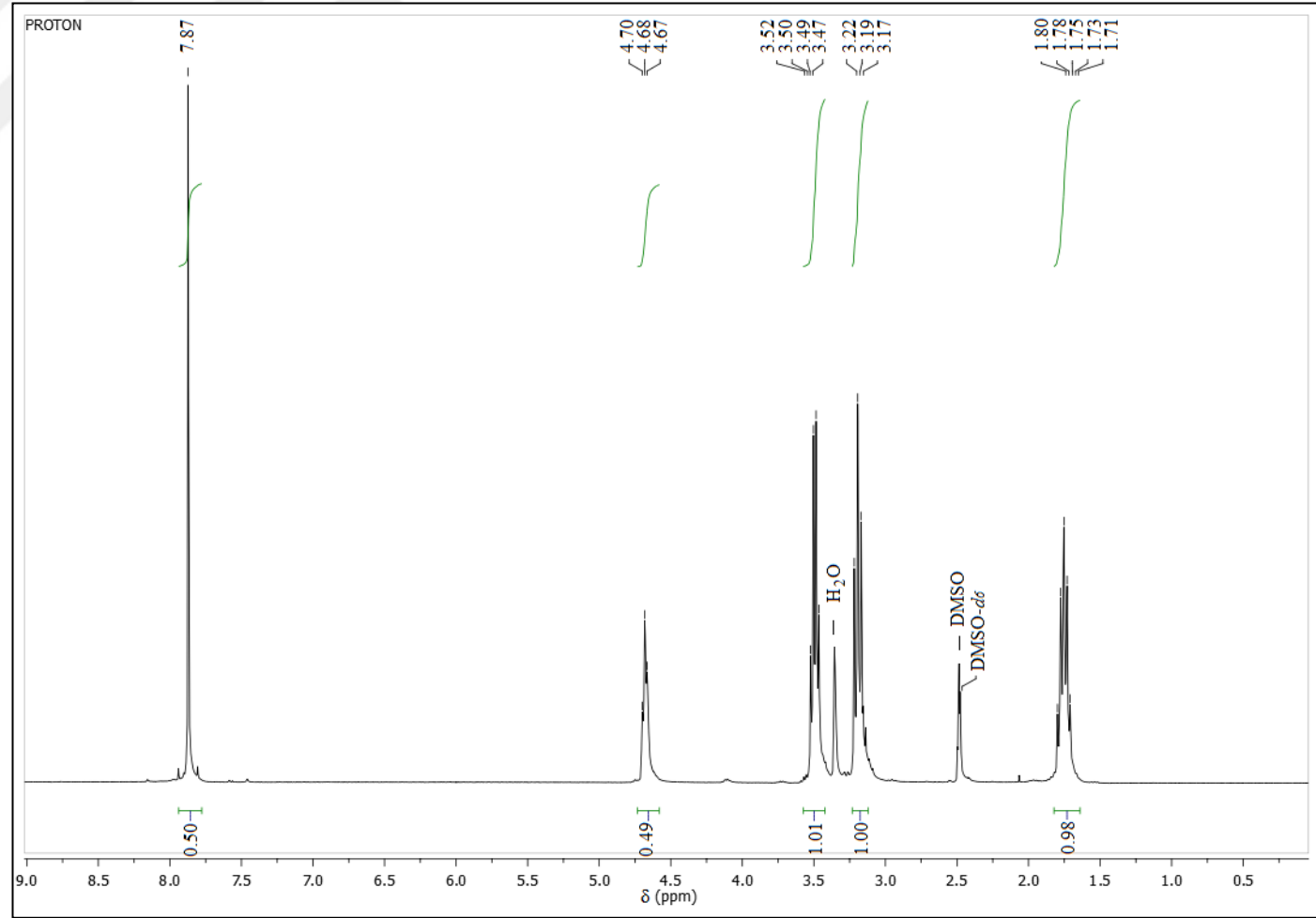
Sentezlenen (4) bileşiğinin DMSO- $d_6$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik ve alifatik protonlara ait pikler  $\delta = 7,87$  (s, 2H, ArH), 4,68 (t, 2H, OH), 3,49 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3,19 (t, 4H, SCH<sub>2</sub>) ve 1,75 (p, 4H, -CH<sub>2</sub>) ppm'de gözlenmiştir. D<sub>2</sub>O ile muamele edildiğinde O-H gruplarına ait protonlar döteryum ile yer değiştirdiği gözlenmiştir (Şekil 3.61.).

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda primer alkol atomlarına ait  $\delta = 59,69$  ppm'deki pik ve diğer karbon atomlarına ait  $\delta = 143,67$  (ArCS), 128,83 (ArCH), 116,90 (C $\equiv$ N), 110,78, (ArC), 31,67 (SCH<sub>2</sub>) ve 28,77 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm'de gözlenen pikler de önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.62.). Şekil 3.63.'te görüldüğü üzere hedeflenen (4) bileşiğinin kütle (ESI-MS) spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 367,11$   $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$  olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçları da sentezi hedeflenen (4) bileşiği için hesaplanan değerlerle uyum halindedir.

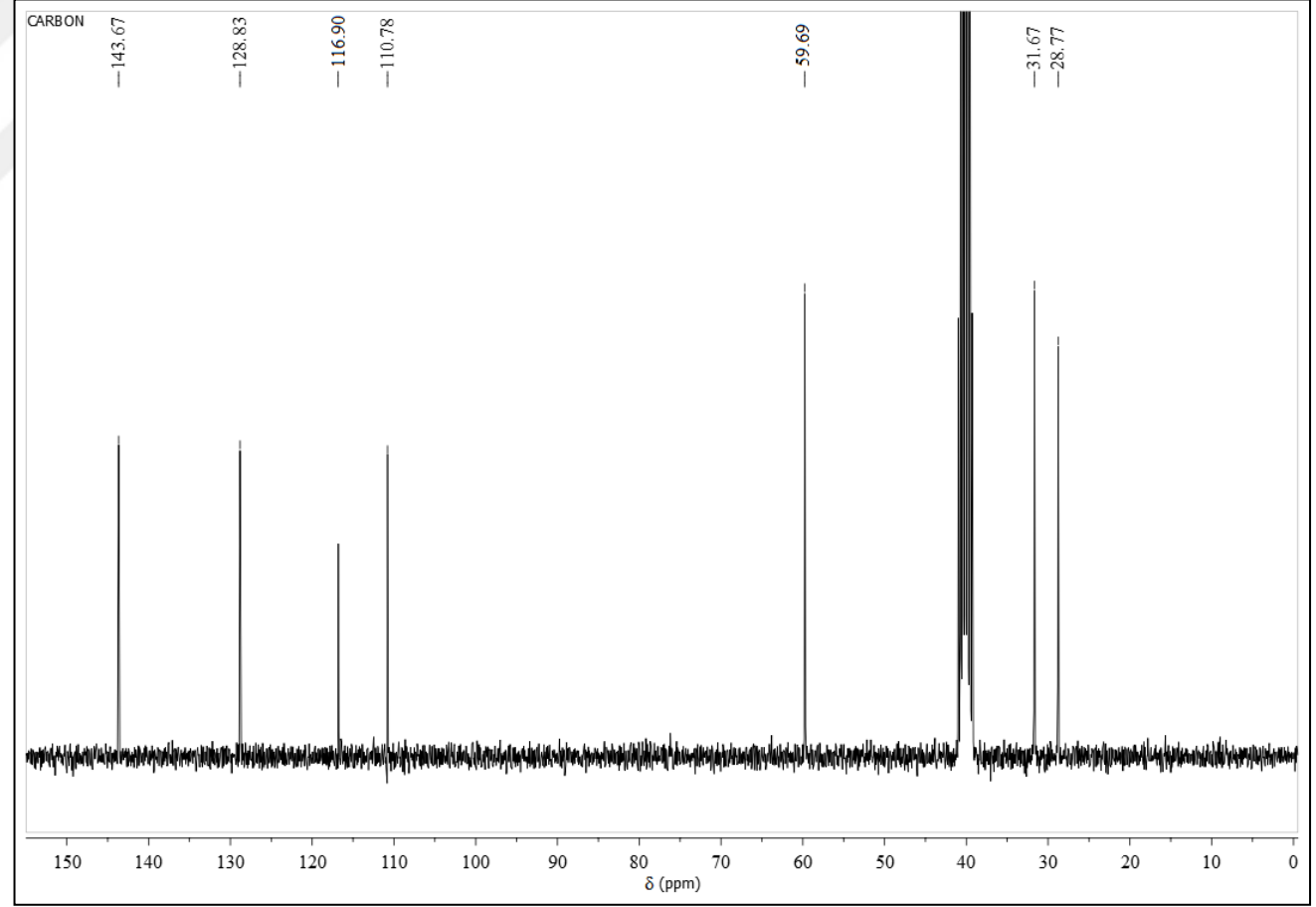


Şekil 3.60. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkpto)-4,5-disiyanoenzen (4) bileşğine ait FT-IR spektrumu

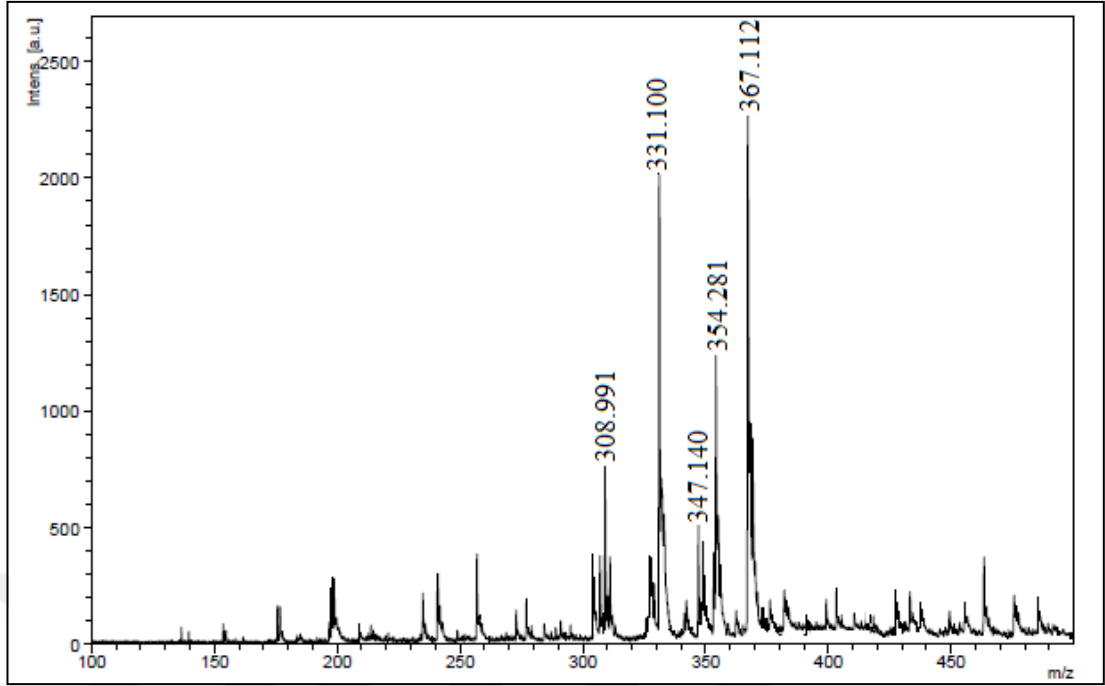




Şekil 3.61. 1,2-Bis(hidroksi propilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.62. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



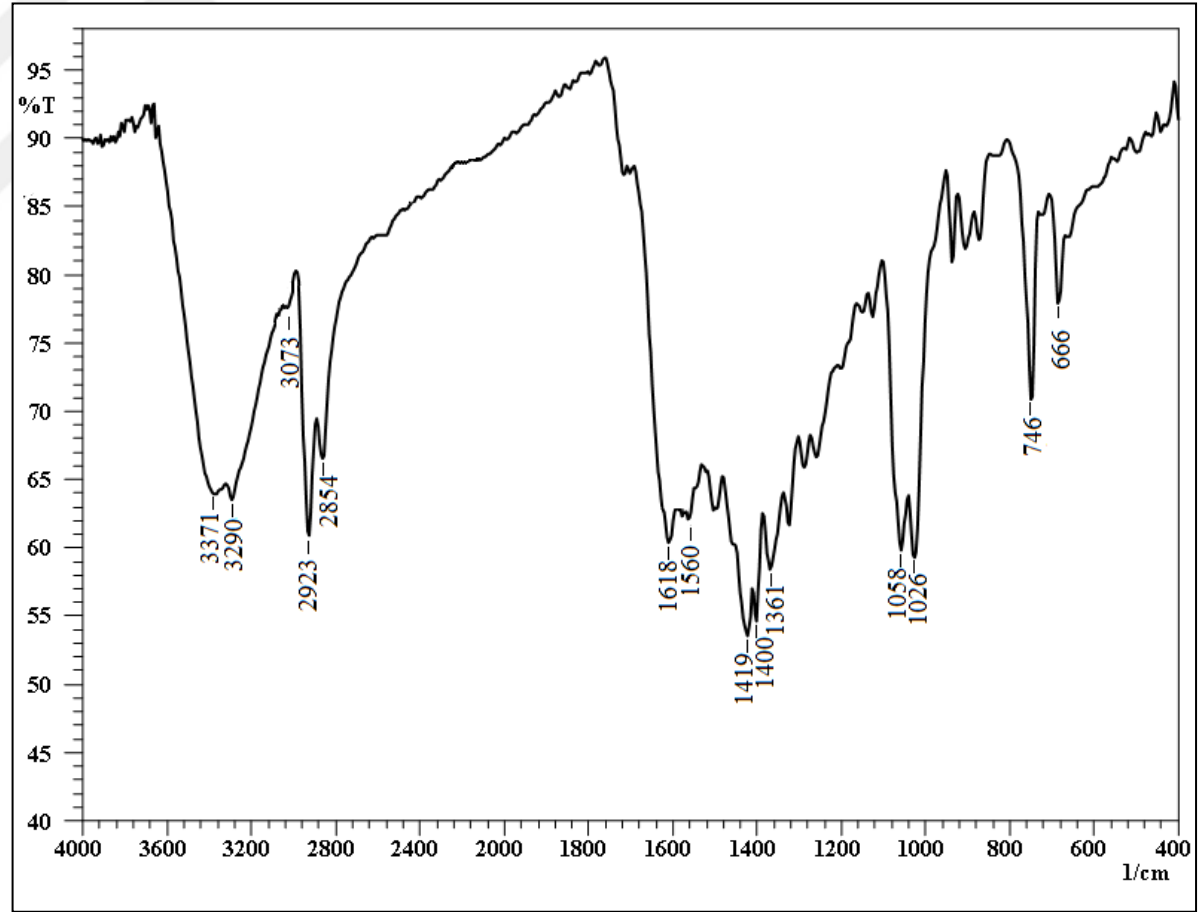
Şekil 3.63. 1,2-Bis(hidroksipropilmerkapo)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu

### 3.5. 1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkapo)-4,5-disiyanobenzen (4) Bileşiği Kullanılarak Hazırlanan Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

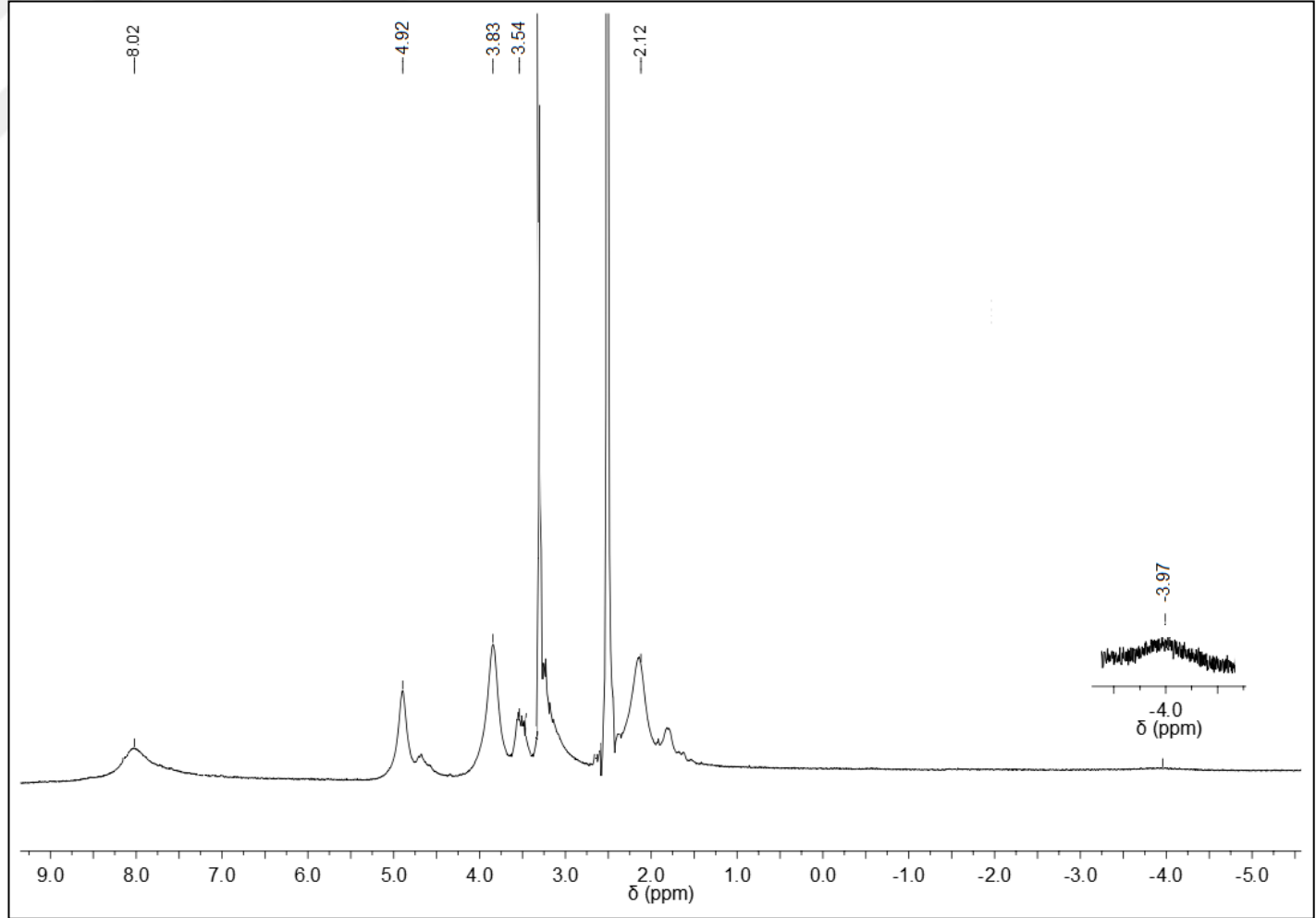
1,2-bis(3-hidroksipropilmerkapo)-4,5-disiyanobenzenin (4) bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılarak periferik konumda sekiz adet hidroksimerkapto birimi bulduran yeni ftalosiyanin türevleri (13-17) sentezlenmiştir. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-hidroksipropilmerkapo)ftalosiyanin (13) bileşiği (4) bileşiği kullanılarak kuvvetli bir baz olan DBU varlığında 1-pentanol içerisinde argon atmosferinde sentezlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinin ardından (13) bileşiği %71 verimle (E.n. > 340 °C) elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR (Şekil 3.64.) spektrumunda N-H gerilme pikleri ve pirol halkasına ait titreşim bandları  $3290\text{ cm}^{-1}$  ve  $1058\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır [94]. Ayrıca C=N fonksiyonel grubuna ait zayıf absorpsiyon piki de  $1618\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. Bu bileşiğin Şekil 3.65.'te verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre, ftalosiyaninler için karakteristik olan ftalosiyanin çekirdeğinde N-H rezonansına atfedilen tipik pik  $\delta = -3,97\text{ ppm}$ 'de gözlenmiş ve  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesiyle dötoryumla yer değiştirdiği belirlenmiştir [280]. Aromatik ve alifatik protonlara ait diğer pikler başlangıç bileşiğinkilerle önemli ölçüde benzemektedir. Metalsiz ftalosiyanin (13) bileşiğinin piridin içerisinde oda sıcaklığında alınan

UV–Vis spektrumu Şekil 3.66.’da verilmektedir. Şekil 3.66’ya göre (13) bileşiğine ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri  $\lambda_{\max}/(\log \epsilon)$  nm: 733 (4,77), 706 (4,76), 671 (4,40) ve 638 (4,28) nm’de; Soret bandına ait pikler ise 362 (4,66) ve 331 (4,72) nm’de ortaya çıkmıştır. (13) bileşiğinin UV–Vis spektrumu incelendiğinde elde edilen bileşiğin monomer halinde olduğu söylenebilir. Çünkü elde edilen spektrum,  $D_{2h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum halindedir. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiğinin kütle (MALDI–TOF) spektrumunda moleküler iyon pikinin  $m/z= 1234,80$   $[M+1]^+$ ’de gözlenmesi ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyum halinde olması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.67.).

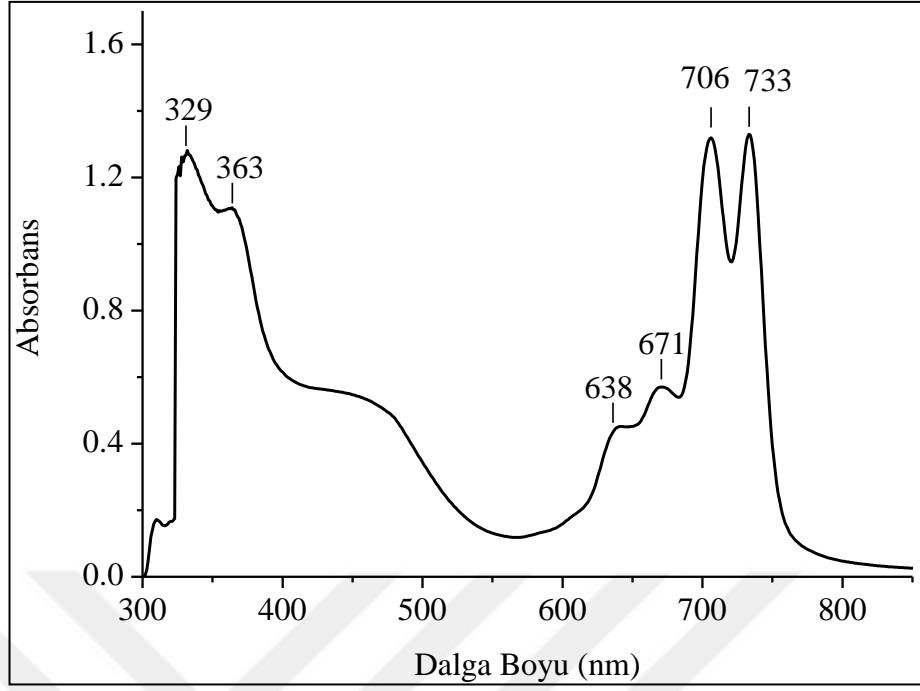




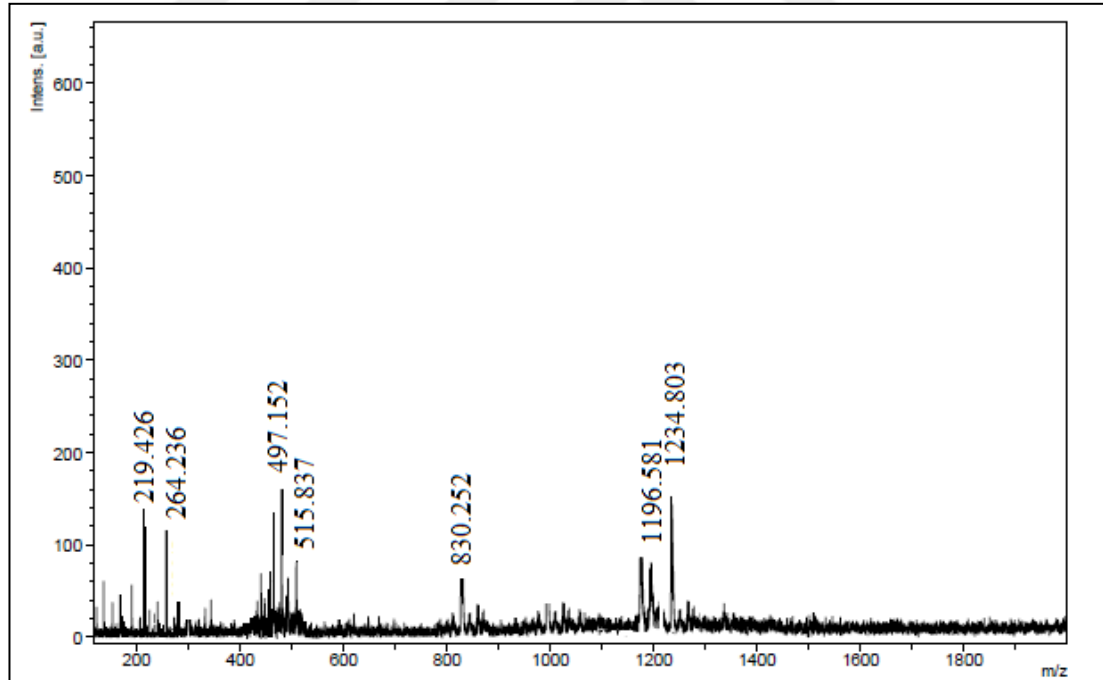
Şekil 3.64. Oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanın (13) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.65. Oktasüstitüe metalsiz ftalosiyenin (13) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.66. Oktasübstitüe metallsız ftalosiyenin (13) bileşğine ait UV-Vis spektrumu.

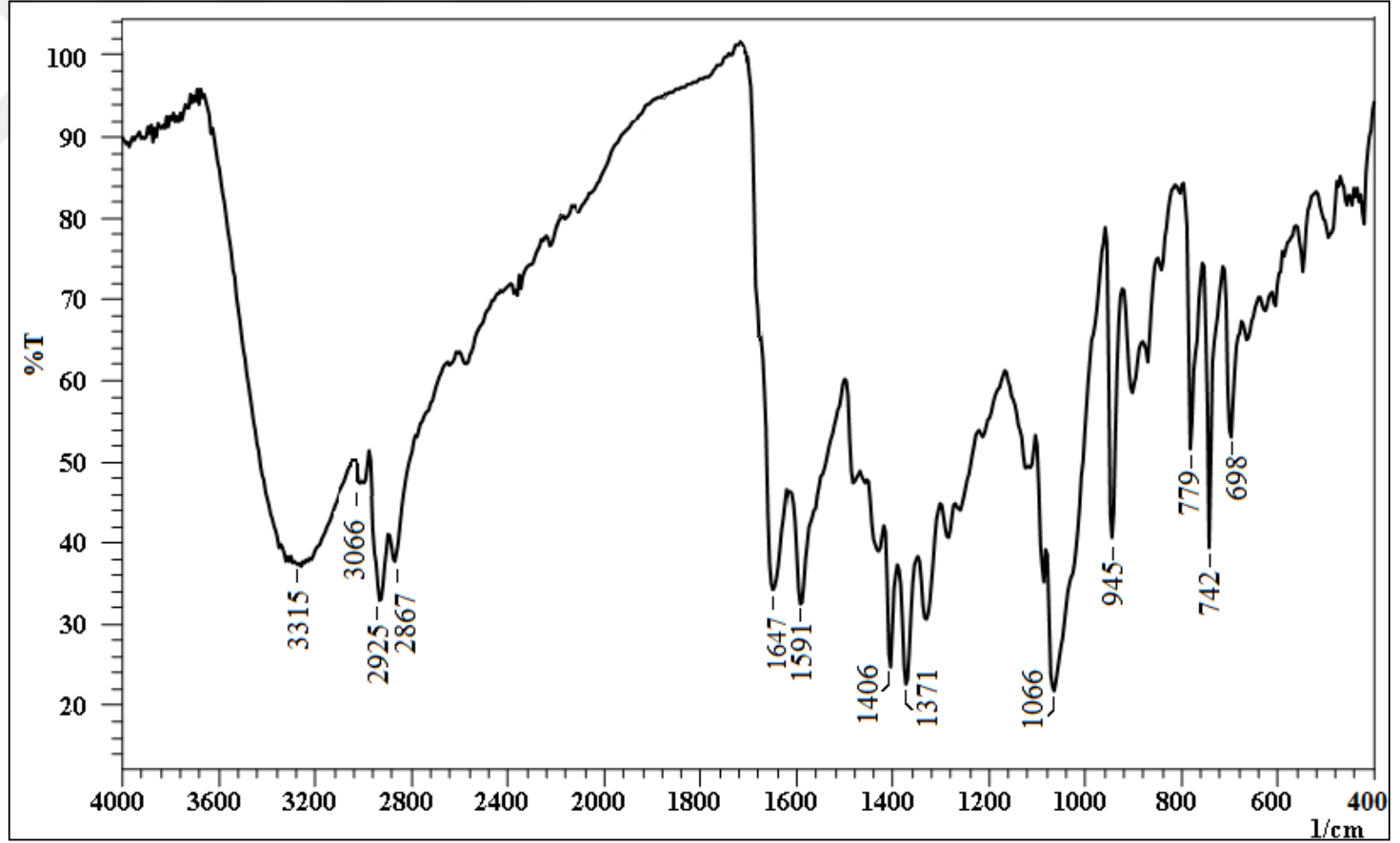


Şekil 3.67 Oktasübstitüe metallsız ftalosiyenin (13) bileşğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

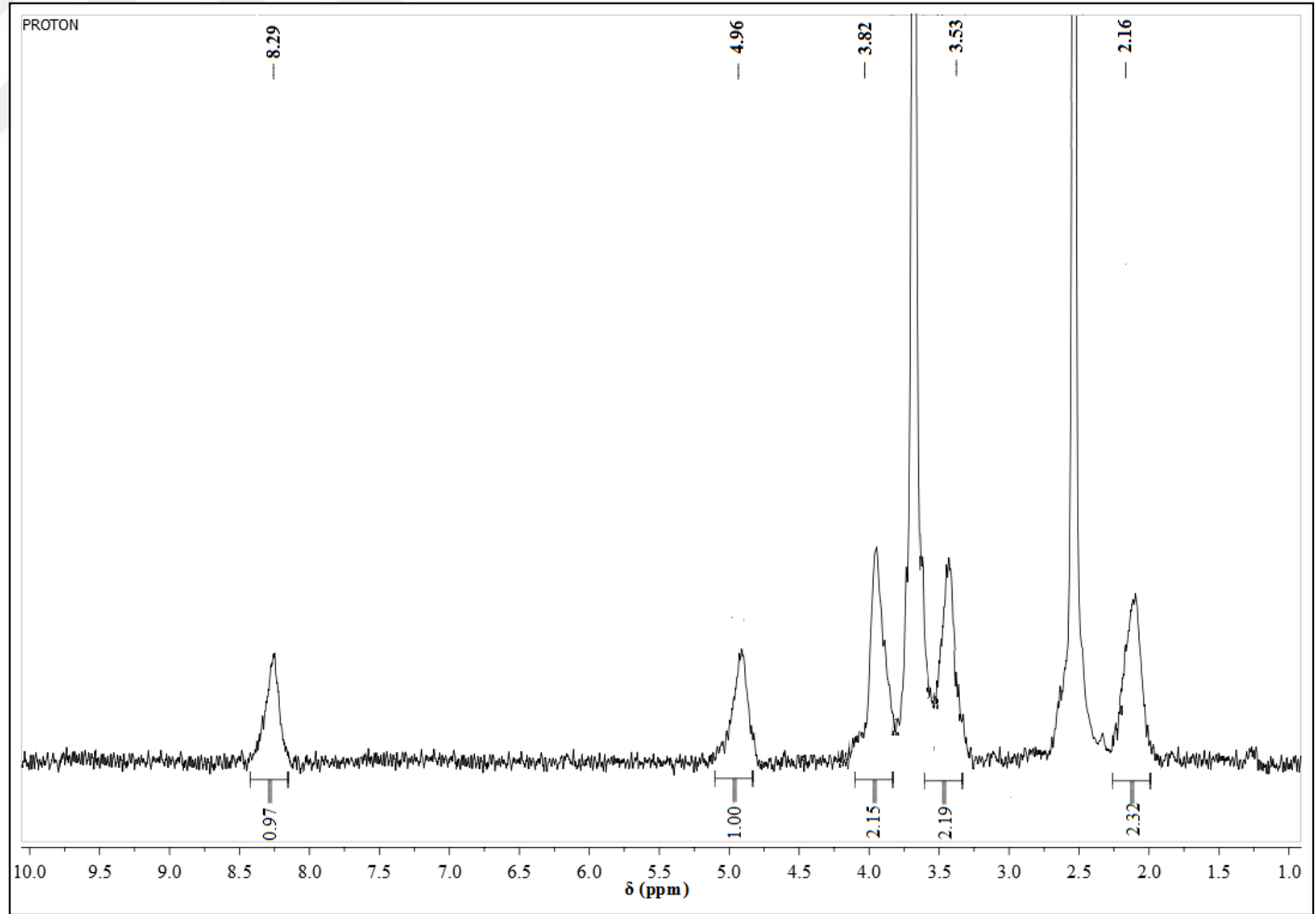
Zn(II) ftalosiyenin kompleksi (14), dinitril türevi (4) ve susuz  $Zn(CH_3COO)_2$ 'ın 1-pentanol ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra %88 verimle koyu yeşil kompleks elde edilmiştir (E.n. 335 °C).

Sentezlenen bileşiğin (14) FT-IR spektrumunda başlangıç bileşiğine ait  $-C\equiv N$  2227  $cm^{-1}$ 'deki pikler kaybolmuş, buna karşılık 1647  $cm^{-1}$ 'de komplekse ait  $-C=N$  titreşimleri ortaya çıkmıştır (Şekil 3.68.). Kompleksin Şekil 3.69.'da verilen  $^1H$ -NMR spektrumunda aromatik protonlar 8,29 (s,br, 8H, ArH) ppm'de; alifatik protonlar ise 4,96 (t, br, 8H, OH), 3,82 (q, br,16H, OCH<sub>2</sub>), 3,53 (t, br, 16H, SCH<sub>2</sub>) ve 2,16 (p, br, 16H, -CH<sub>2</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyanın (14)'un DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 3.70.) Q bandlarına ait  $\pi\Rightarrow\pi^*$  geçişleri  $\lambda_{max}/(\log\epsilon)$  nm: 705 (4,82), 669 (4,16) ve 633 (4,16); Soret bandına ait pikler ise 372 (4,51) ve 283 (4,51) ppm'de gözlenmiştir. Sentezlenen Zn(II) ftalosiyandan elde edilen spektrum  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içerisinde olduğu için (14) bileşiğinin monomerik halde olduğu söylenebilir. Simetrik Zn(II) ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF kütle spektrumu  $m/z= 1299,848 [M+3]^+$ , teklif edilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.71.). Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum halindedir.

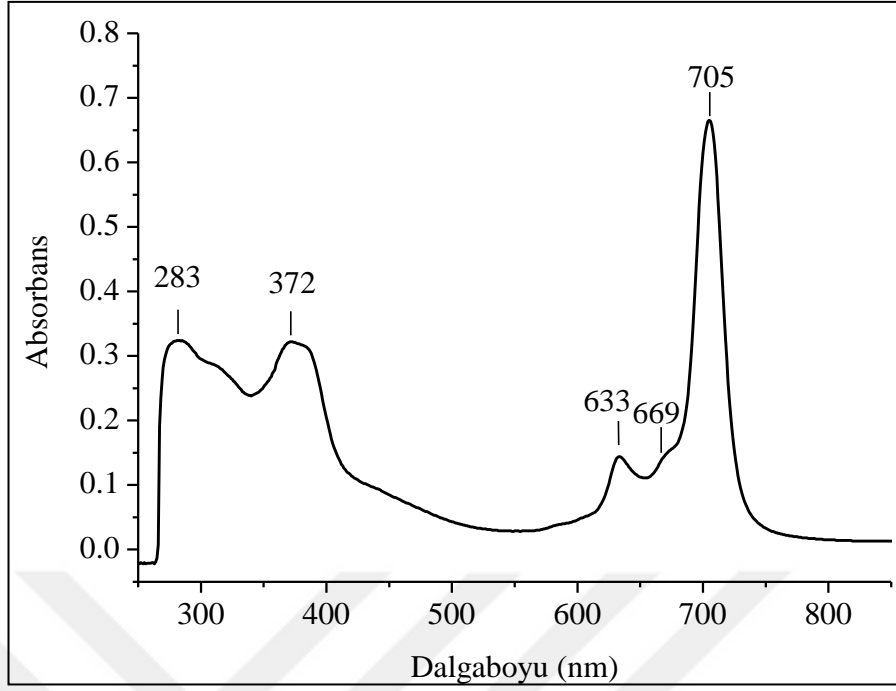




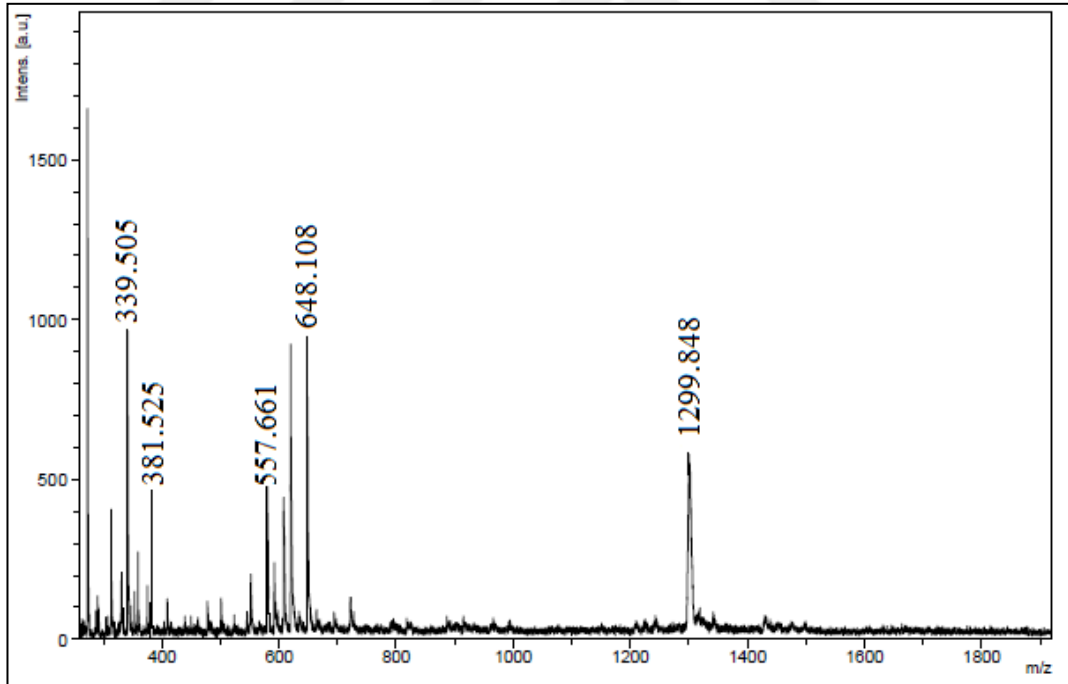
Şekil 3.68. Oktasübstitüe çinko(II) ftalosiyanin (14) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.69. Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



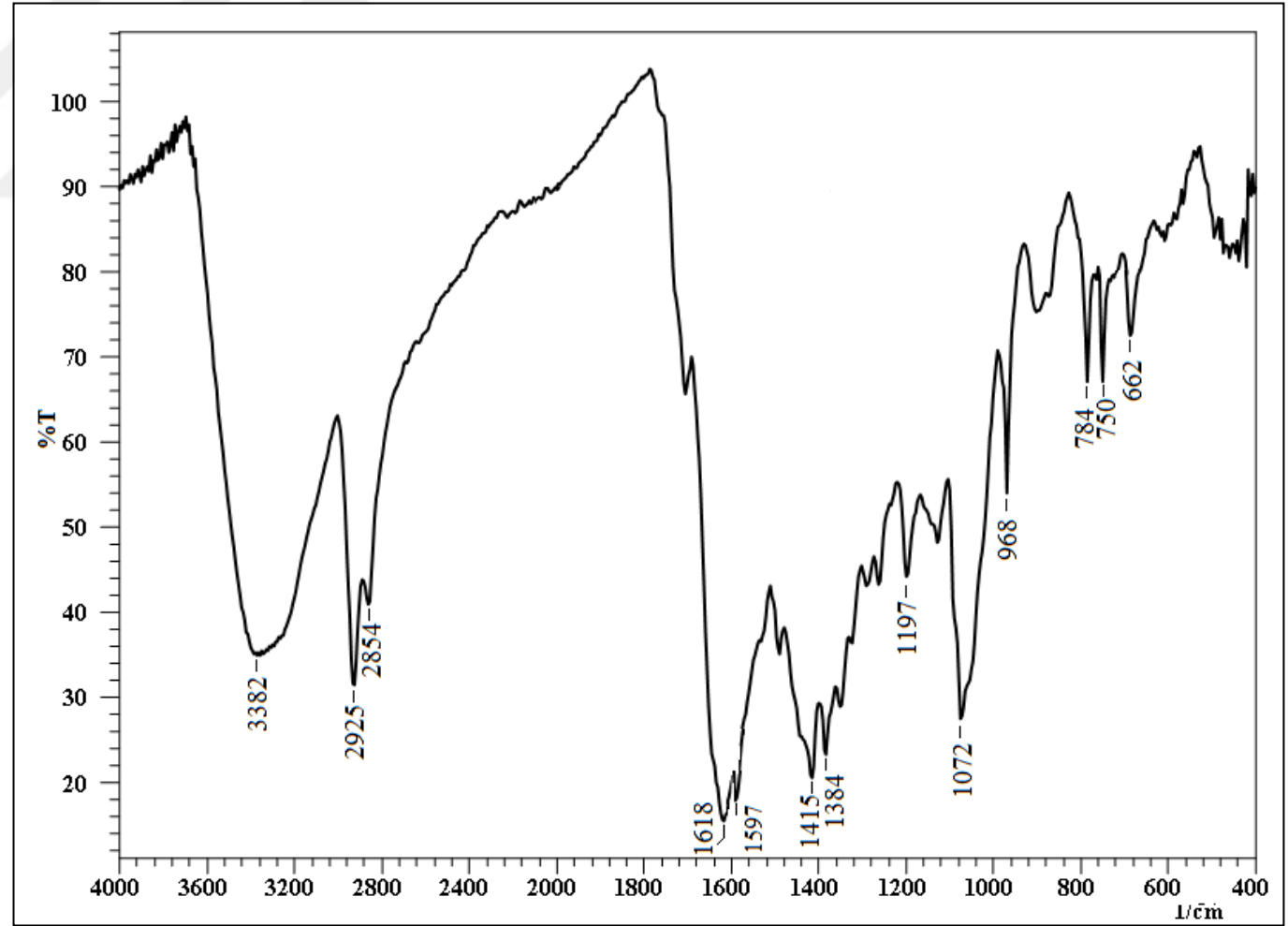
Şekil 3.70. Oktasübstitüe çinko(II) ftalosiyenin (14) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.



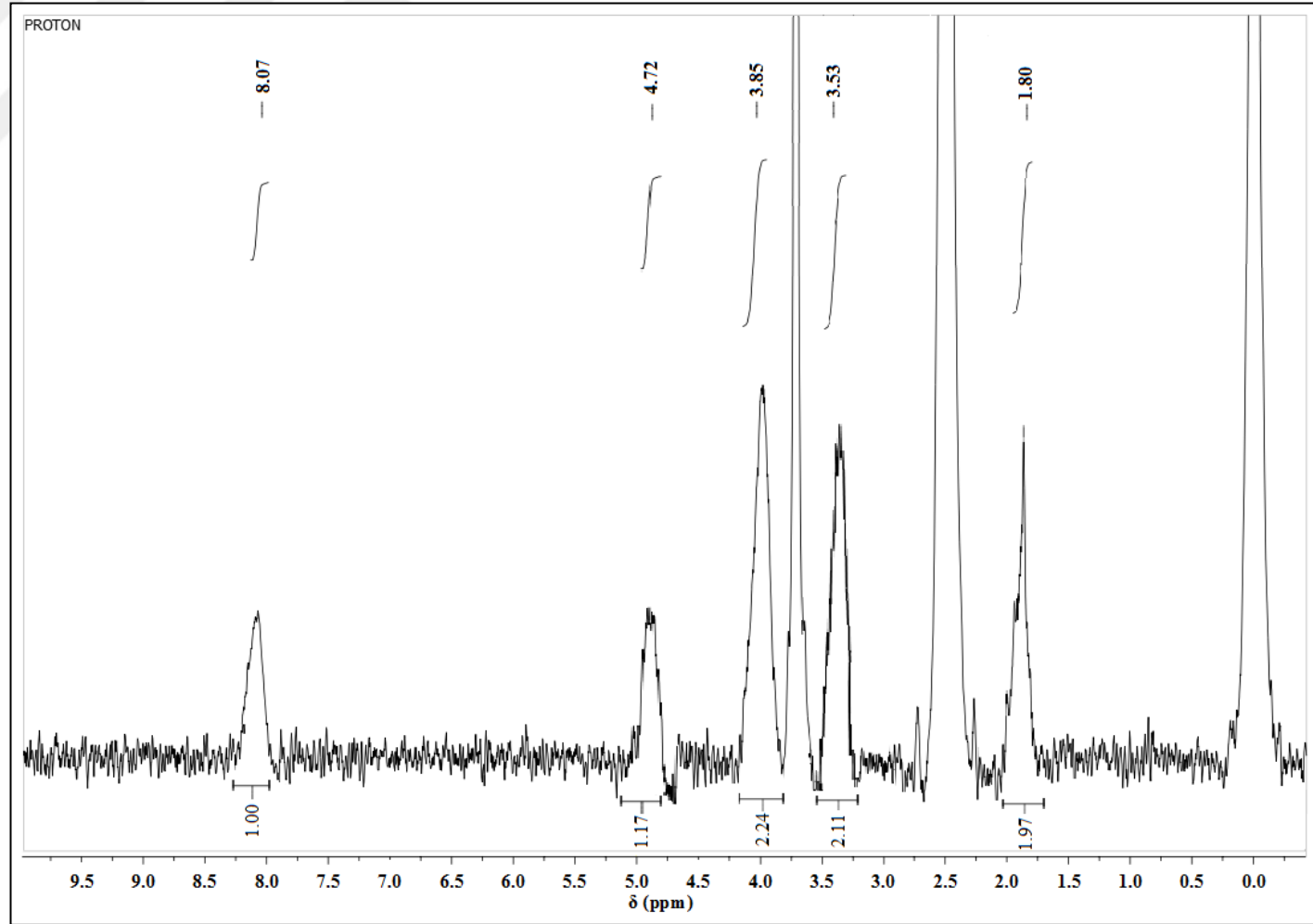
Şekil 3.71. Oktasübstitüe çinko(II) ftalosiyenin (14) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

Ni(II) ftalosiyenin (15) kompleksi, (4) bileşiğinin susuz  $\text{NiCl}_2$  ile susuz 2-dimetilaminoetanol ortamında argon atmosferinde sentezlenmiştir. Saflaştırma işleminden sonra petrol yeşili renkli bileşik % 80 verimle elde edilmiştir (E.n. 305

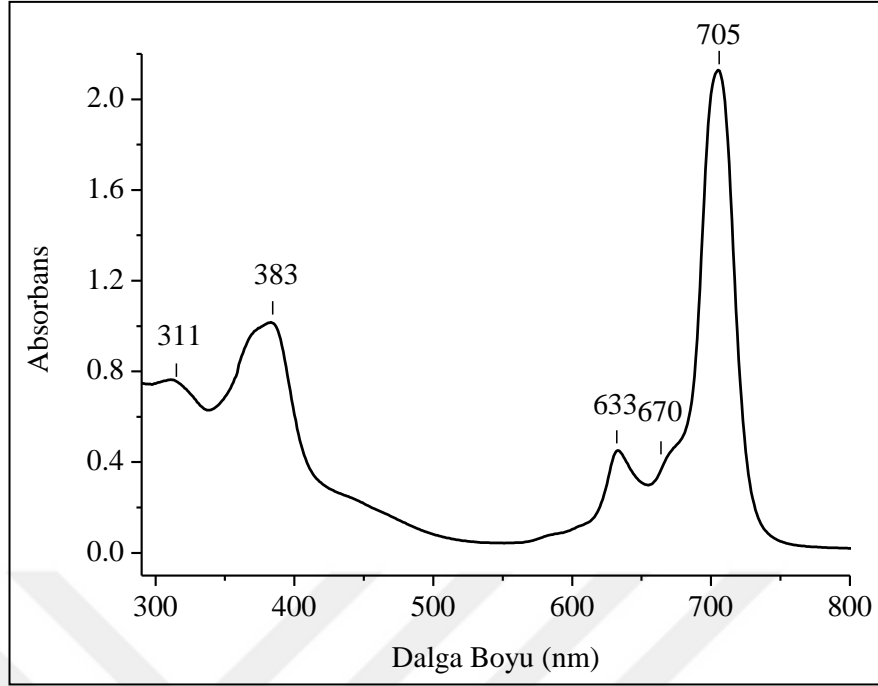
°C). Hedeflenen (15) bileşiminin Şekil 3.72’teki FT-IR spektrumuna göre başlangıç bileşiminde  $2227\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikleri kaybolmuş, buna karşılık  $1618\text{ cm}^{-1}$ ’de komplekse ait  $-\text{C}=\text{N}$  titreşimleri ortaya çıkmıştır. Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik protonlar  $8,07$  (s,br,  $8\text{H,ArH}$ ) ppm’de; alifatik protonlar ise  $4,72$  (t, br,  $8\text{H,OH}$ ),  $3,85$  (q, br,  $16\text{H, OCH}_2$ ),  $3,53$  (t, br,  $16\text{H,SCH}_2$ ) ve  $1,80$  (p, br,  $16\text{H, -CH}_2$ ) ppm’lerde gözlenmiştir (Şekil 3.73). Ni (II) ftalosiyanın (15) bileşiminin UV-Vis spektrumu DMF içerisinde oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 3.74.’te verilen spektruma göre Q bandlarına ait  $\pi\Rightarrow\pi^*$  geçişleri  $\lambda_{\text{max}}/(\log\epsilon)$  nm:  $705$  ( $4,98$ ),  $670$  ( $4,30$ ) ve  $633$  ( $4,31$ ) nm’de; Soret bandına ait pikler ise  $383$  ( $4,66$ ) ve  $311$  ( $4,54$ ) nm’de gözlenmiştir. Elde edilen UV-Vis spektrumu  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içindedir ve çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Ni(II) ftalosiyanın kompleksinin kütle spektrumunda (MALDI-TOF)  $m/z= 1292,6$   $[\text{M}+2]^+$  olarak gözlenen moleküler iyon piki önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.77.). Elementel analiz sonuçları da (15) no’lu bileşik için önerilen yapı için hesaplanan değerlere uygundur.



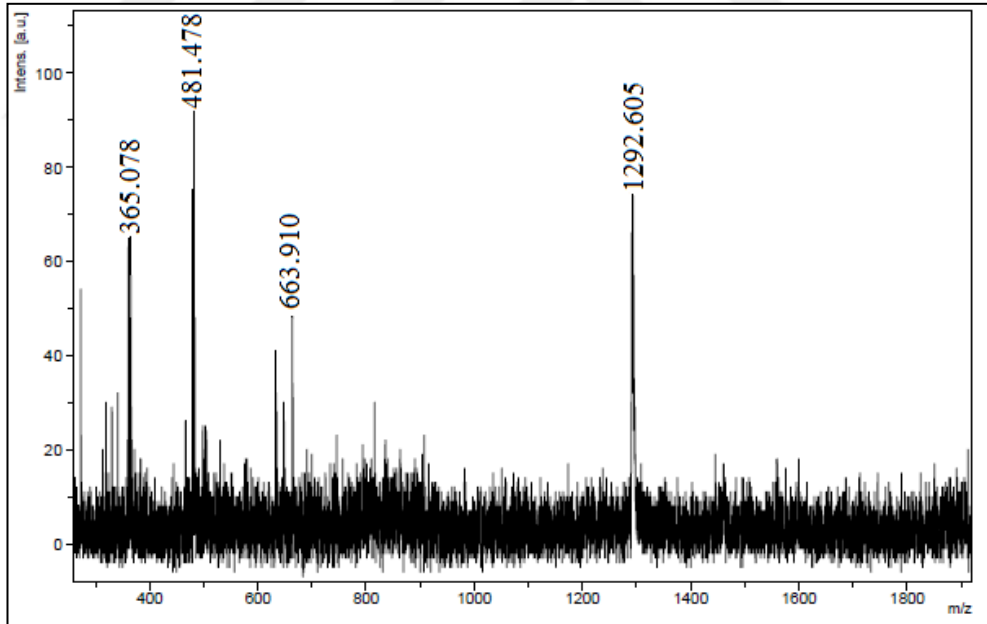
Şekil 3.72. Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3.73. Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.74. Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

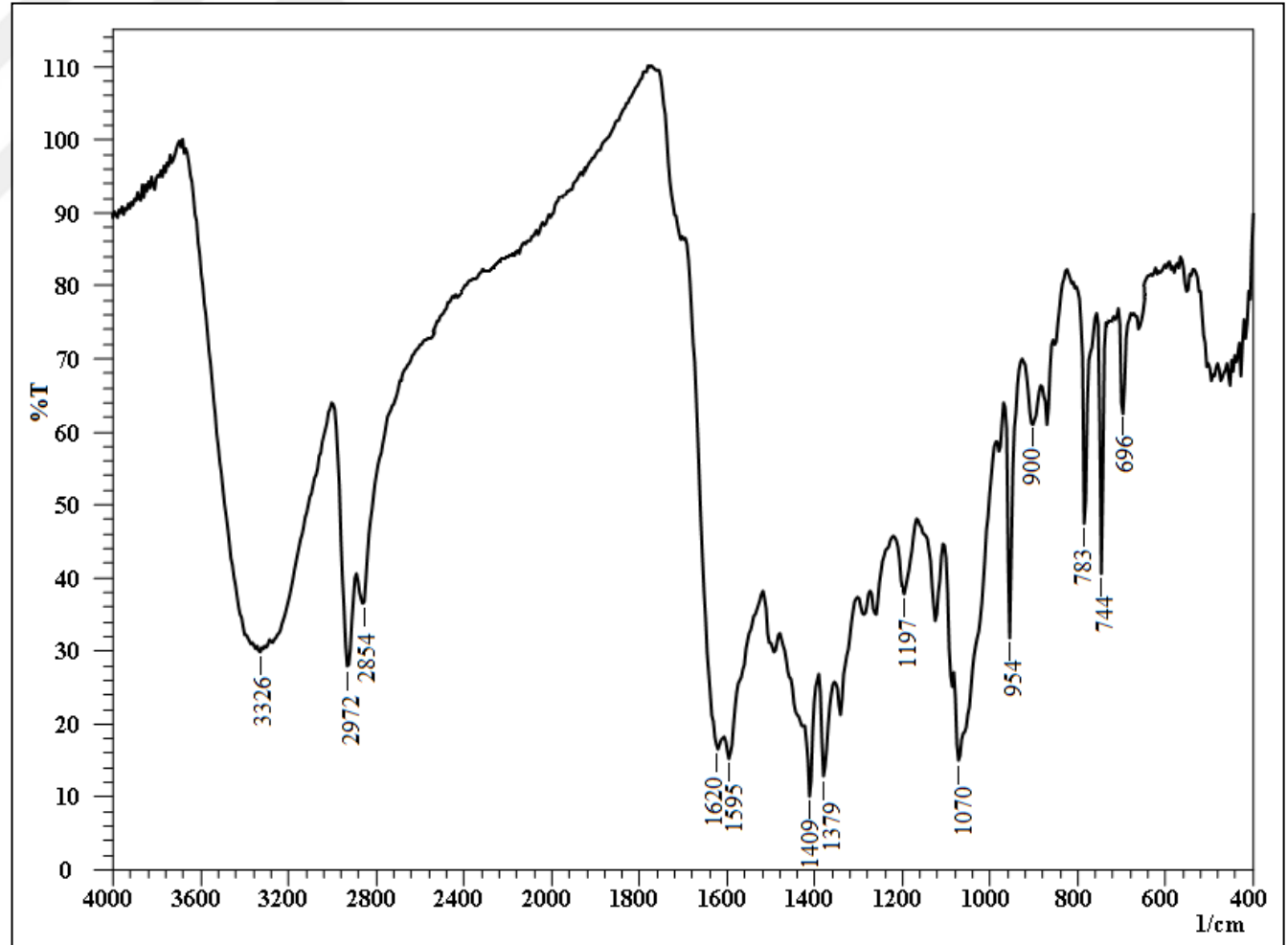


Şekil 3.75. Oktasüstitüe nikel(II) ftalosiyanın (15) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

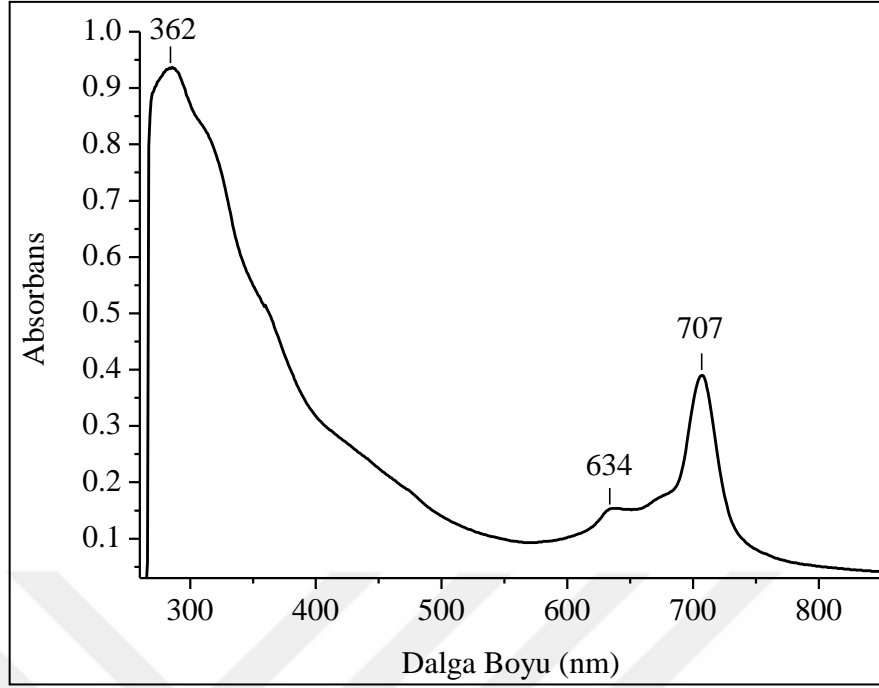
Cu(II) ftalosiyanın (16) kompleksi (4) bileşiğinin susuz  $\text{CuCl}_2$  ile uygun reaksiyon koşullarında kuru 1-pentanol ortamındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra madde % 76 verimle elde edilmiştir (E.n. > 335 °C). Spektrumda başlangıç bileşiğinde  $2227 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikleri kaybolmuştur (Şekil

3.76.). (16) Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları da paramağnetik Cu(II) merkez iyonundan dolayı alınamamıştır. Bileşik (16)'nın DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandlarına ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri  $\lambda_{\text{max}}/(\log \epsilon)$  nm: 707 (4,58) ve 634 (4,18) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 362 (4,73) ve 285 (4,99) nm'de gözlenmiştir (Şekil 3.77.). Cu(II) ftalosiyanın (16) bileşiğinin UV-Vis spektrumu  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içindedir ve çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Sentezlenen Cu(II) ftalosiyanın (16) bileşiğinin Şekil 3.78.'da verilen kütle (MALDI-TOF) spektrumunda moleküler iyon pikinin  $m/z = 1297,75$   $[\text{M}+2]^+$ 'de gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçları (16) bileşiği için de hesaplanan değerler ile uyum halindedir ve önerilen yapıyı desteklemektedir.

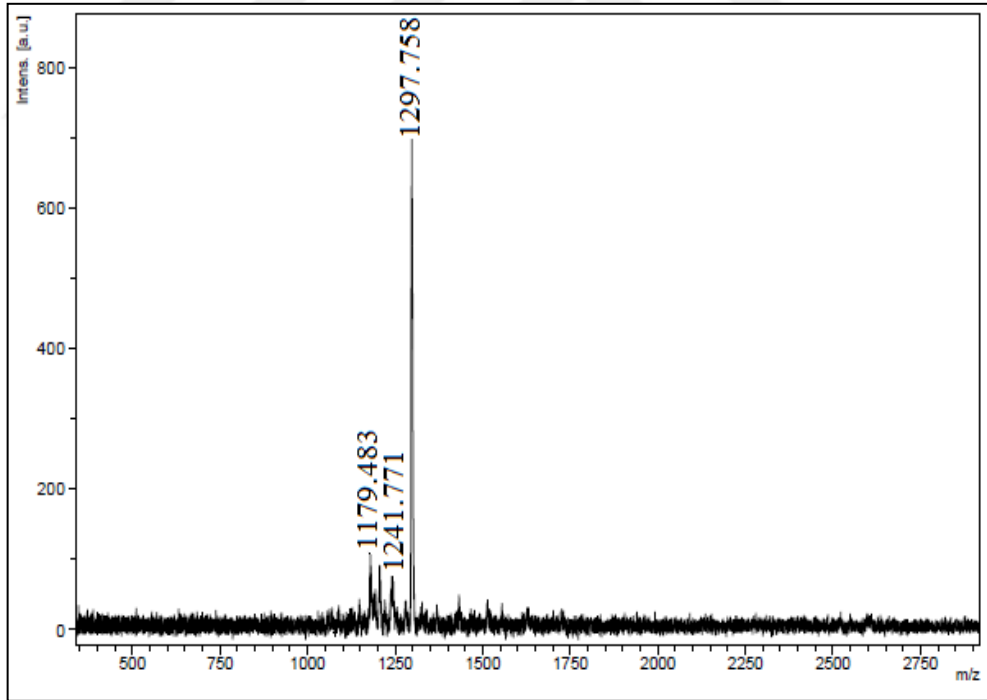




Şekil 3.76. Oktasüstitüe bakır(II) ftalosiyanın (16) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



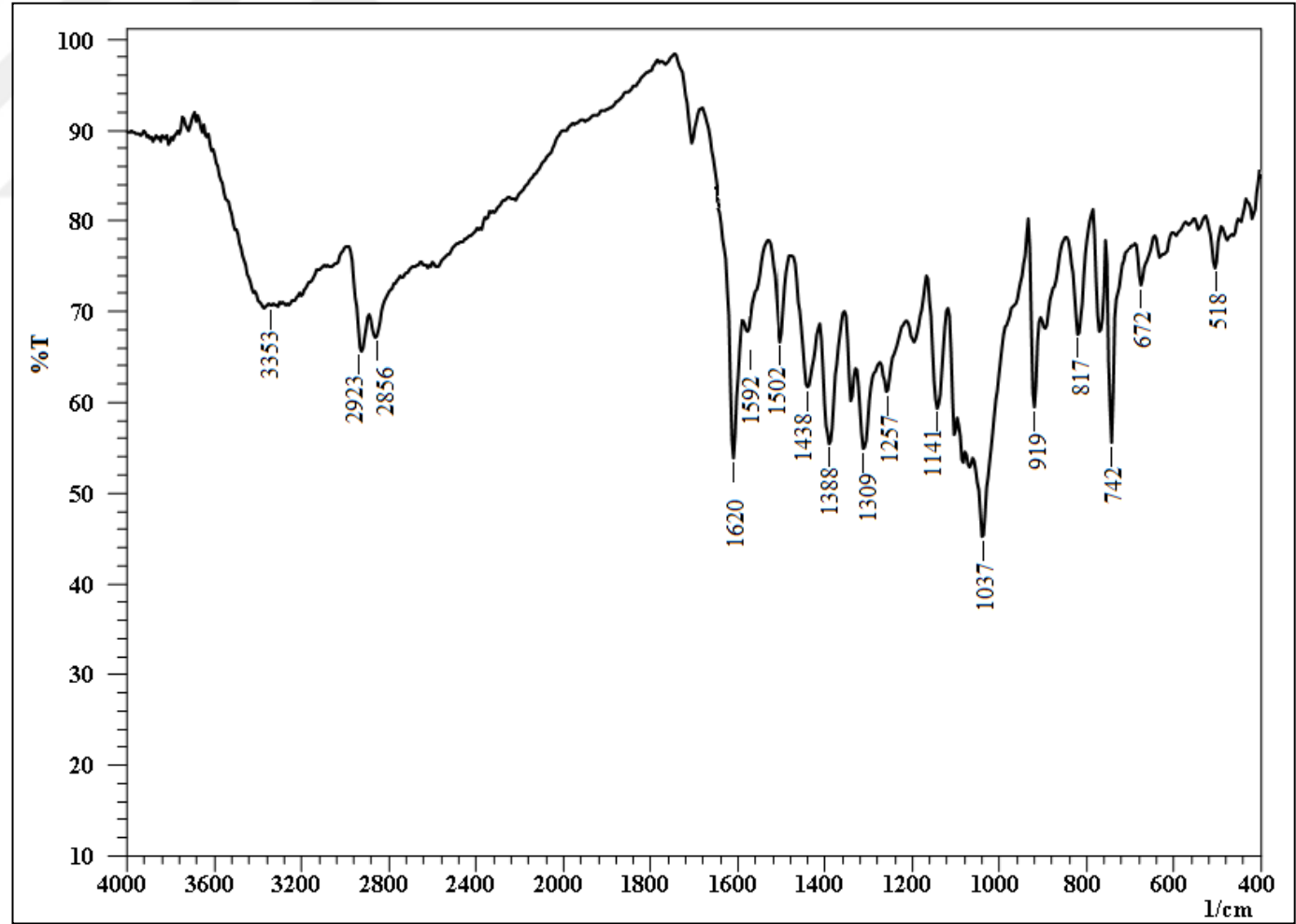
Şekil 3.77. Oktasübstitüe bakır(II) ftalosiyenin (16) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



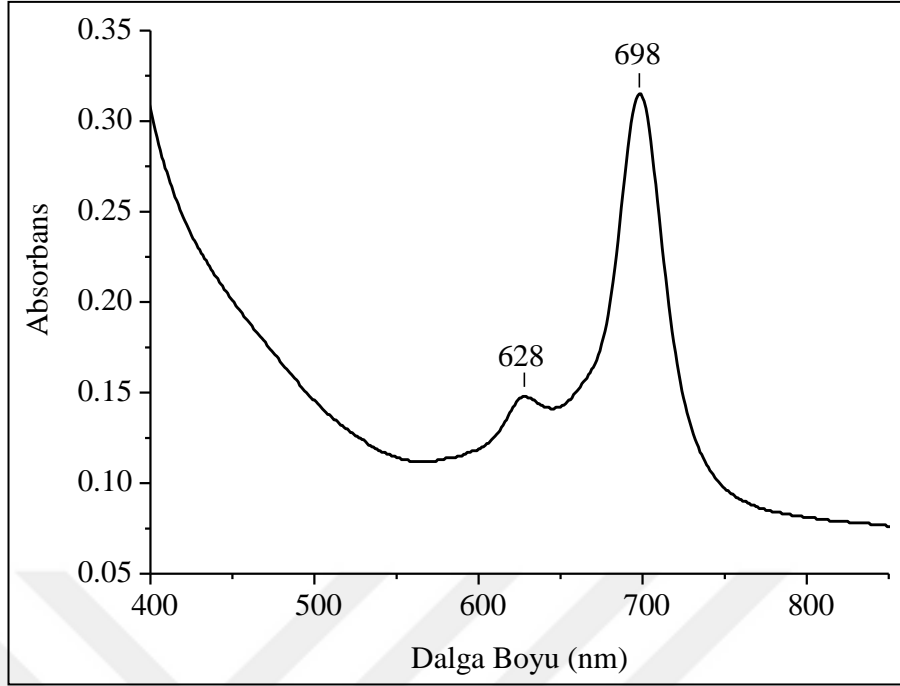
Şekil 3.78. Oktasübstitüe bakır(II) ftalosiyenin (16) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

Co(II) ftalosiyenin (17) kompleksi (4) bileşiğinin susuz  $\text{CoCl}_2$  ile uygun reaksiyon koşullarında etilen glikol ortamında azot atmosferindeki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan saflaştırma işlemlerinden sonra % 76 verimle koyu yeşil

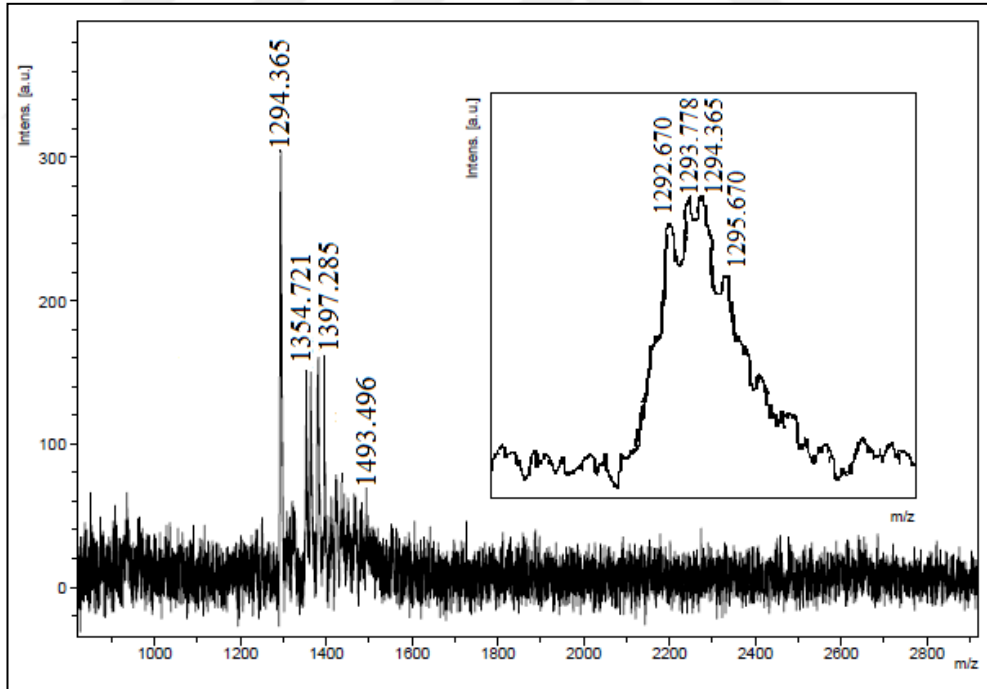
madde elde edilmiştir (E.n.> 378 °C). Şekil 3.79.'de verilen (17) no'lu bileşiğe ait FT-IR spektrumunda başlangıç bileşiğinde  $2227\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikleri kaybolduğu görülmektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (17)  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları paramağnetik Co(II) merkez iyonundan dolayı alınamamıştır. Sentezlenen bileşik (17)'nin DMF içerisinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandlarına ait  $\pi\Rightarrow\pi^*$  geçişleri  $\lambda_{\text{max}}/(\log\epsilon)$  nm: 698 (4,43) ve 628 (4,13) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 313 (4,90) ve 286 (5,09) nm'de gözlenmiştir (Şekil 3.80.). Co(II) ftalosiyanın (17) bileşiğinin Şekil 3.80.'de verilen UV-Vis spektrumu  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum halinde olduğu için çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir. Sentezlenen Co(II) ftalosiyanın (17) bileşiğinin kütle (MALDI-TOF) spektrumunda moleküler iyon pikinin  $m/z = 1292,67$   $[\text{M}+1]^+$ 'de gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.81.). Elementel analiz sonuçları hesaplanan değerler ile uyum halinde olması bu bileşiğin teklif edilen yapıyla uyum halinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.79. Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyenin (17) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



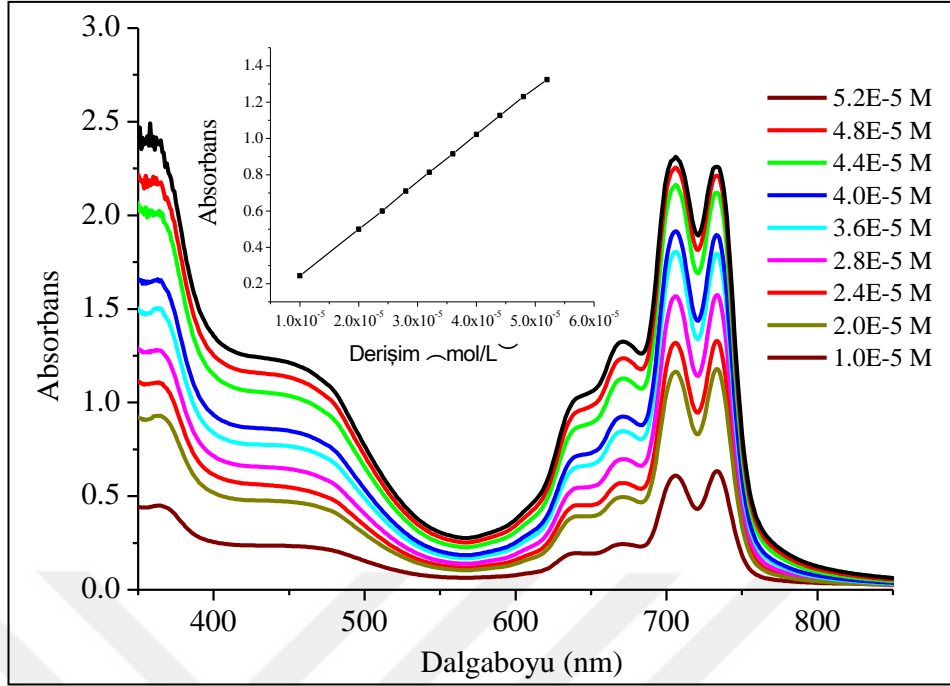
Şekil 3.80. Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



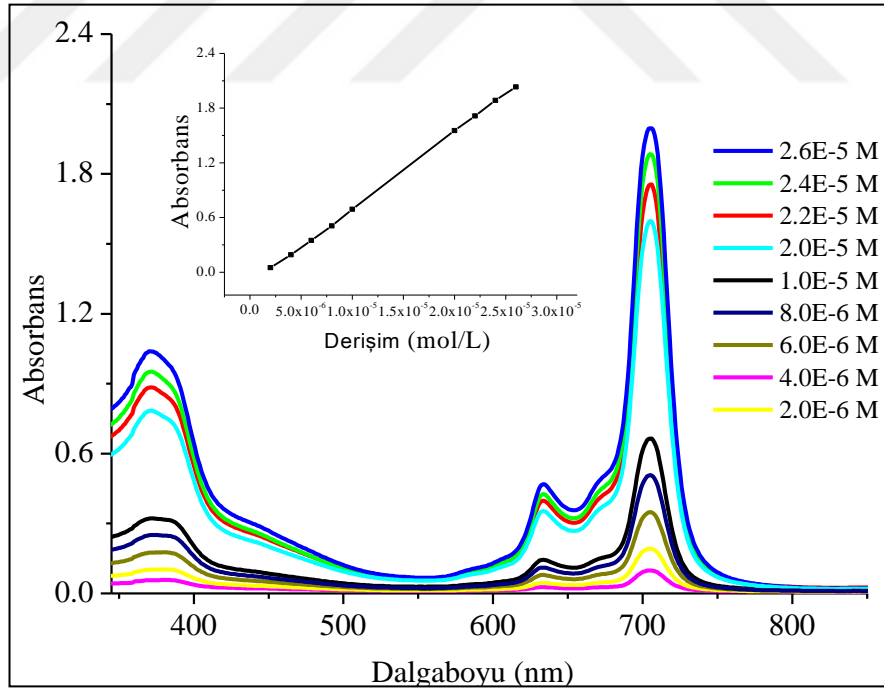
Şekil 3.81. Oktasüstitüe kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

### **3.5.1. 1,2-Bis(3-hidroksipirpimerkapto)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşigi kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon özellikleri**

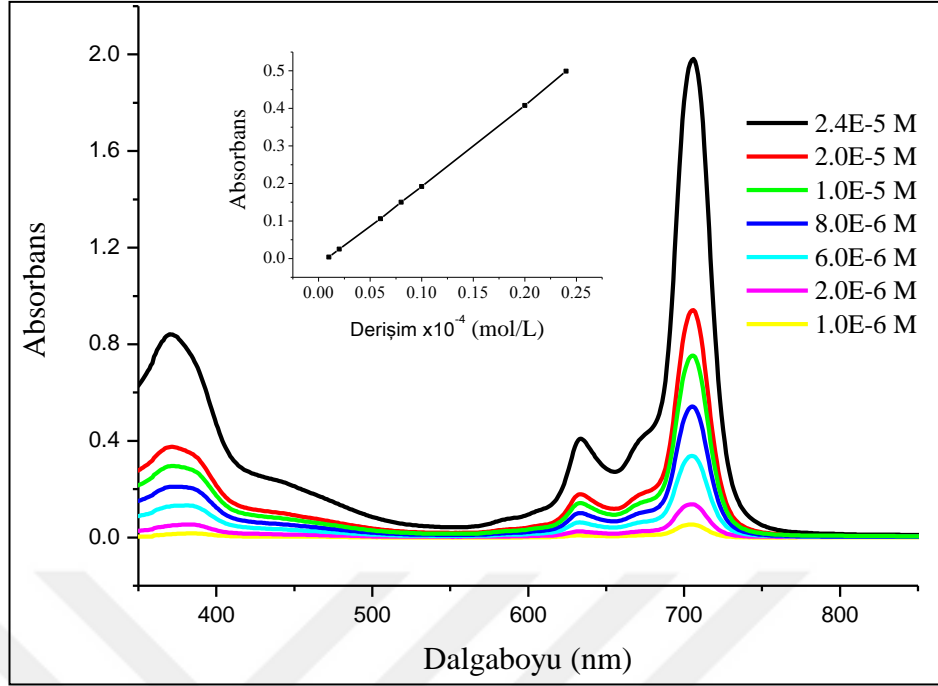
1,2-bis(3-hidroksipirpimerkapto)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşigi kullanılarak sentezlenen ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon özellikleri derişime bağı olarak piridin ya da DMF çözeltileri içerisinde çalışılmıştır. Bu amaçla metalsiz ftalosiyanin (13) bileşiginin elektronik spektrumu piridin içerisinde (Şekil 3.82), metaloftalosiyanin bileşiklerinin (14-17) elektronik spektrumları ise DMF içerisinde (Şekil 3.83-86.) farklı derişimlerde araştırılmış absorpsiyona karşı dalga boyu grafikleri şeklinde verilmiştir. Şekil 3.82-86'dan görüldüğü üzere çalışılan derişim aralığında ftalosiyanin bileşiklerinin derişimleri arttıkça, Q-band absorpsiyonunun şiddeti de artmış ve agregasyonu işaret eden herhangi bir yeni banda ya da kayma gözlenmemiştir. Bileşiklerin Lambert-Beer yasasına uyup uymadığını araştırmak üzere çizilen absorbansa karşı derişim grafikleri (Şekil 3.82-86.) neredeyse doğrusal grafikler vermişlerdir. Bu sonuç hazırlanan ftalosiyanin bileşiklerinin (13-17) verilen derişim aralıklarında Lambert-Beer yasasına uyduğunu ve uygulanan koşullar altında monomerik formda bulunduğunu gösterir.



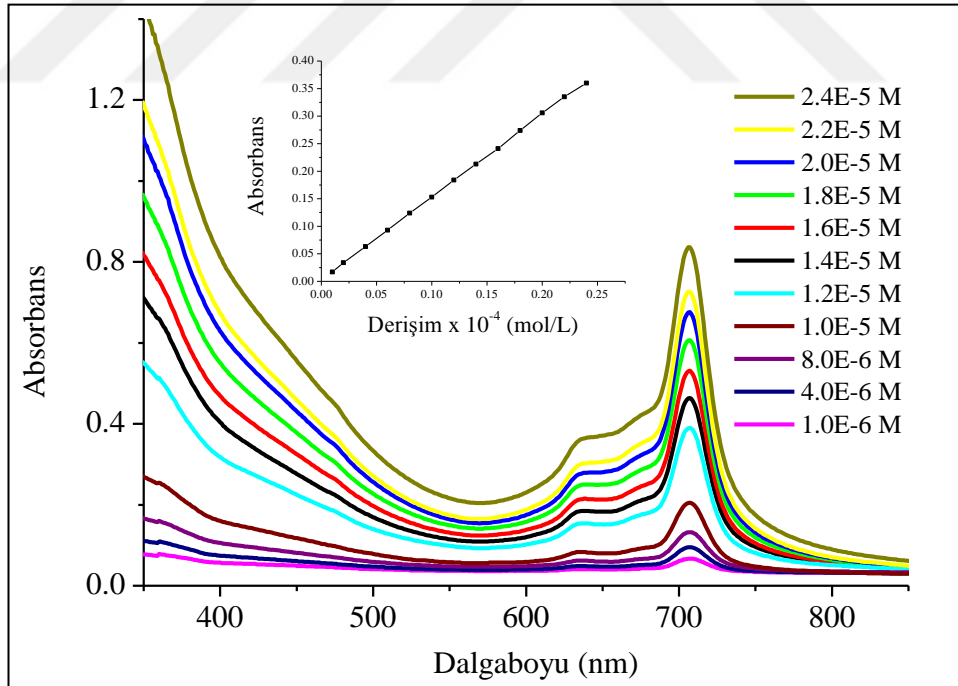
Şekil 3.82. Metalsiz ftalosiyanın (13) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 670 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği)



Şekil 3.83. Zn(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 705 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği)

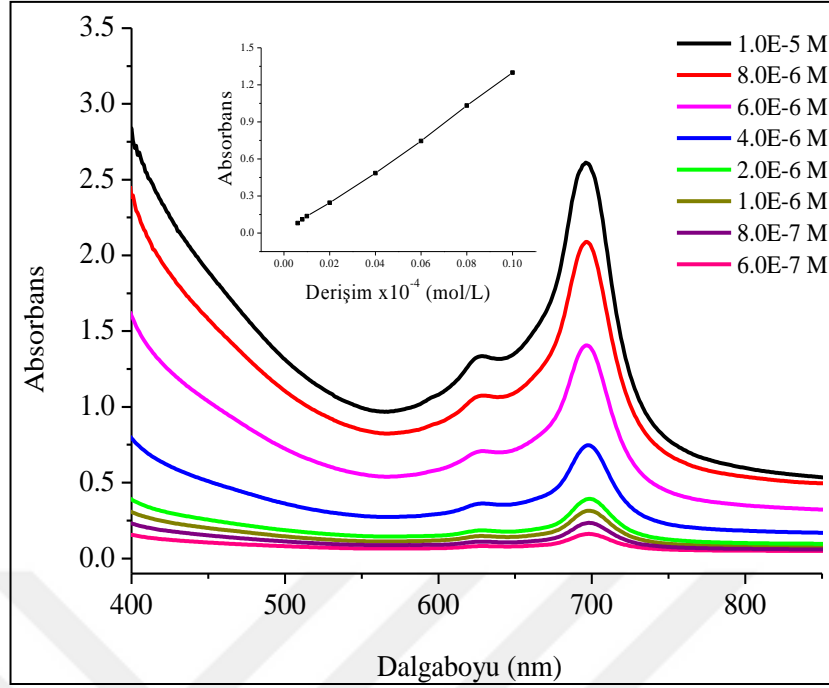


Şekil 3.84. Ni(II) ftalosiyenin (15) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 633 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği)



Şekil 3.85. Cu(II) ftalosiyenin (16) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 635 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği)





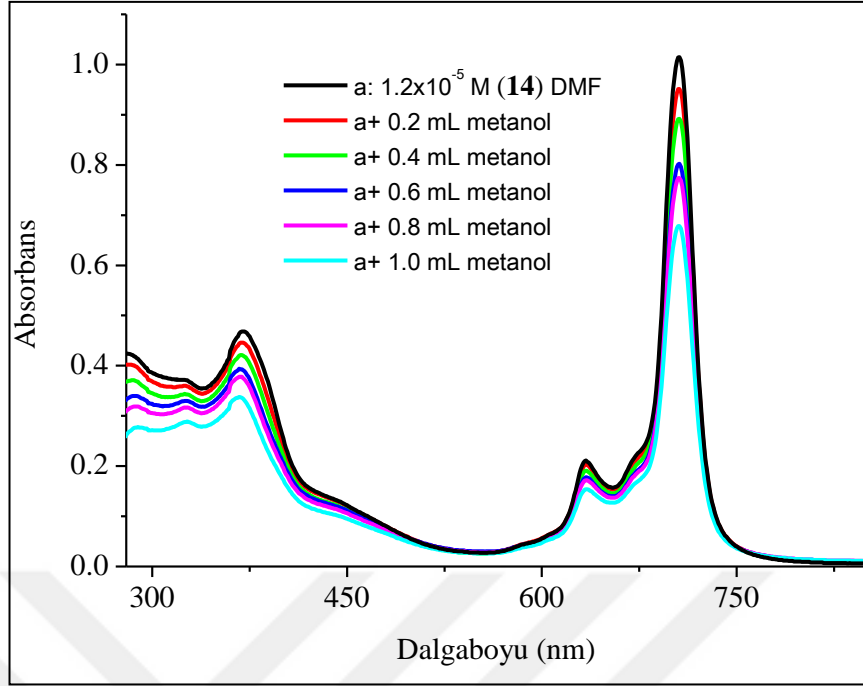
Şekil 3.86. Co(II) ftalosiyenin (17) bileşiğine ait piridin içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 626 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği)

1,2-bis(3-hidroksipirilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşiği kullanılarak sentezlenen oktasüstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin (13-17) absorpsiyon özellikleri Bölüm 3.2.'de bahsedilen ve Tablo 3.7.'de verilen tetrasüstitüe analoglarının (5-9) absorpsiyon özellikleri ile kıyaslandığında, oktasüstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin Q-bandlarının maksimum değerlerinin daha yüksek dalga boylarında olduğu görülmektedir. Bu durum daha düşük sayıda kükürt atomuna sahip olan tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde makrosiklik çekirdeğe kükürt atomları tarafından sunulan elektronların oktasüstitüe ftalosiyeninlere göre daha az olmasına atfedilebilir.

Tablo 3.7. Oktasüstitüe ftalosiyeninler ve tetrasüstitite analoglarının maksimum Q–bandı absorpsiyonları

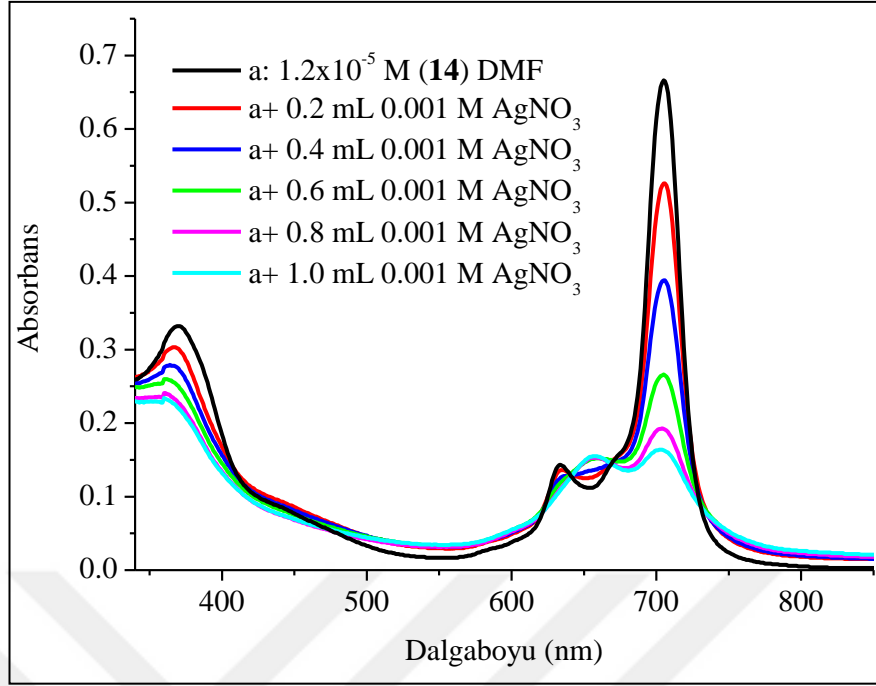
Bileşik	Maksimum Q–bandı absorpsiyonu	
	Oktasüstitüe ftalosiyenin	Tetrasüstitüe ftalosiyenin
(13)	733	712
(14)	705	689
(15)	705	694
(16)	707	691
(17)	698	682

Çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin (14) agregasyon davranışı UV–Vis spektroskopisi kullanılarak metanol içerisindeki  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  gibi çeşitli metal tuzları ile DMF içerisinde ( $1 \times 10^{-5}$  M) incelenmiştir. Öncelikle metanolün (14) bileşiğinin UV–Vis spektrumuna herhangi bir etkisinin olup olmadığını açığa kavuşturmak için, DMF içerisindeki çözeltiliye farklı miktarlarda metanol ilave edilmiştir. Şekil 3.87.’den görüldüğü üzere, metanol miktarının artması ile birlikte (14) bileşiğinin Q–bandı şiddetlerinde herhangi bir kayma olmadan azalma olmuştur. Bu azalma seyrelme etkisinin bir sonucu olabilir.

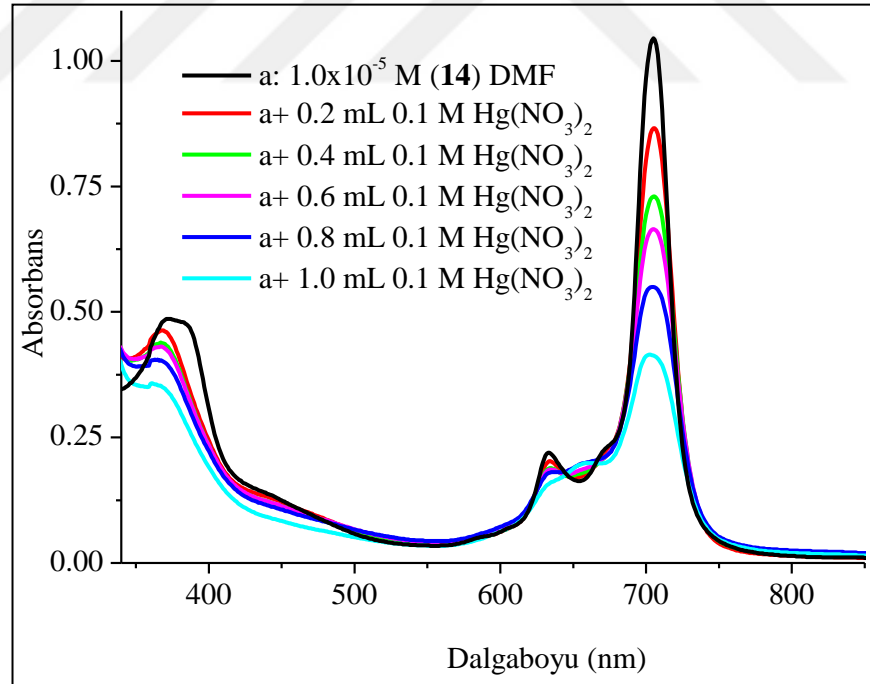


Şekil 3.87. (14) Bileşiğinin ( $C = 1,2 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

DMF içerisindeki çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğine metanoldeki  $Ag^+$  çözeltileri ilave edildiğinde,  $Ag^+$  miktarının artmasıyla birlikte Q-bandı şiddeti yaklaşık 2 nm'lik bir kayma ile birlikte azalmıştır (Şekil 3.88). Bunun yanı sıra, 669 nm'deki omuz ve 634 nm'deki Q-bandı 657 nm'deki yeni bir yayvan band ile yer değiştirmiştir. Metanoldeki  $Hg^{2+}$  çözeltileri durumunda (14) bileşiğinin Q-bandı agregasyonun sonucu olarak yaklaşık 5 nm maviye kaymıştır (Şekil 3.89.). Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin periferel ditiya grupları ile  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının moleküllerarası kompleksleşmesi ile ortaya çıkan dimerleşmesinin,  $\pi$ -istiflenmesinden kaynaklanan ve yeni absorpsiyon bandına sebep olan sandviç tipi kompleksler oluşturduğu söylenebilir [98,173,287]. Bu davranışın ayrıca periferel kükürt atomlarının,  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları ile kükürt atomlarının makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunu engelleyen kompleksleşmesinden kaynaklandığı da söylenebilir Daha fazla  $AgNO_3$  ya da  $Hg(NO_3)_2$  ilave edilmesi spektrumlarda herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.



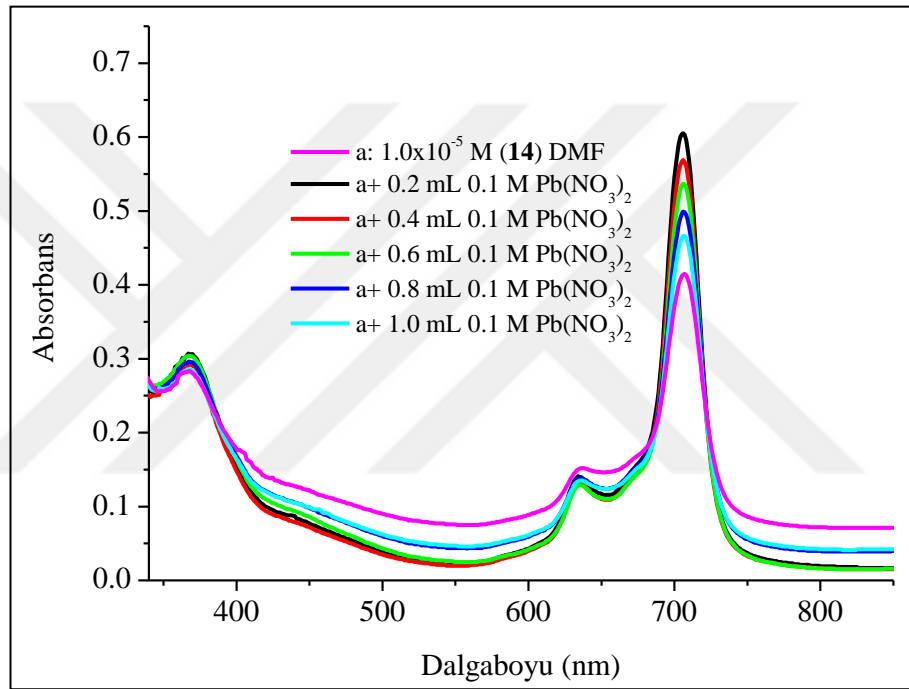
Şekil 3.88. (14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



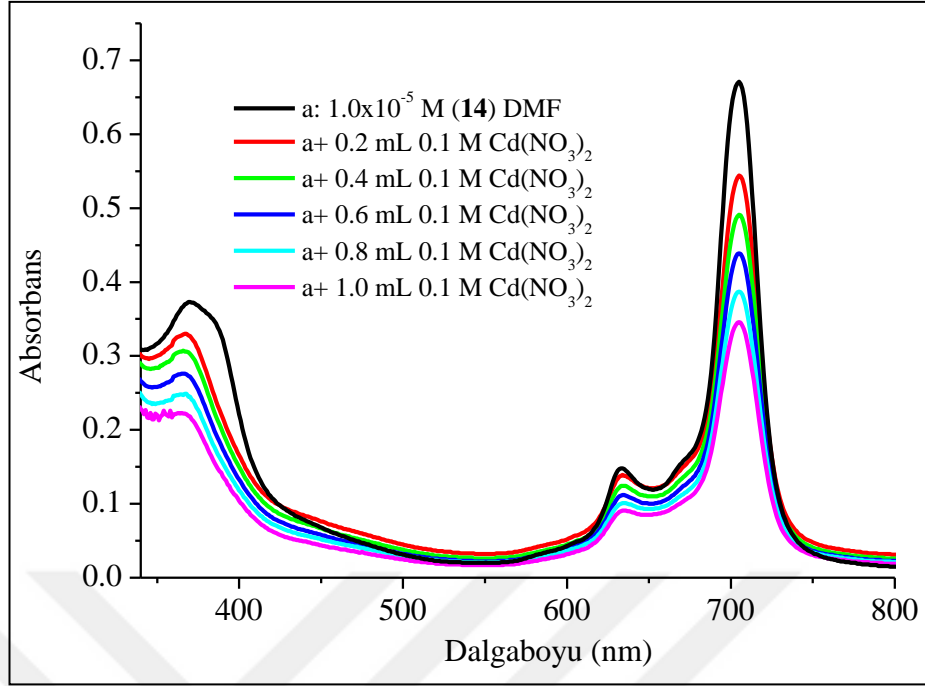
Şekil 3.89. (14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler.

Diğer taraftan metanol içerisindeki  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  çözeltileri DMF içerisindeki (14) bileşiğine ilave edildiğinde bileşiğin sırasıyla 705 ve 634 nm'deki Q-bandları

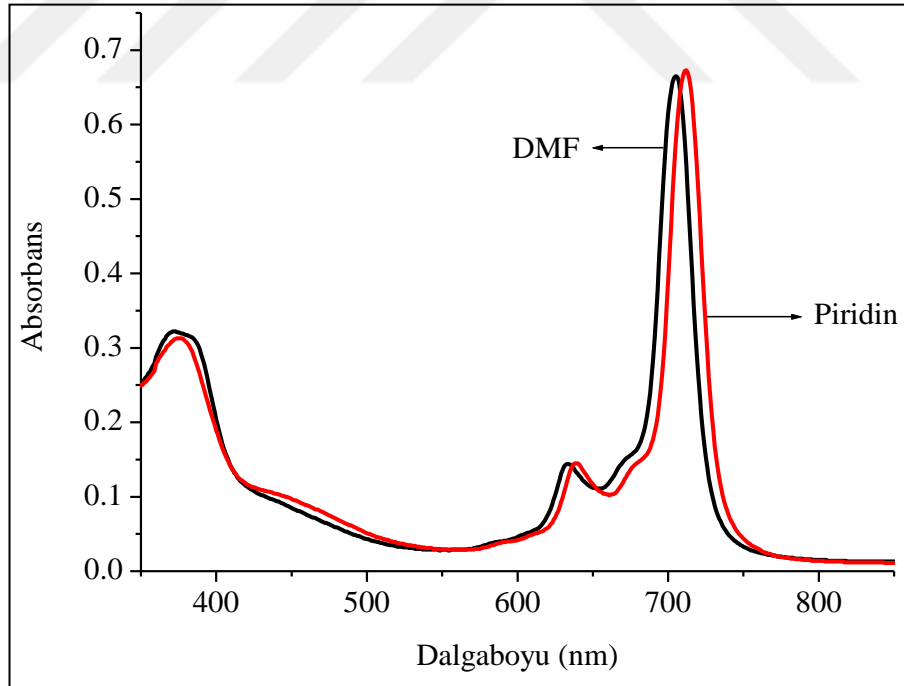
herhangi bir kayma olmadan giderek azalmıştır (Şekil 3.90–91). Görünür bölgedeki spektrumda  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının ilavesiyle birlikte herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bu durum seyrelme etkisine ilave olarak  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının periferal kükürt atomları ile çok zayıf koordine olmasından ya da koordine olamamasından kaynaklandığı söylenebilir [289]. (14) bileşiğinin agregasyon davranışı piridin ve DMF gibi farklı çözeltiler içerisinde de incelenmiştir. DMF durumunda çözücünün polar karakterinden kaynaklanan bir maviye kayma gözlenmiştir (Şekil 3.92.) [87].



Şekil 3.90. (14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $Pb(NO_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



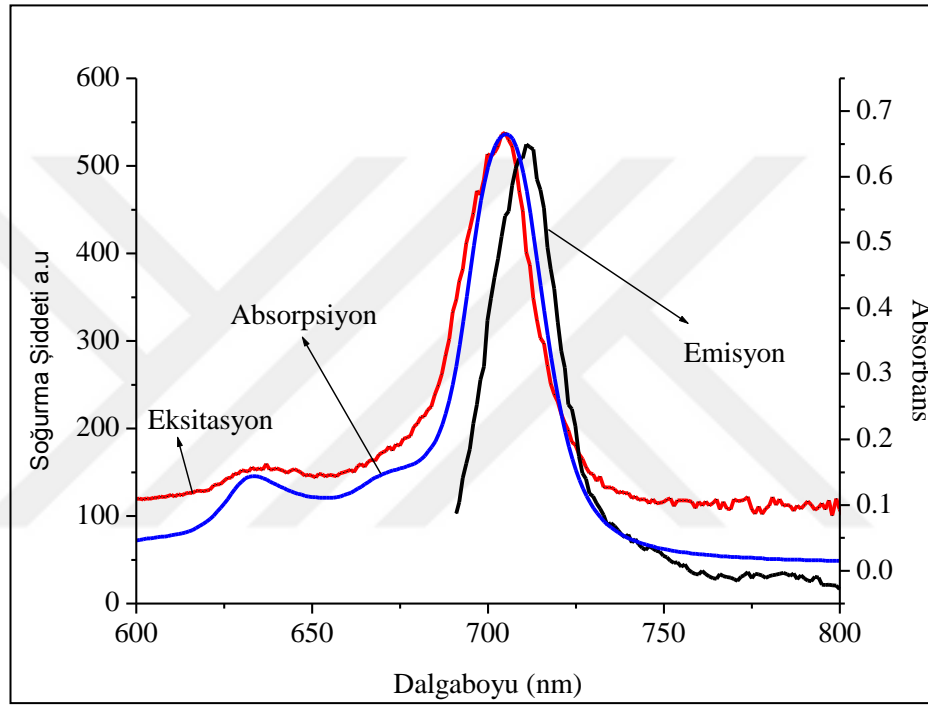
Şekil 3.91. (14) Bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



Şekil 3.92. Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) farklı çözeltiler içerisindeki görünür bölge spektrumu

Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları çalışılmıştır ve Şekil 3.93.'te verilmiştir. Bileşik (14)'ün THF

içerisindeki eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna benzer ve her ikisi de floresans spektrumunun ayna görüntüsüdür. Q-band absorpsiyonunun Q-band eksitasyon spektrumunun maksimumuna olan yakınlığı, bileşiğin temel ve uyarılmış hallerinin nükleer konfigürasyonunun benzer olduğunu ve THF içerisinde uyarılma ile etkilenmediğini göstermektedir. Bileşik (14)'ün bu derişim ( $1,0 \times 10^{-5}$ ) ve bu çözelti (THF) içerisinde floresans özellik gösteren monomerik türler içerdiği söylenebilir [315]. Floresans emisyon piki  $\lambda = 710$  nm de gözlenmiştir.



Şekil 3.93. Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin ( $C = 1,0 \times 10^{-5}$  mol/L) THF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu. Eksitasyon dalgaboyu = 671 nm

### 3.5.2. 1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkapt)–4,5-disiyanobenzen (4) bileşiği kullanılarak hazırlanan ftalosiyanınların AC iletkenlik özellikleri

Metalsiz ftalosiyanın (13) ve metaloftalosiyanınların (14–17) AC iletkenlikleri hava atmosferinde ve vakum altında elektrot oluşturmak için gümüş pasta ile kaplanarak sandviç formlarında ölçülmüştür. Eşitlik 4.1. kullanılarak hesaplanan sonuçlar Tablo 3.8.'de verilmiştir. Elde edilen AC iletkenlik değerleri yarı iletken materyallerin iletkenlik değerlerine benzerdir ve yaklaşık  $10^{-9}$  ila  $10^{-5}$  S·m<sup>-1</sup> arasındadır [293]. Hava atmosferinde ölçülen AC iletkenlik değerleri vakum altındaki iletkenlik değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuç muhtemelen havada absorplanan oksijenden

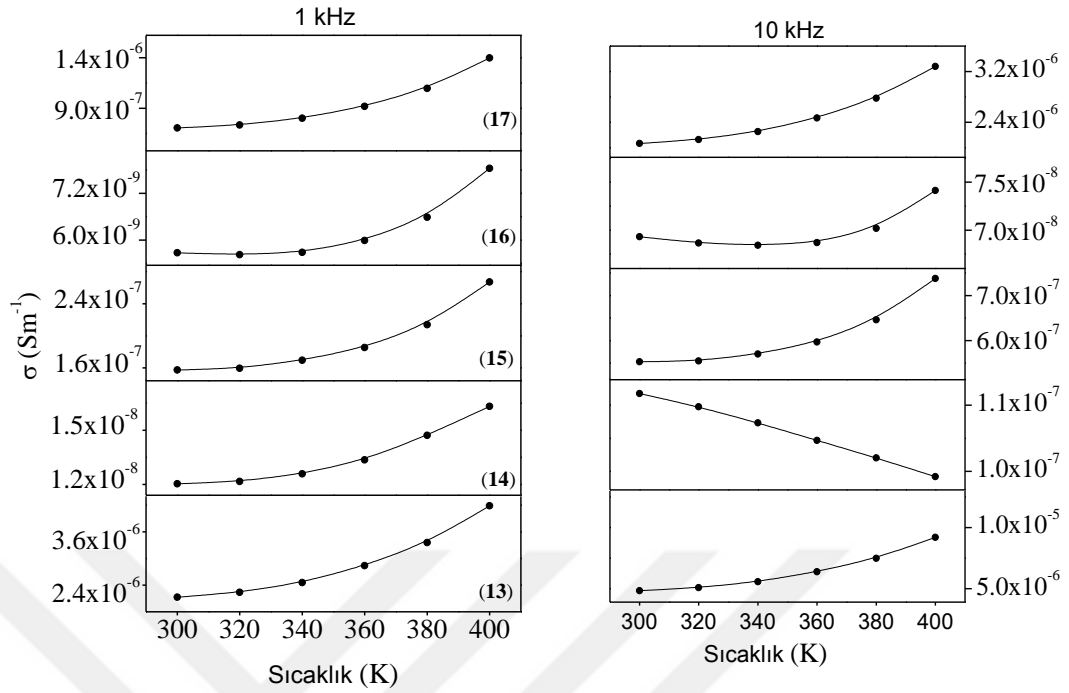
kaynaklanmaktadır. Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde (5–9) AC iletkenlik değeri, oktasübstitüe analoglarına göre biraz daha fazladır ve yaklaşık  $10^{-8}$  ve  $10^{-5}$  S·m<sup>-1</sup> arasındadır. Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerdeki bu artış daha güçlü Pc–Pc etkileşiminin bir sonucu olabilir. Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde periferal grupların sayısı oktasübstitüe ftalosiyanimlerden daha düşüktür. Bunun sonucu olarak tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde sterik etki daha düşüktür ve böylece ftalosiyanimler arasında  $\pi$ – $\pi$  etkileşiminin daha yüksek olması iletkenliği az da olsa artırır. Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde (5–9) AC iletkenlik gözlenen artış, oktasübstitüe ftalosiyanimlerde (13–17) molekül içi hidrojen bağı baskınken, tetrasübstitüe analoglarında moleküller arası hidrojen bağının daha güçlü olmasına atfedilebilir.

Tablo 3.8. Ftalosiyanim bileşiklerinin (13–17) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değeri

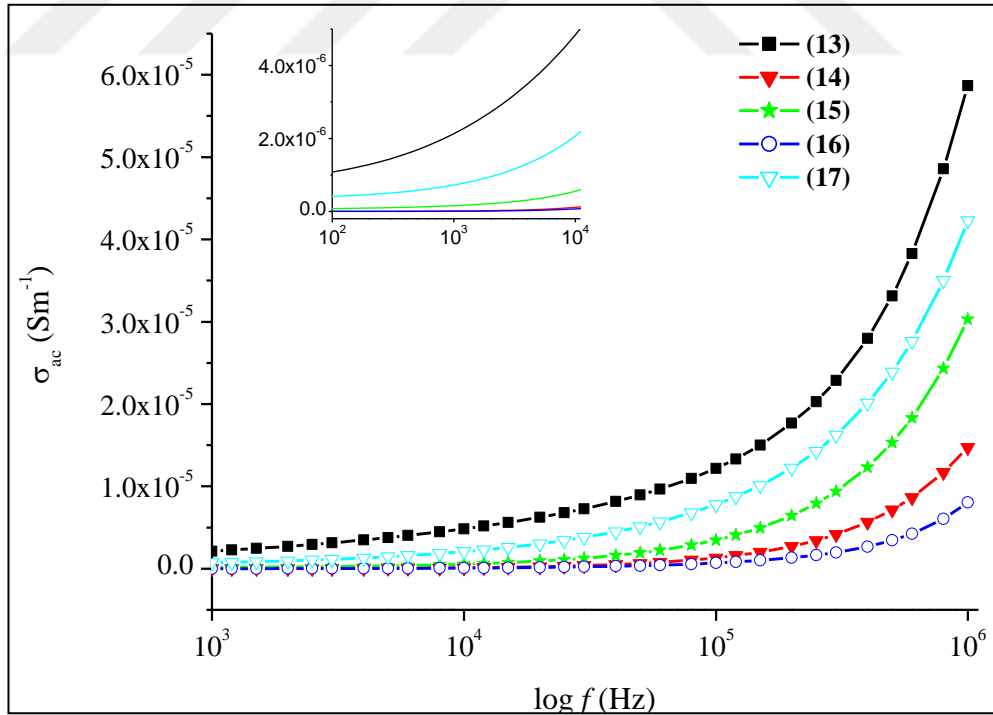
Bileşik	Pellet Kalınlığı (mm)	İletkenlik (Sm <sup>-1</sup> )					
		1 kHz		10 kHz		1 MHz	
		Oda koşulları	Vakum atmosferi	Oda koşulları	Vakum atmosferi	Oda koşulları	Vakum atmosferi
(13)	0,457	3,62x10 <sup>-6</sup>	2,13x10 <sup>-6</sup>	6,46x10 <sup>-6</sup>	4,84x10 <sup>-6</sup>	8,71x10 <sup>-5</sup>	5,87x10 <sup>-5</sup>
(14)	0,600	3,72x10 <sup>-8</sup>	1,20x10 <sup>-8</sup>	1,79x10 <sup>-7</sup>	1,12x10 <sup>-7</sup>	2,72x10 <sup>-5</sup>	1,47x10 <sup>-5</sup>
(15)	0,677	9,24x10 <sup>-8</sup>	1,57x10 <sup>-7</sup>	4,49x10 <sup>-7</sup>	5,53x10 <sup>-7</sup>	4,44x10 <sup>-5</sup>	3,03x10 <sup>-5</sup>
(16)	0,600	2,44x10 <sup>-8</sup>	5,67x10 <sup>-9</sup>	1,81x10 <sup>-7</sup>	6,93x10 <sup>-8</sup>	1,34x10 <sup>-5</sup>	8,04x10 <sup>-6</sup>
(17)	0,617	5,97x10 <sup>-6</sup>	7,23x10 <sup>-7</sup>	1,08x10 <sup>-5</sup>	2,07x10 <sup>-6</sup>	1,31x10 <sup>-4</sup>	4,23x10 <sup>-5</sup>

Şekil 3.94’te (13–17) bileşiklerinin frekansa karşı AC iletkenlik grafiği 300 K’de verilmiştir. AC iletkenlik değeri düşük sıcaklıklarda frekansa güçlü bir şekilde bağlı değildir. Ancak yüksek frekanslarda AC iletkenlik frekansa güçlü bir şekilde bağlıdır ve frekansa birlikte belirgin bir artış gözlenmiştir [99,316]. Ftalosiyanim bileşiklerinin AC iletkenlik değeri sıcaklığa karşı grafiği 1 ve 10 kHz’de Şekil 3.95.’te verilmiştir. AC iletkenlikteki sıcaklığa bağlı olan artış serbest hacimdeki ve yük taşıyıcıların termal hareketliliğinin artmasında atfedilebilir. Şekil 3.95’te görüldüğü gibi sadece (14) bileşiğinin iletkenliği yüksek frekansta artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Bu durum klasik iletkenlik teorisine uymamaktadır. Bu durum (14) bileşiğinin durum değişken elektrik alandaki polarizasyonuna bağlanabilir [308].





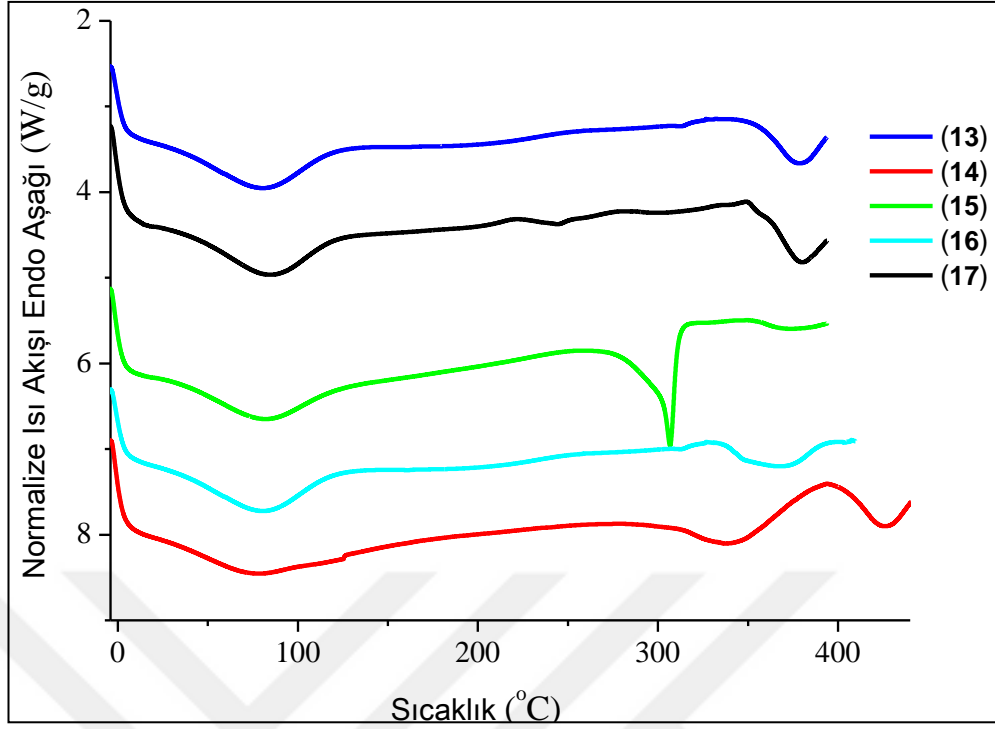
Şekil 3.94. Ftalosiyanin bileşiklerinin (13–17) 300 K’de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20\text{--}10^4$  Hz) AC iletkenlik grafiği)



Şekil 3.95. Ftalosiyanin bileşiklerinin (13–17) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği

### **3.5.3. 1,2-Bis(3-hidroksipropilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşigi kullanarak hazırlanan ftalosiyanınlerin termal özellikleri**

Metalsiz ftalosiyanın (13) ve metaloftalosiyanın (14-17) bileşiklerinin DSC ölçümleri ham materyaller üzerinde -4 ila 400 °C arasında 10 °C/dakika tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.96'da görüldüğü üzere, DSC eğrileri araştırılan bölgede tüm ftalosiyanınler (13-17) için hem endotermik hem de ekzotermik değişimler gösterir [296]. Metalsiz ftalosiyanın (13) ve metal komplekslerinin (14-17) tamamı 50 ila 125 °C arasında ftalosiyanınlerin hazırlanmaları sırasındaki alkol ya da su desorpsiyonuna ya da saklanmaları sırasındaki nem ya da hava gazlarının desorpsiyonuna atfedilen yayvan bir endotermik pik gösterir [99,297]. Bileşik (14) 337 °C'de yayvan bir erime noktası gösterirken, bileşik (15) 305 °C'de keskin bir erime noktası gösterir. (13, 16,17) bileşikleri erime noktası göstermezler. Bileşik (14) ve (16) için bozunmadan hemen önce oksidasyonu işaret eden keskin bir ekzotermik pik bulunmaktadır fakat bu pik diğer bileşiklerde pek belirgin değildir. Termal geçmişte ftalosiyanın bileşikleri (13-17) için herhangi bir ısı akışı gözlenmemiştir. Başlangıç bozunma sıcaklığı 14 > 15 > 17 > 13 > 16 şeklindedir (Tablo 3.5). Cu içeren ftalosiyanın (16) en çabuk bozulan metaloftalosiyanınken, Zn-, Ni- ve Co içeren ftalosiyanınler uygulanan çalışma koşullarında termal dayanıklılık gösterirler.



Şekil 3.96. (13–17) Bileşiklerine ait DSC termogramı

### 3.6. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3–hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato Çinko(II) (14) Kullanılarak Halka Açılması Polimerizasyonu Yöntemi ile Poli-( $\epsilon$ -kaprolakton) Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

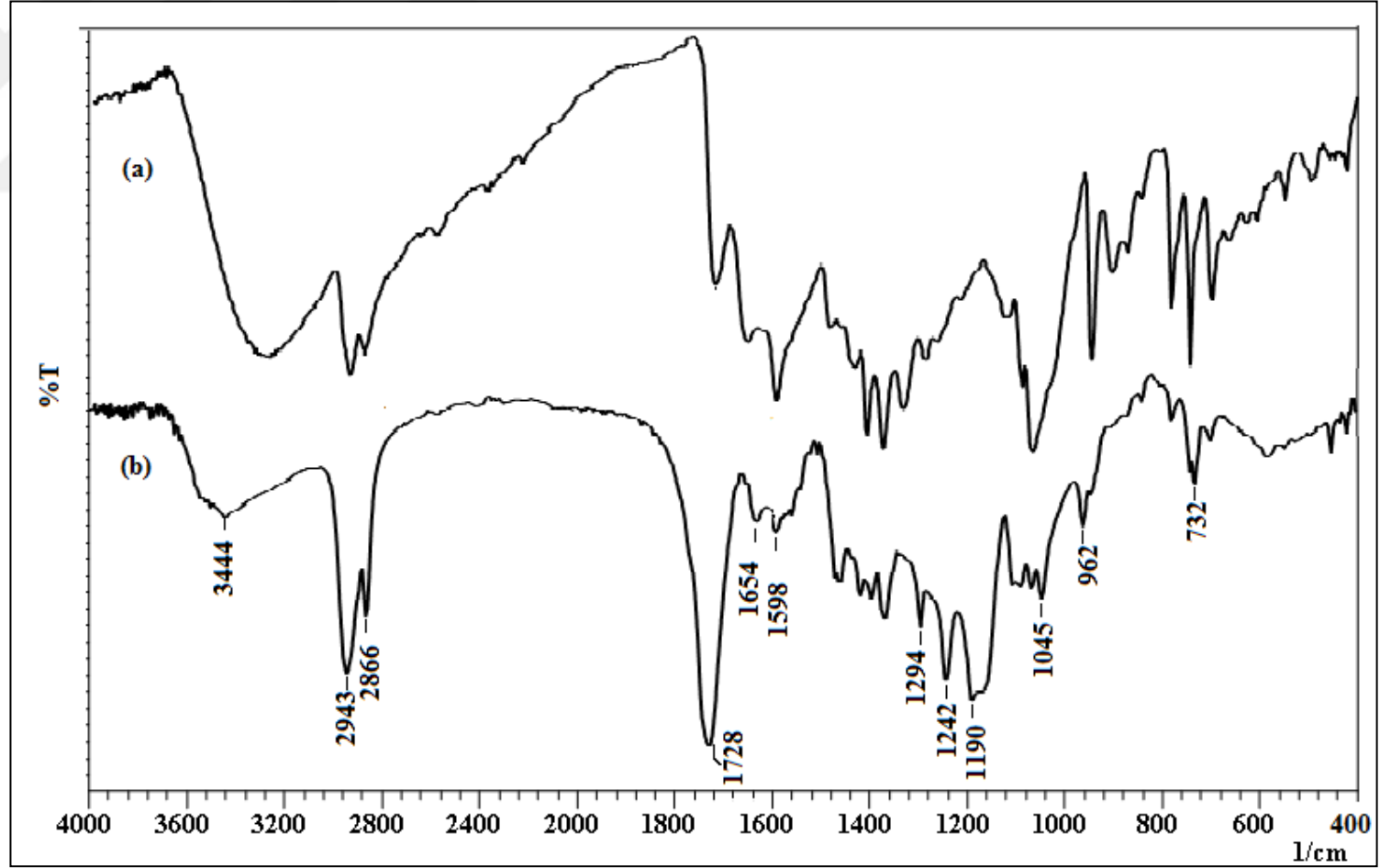
2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) başlangıç bileşiği kullanılarak 115 °C’de kalay(II) oktanoat katalizörlüğünde gerçekleştirilen  $\epsilon$ -kaprolaktonunun halka açılma polimerizasyonu Bölüm 2.4.6.’da anlatıldığı üzere gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.9.’da verilmektedir.

Tablo 3.9. (14) no’lu bileşik kullanılarak hazırlanan PCL bileşiklerinin halka açılması reaksiyon koşulları

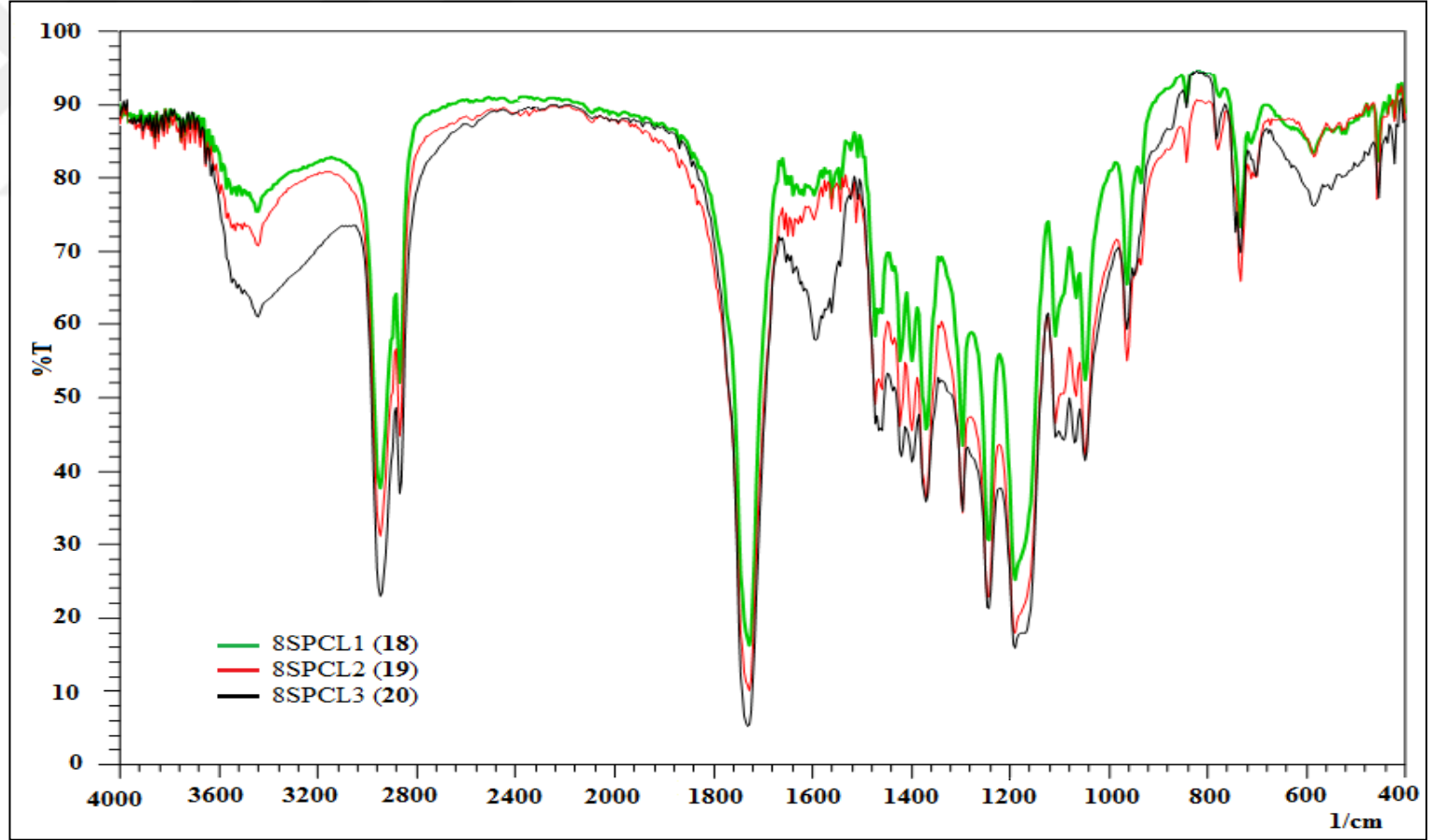
Bileşik	[M]/[I]	$M_{n,teorik}^c$	$M_{n,NMR}$	$M_{n,GPC}$	$M_{n,v}$	$M_w/M_n$	$[\eta]$	Dönüşüm (%)
8SPCL1 (5)	30	3216,58	4248,41	3084,97	4542,41	1,45	0,09	56
8SPCL2 (6)	60	6161,94	7645,21	5541,85	5865,42	1,68	0,109	71
8SPCL3 (7)	90	9208,93	9334,49	8066,61	6064,05	1,73	0,112	77

Şekil 3.97.’de (14) numaralı başlangıç bileşiği ve (18) numaralı polimerik birimler içeren 8SPCL1 bileşiklerine ait bir arada verilen FT–IR spektrumlarında, başlangıç

bileşiminin spektrumuna ek olarak ortaya çıkan  $1728\text{ cm}^{-1}$ 'deki karbonil gerilme titreşim frekansı PCL bloğunun yapıya dahil olduğunun bir göstergesidir. PCL bloğuna ait diğer karakteristik C–O ve C–C gerilme, asimetric C–O–C gerilme ve simetric C–O–C gerilme titreşimleri sırasıyla  $1294$ ,  $1242$  ve  $1190\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir [298]. Bu bandlar sırasıyla ne aittir. Şekil 3.98.'de 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 4SPCL3 (2) bileşiklerine ait FT–IR spektrumları birlikte verilmiştir. Spektruma göre  $1728\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen C=O piklerinin şiddetlerinin artarken hidroksil gruplarına ait  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenen pik şiddetleri azalmaktadır. Bu durum yapıda  $\epsilon$ -CL birimlerinin artmasına bağlanabilirken, polimerizasyonun –OH grupları üzerinden yürüdüğü söylenebilir [258]. Ftalosiyanın iskeletinin –C=N– ve –C=C– gruplarına ait sırasıyla  $1654\text{ cm}^{-1}$  ve  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf piklerin 6 ve PCL birimlerinin bütünleşmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmasına atfedilebilir.



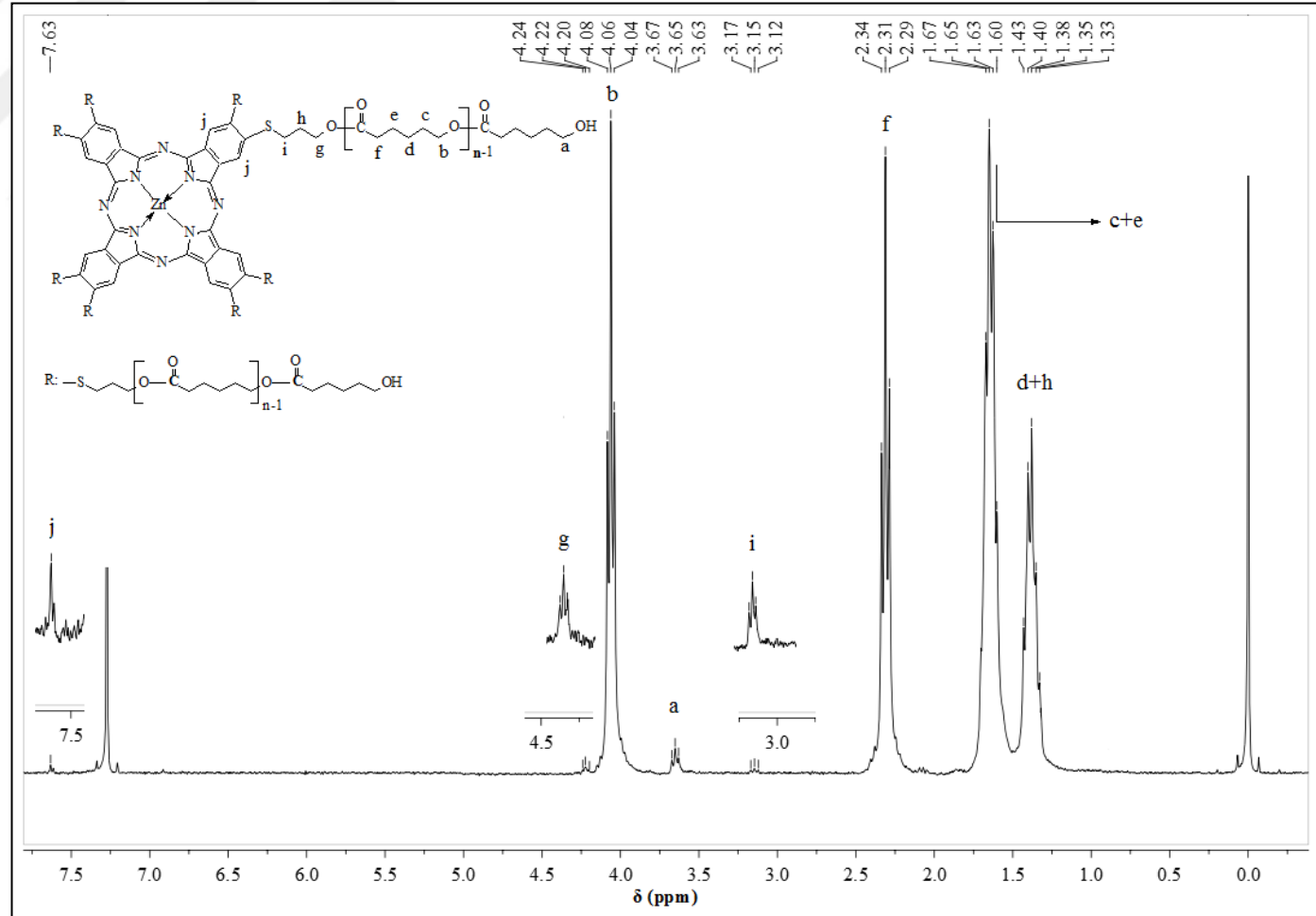
Şekil 3.97. (a) Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin (14) bileşiğine ait (b) Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyenin çekirdekli 8SPCL1 (18) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.98. Oktasübstitüe çinko(II) ftalosiyanin çekirdekli 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

Şekil 3.99.'da 8SPCL1 (18) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda hedeflenen 8SPCL1 bileşiğinin tekrarlanan metilen gruplarına ait alifatik protonlar  $\delta = 4,06$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ ),  $2,31$  (t,  $\text{O=C-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ),  $1,63$  (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$ ) ve  $1,38$  (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$ ) ppm'de ortaya çıkmaktadır. Spektrumda zincir sonuna ait  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  proton ise  $\delta = 3,65$  (t  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ ) ppm'de gözlenmektedir. Bunun yanında  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (18) bileşiğinin aromatik protonlarına ait sinyallerin  $7,63$  (s, ArH), ve alifatik protonlara ait sinyallerin  $4,22$  (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ),  $3,15$  (t,  $\text{Ar-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) ve  $1,38$  (m,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) ppm değerlerinde ortaya çıkması  $\epsilon$ -kaprolakton birimlerinin ftalosiyanın çekirdeğine katıldığına bir göstergesidir.

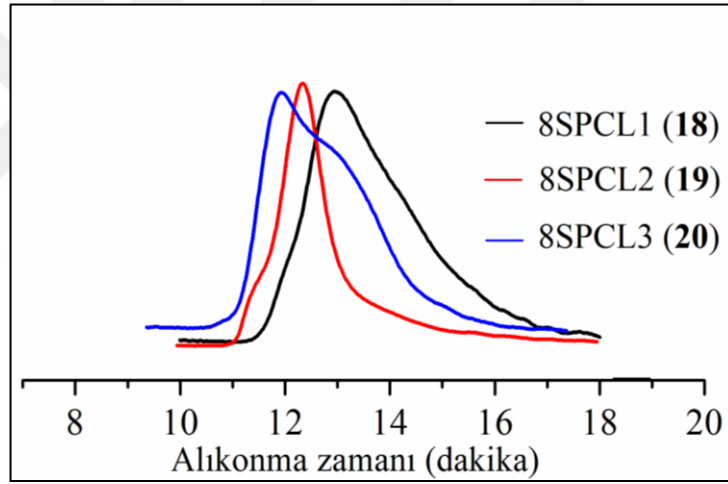




Şekil 3.99. Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 8SPCL1 (18) Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Bölüm 2.4.10.'da verilen formüllere göre sayıca ortalama mol kütleleri ( $M_{n,NMR}$ ),  $H^b$  metilen protonlarına ait integral alanın  $H^a$  hidroksi metilen son gruplarının integral alanına oranından hesaplanmaktadır [299]. Her bir PCL kolunun bir tarafının primer hidroksil son grubu, diğer tarafının metilenoksi grubu ile devam ettiği kabul edildiğinde Tablo 3.8.'e göre  $^1H$ -NMR spektrumundan hesaplanan  $M_{n,NMR}$  değerlerinin  $M_{n,teo}$  değerleri ile uyum halindedir [300]. Ayrıca hidroksimetilen son grubunun ( $H^a$ ) integral oranının metilenoksi ( $H^b$ ) grubunun integral alanına oranından hesaplanan 1,19 değeri, teorik değer olan 1,00'a çok yakındır. Bu sonuçlara göre sekiz kollu SPCL polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve  $\epsilon$ -CL monomerlerinin ZnPc (14) başlatıcısının periferik  $-SCH_2CH_2CH_2O-H$  grubundaki hidroksil uçlarından seçimli açıl-oksijen kopmasıyla bağlandığı söylenebilir [299,300].

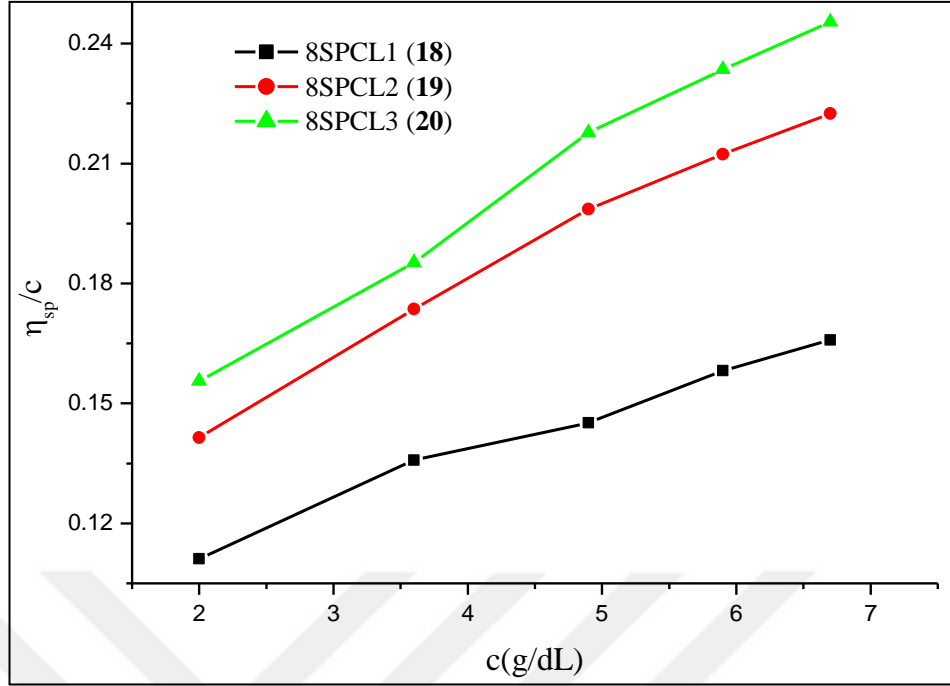


Şekil 3.100. Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) bileşiklerine ait GPC spektrumları

8SPCL1, 8SPCL2 ve 8SPCL3 (18–20) yıldız polimerleri GPC yöntemi ile de karakterize edilmiştir. Polimerlere (18–20) ait GPC kromatogramları simetrik ve unimodaldir. Şekil 3.100. ve Tablo 3.8.'de görüldüğü üzere,  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte polimerlerin molekül kütlelerinde gözlenen artış alıkonma sürelerinde düşük alana doğru kayma olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sonuca göre hidroksil son grubuna sahip sekiz ftalosiyanın çekirdeği (14) yüzeyleri etkili çoğalma merkezleri olarak kullanılabilir. Polimerlerde molekül kütlesi dağılımının nispeten geniş olması yüksek dönüşümlerde  $SnOct_2$  katalizörünün molekülüçi ya da moleküllerarası transesterleşme reaksiyonlarına sebep olmasından kaynaklanabilir

[185,234]. 8SPCL3 (20) bileşiği için  $M_{n;GPC}$  değeri 15406 g/mol olarak bulundu. Bu değer teorik ve NMR molekül kütlesi değerlerinden sapma göstermektedir. Gözlenen bu sapma lineer ve yıldız polimerlerin çözelti içerisindeki hidrodinamik hacim farkına atfedilebilir. 8SPCL3 (20) bileşiğine Bölüm 2.4.9.'da dallanmış polimerler için verilen düzeltme faktörü uygulandığında  $M_{n;GPC}$  değeri, teorik olarak hesaplanan ve NMR spektrumundan bulunan molekül kütlesi değerlerine oldukça yakın olarak 8066,60 g/mol bulundu. Sayıca ortalama molekül kütleleri  $M_{n;NMR} > M_{n;teorik} > M_{n;GPC}$  şeklinde sıralanmaktadır. 18–20 bileşikleri için  $^1H$  NMR spektrumlarından hesaplanan sayıca ortalama mol kütleleri GPC tekniğiyle bulunan değerlerden oldukça yüksektir. GPC cihazlarının kalibrasyonu lineer polimerlerle yapıldığı için yıldız ve dallanmış polimerlerin kompakt küresel yapılarından dolayı, bu tür polimerlerin molekül kütleleri GPC tekniği ile gerçek değerden daha düşük tahmin edilir. Bu nedenle  $\epsilon$ -CL'un halka açılması polimerizasyonunda molekül kütlesi hesaplamak için  $^1H$  NMR analizini kullanmanın daha doğru olduğu söylenebilir [301,302].

Polimerik birimler içeren 8SPCL1, 8SPCL2 ve 8SPCL3 (18–20) ftalosiyanın bileşiklerinin seyreltik çözeltilerinin intrinsik viskozite davranışları Ubbelohde viskozimetre kullanılarak 30 °C'de DMF içerisinde hazırlanan taze çözeltilerle Bölüm 2.4.10.'da açıklandığı üzere çalışıldı. Şekil 3.101.'de verilen derişime bağlı viskozite grafiklerine göre, polimer derişiminin artmasıyla birlikte polimerlerin viskozite değeri de beklenildiği üzere artmaktadır. Polimerlerin Tablo 3.9.'da verilen intrinsik viskozite değerleri birbirine oldukça yakın olmakla birlikte  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte küçük de olsa bir artış göstermektedir.

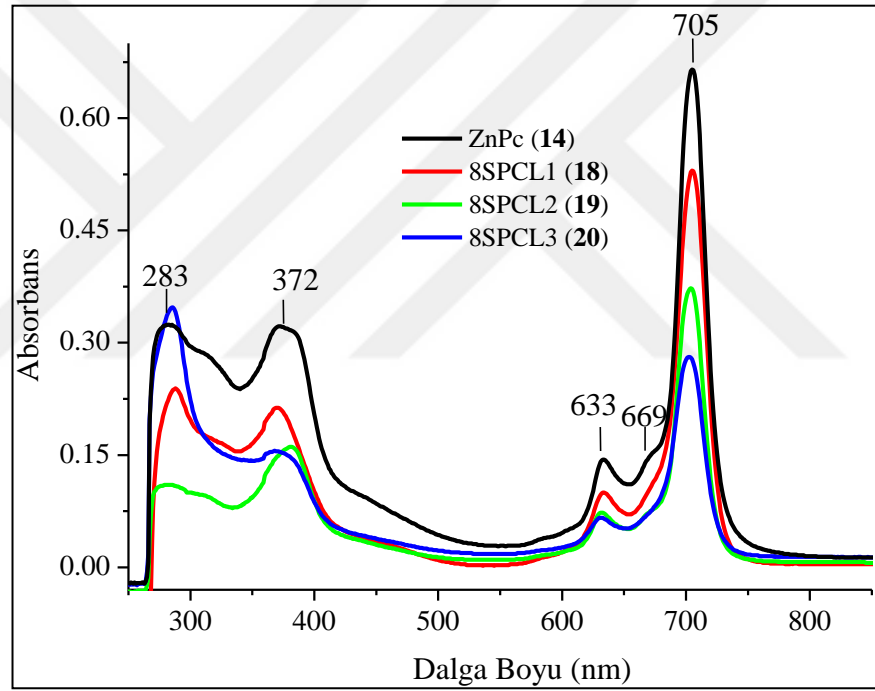


Şekil 3.101. Oktasübstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli 8SPCL1, 8SPCL2 ve 8SPCL3 (18–20) bileşiklerine ait  $\eta_{sp}/c$ 'ye karşı c grafiği

### 3.6.1. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyanimato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin (18–20) elektronik absorpsiyon özellikleri

ZnPc (14) bileşiği kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen 18–20 polimerlerinin elektronik absorpsiyon özellikleri DMF çözeltileri içerisinde çalışıldı. Şekil 3.102.'de de verilen UV–Vis spektrumlarına göre 8SPCL1 (18) ftalosiyanın bileşiğinin Q–bandlarına ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri  $1,00 \times 10^{-5}$  M için  $\lambda_{max}/(\log \epsilon)$  nm: 705 (4,75) ve 633 (4,08) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 371 (4,39) ve 288 (4,35) nm'de gözlenmektedir. 8SPCL2 (19) bileşiğinin Q bandlarının  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişleri, Şekil 3.102.'de görüldüğü üzere,  $\lambda_{max}/(\log \epsilon, 1,00 \times 10^{-5}$  M) nm: 704 (4,57) ve 632 (3,86) nm'de; Soret bandı pikleri ise 380 (4,21), 282 (4,04) nm'de ortaya çıkar. 8SPCL3 (20) bileşiğinin DMF içerisindeki UV–Vis spektrumu incelendiğinde ise Q bandlarının ait  $\pi \Rightarrow \pi^*$  geçişlerinin  $\lambda_{max}/(\log \epsilon, 1,00 \times 10^{-5}$  M) nm: 703 (4,37) ve 632 (3,79) nm'de; Soret bandına ait piklerin ise 368 (4,11) ve 285 (4,17) nm'de olduğu görülmektedir. Çalışılan derişimde elde edilen spektrumlar,  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum içerisinde olduğu için (18–20)

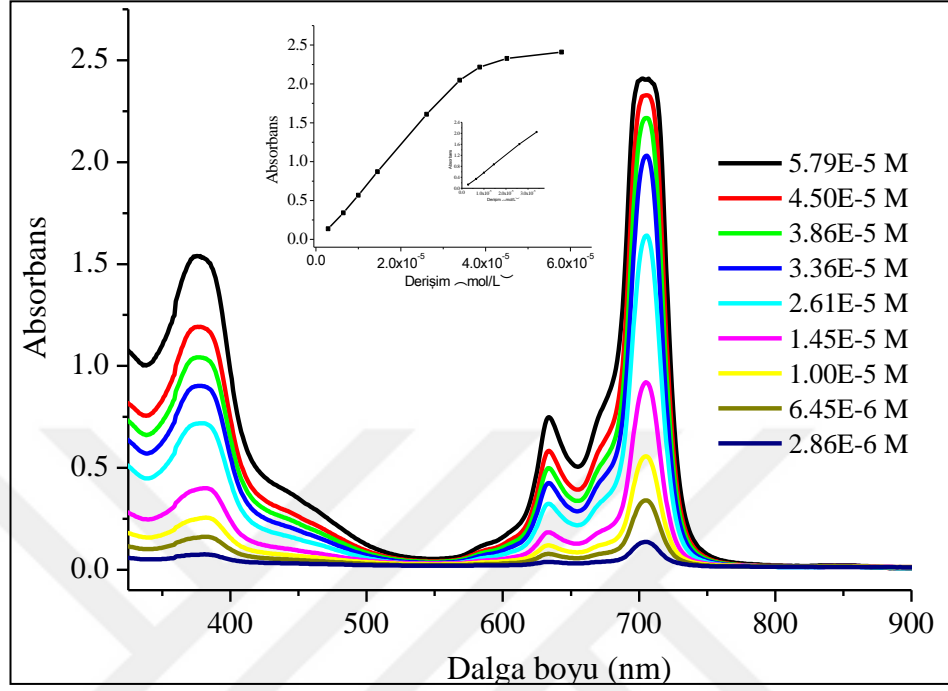
bileşiklerinin bu derişimde monomerik halde olduğu söylenebilir. Ayrıca Şekil 3.102.'ye göre ZnPc (6) ve 8SPCL1–3 (18–20) bileşiklerine ait Q–bandı absorpsiyonlarının pik şiddetleri molekül kütlelerinin artmasıyla birlikte azalmaktadır. Sentezlenen yıldız polimerlerin merkezinde sadece bir ftalosiyanın grubu olduğu için, toplam örnekteki ftalosiyanın yüzdesinin azalmasından dolayı [M]/[I] oranı arttıkça 8SPCL1–3 (18–20) bileşiklerinin absorpsiyonlarının ftalosiyanın bileşimine (14) göre azaldığı sonucuna varılabilir. ZnPc (14) içeren yıldız polimer bileşiklerinin Q–bandı absorpsiyonlarında belirgin bir değişiklik olmaması, polimerik süstitüent zincir uzunluğunun  $\pi$ –elektron sistemini belirgin bir şekilde etkilememesine atfedilebilir [303,304].



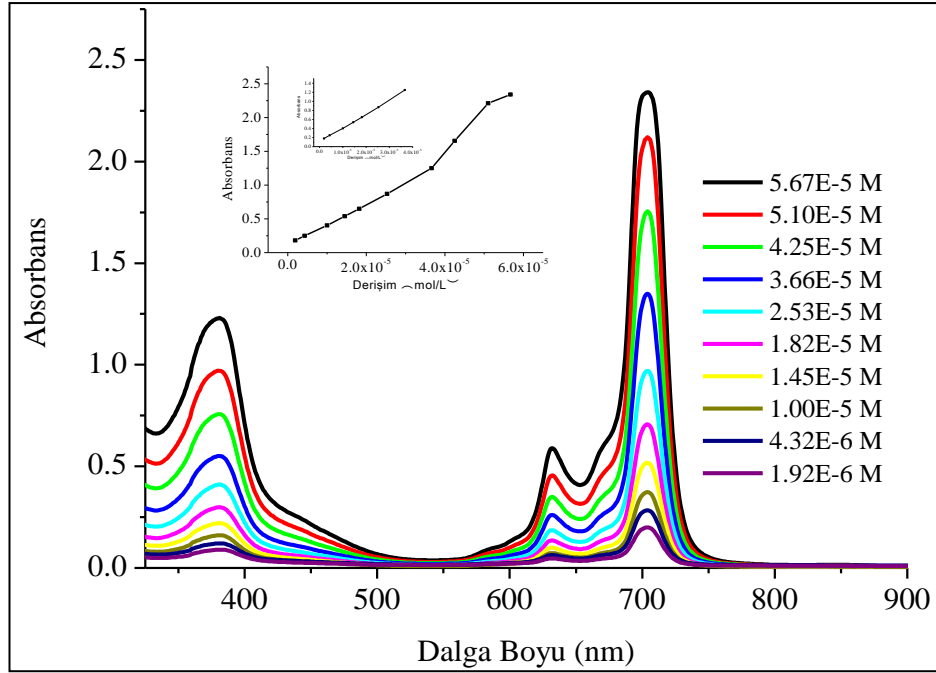
Şekil 3.102. 8SPCL1–3 (18–20) ve Çinko(II) ftalosiyanın (14) bileşiklerine ait UV–Vis spektrumları

Merkezinde ftalosiyanın birimi bulunduran poli-( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin (18–20) elektronik absorpsiyon özellikleri derişime bağlı olarak çalışıldı. Bu amaçla 8SPCL1–3 (18–20) bileşiklerinin çeşitli derişimlerde DMF içerisinde alınan elektronik spektrumları, Şekil 3.103–5.'te absorbansa karşı dalga boyu spektrumları şeklinde verilmektedir. Şekil 3.103–5. incelendiğinde çalışılan derişim aralığında polimer derişiminin artmasıyla birlikte Q–bandı absorpsiyonu şiddetinin arttığı ve

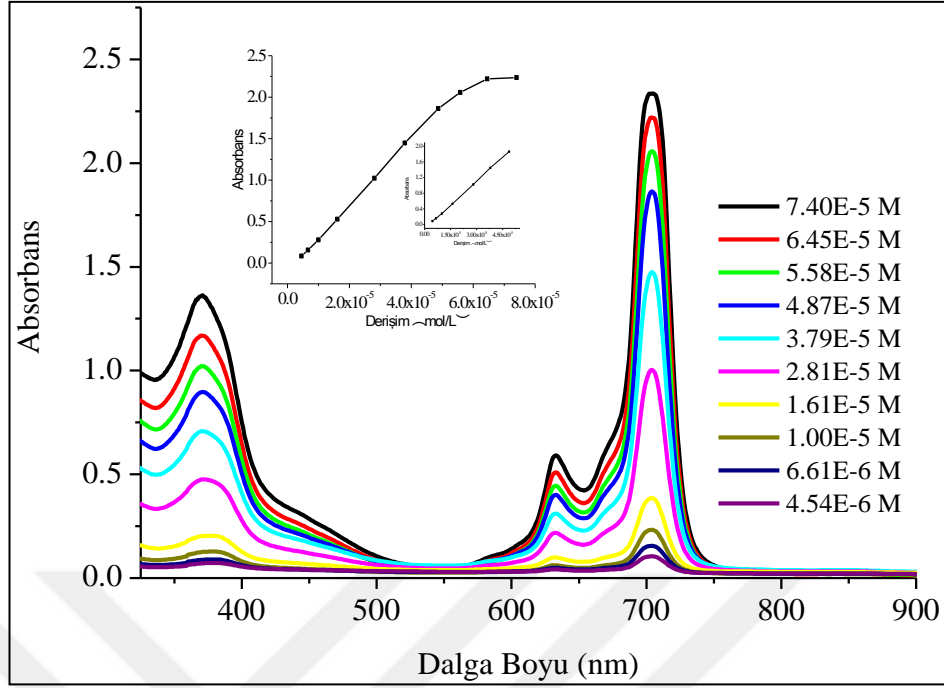
agregasyonu işaret eden başka herhangi bir yeni band ya da kayma olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.103. 8SPCL1 (18) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 705 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).



Şekil 3.104. 8SPCL2 (19) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 704 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).

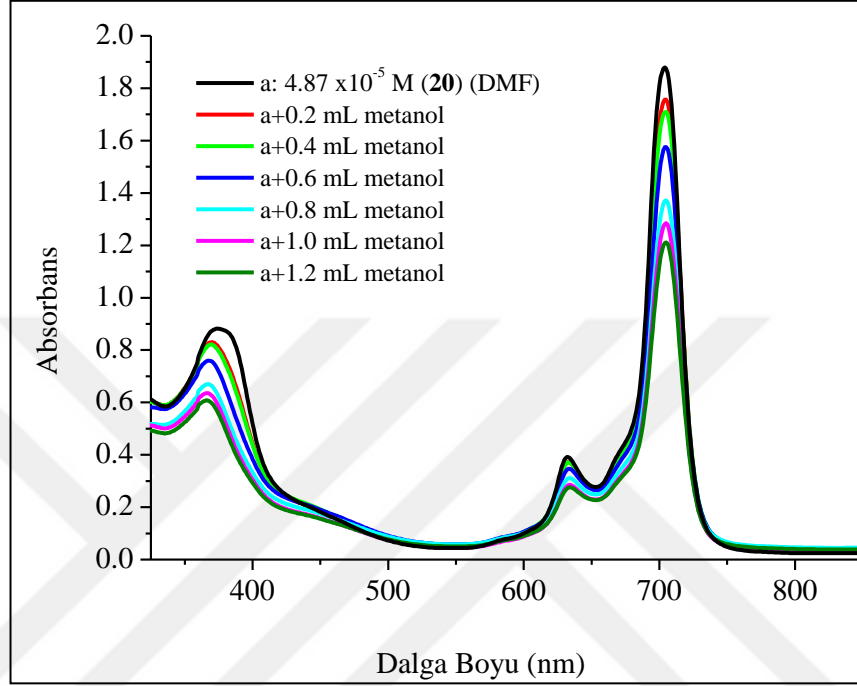


Şekil 3.105. 8SPCL3 (20) Bileşiğine ait DMF içerisinde farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumu (İçteki grafik:  $\lambda$ : 703 nm'deki absorbansa karşı derişim grafiği).

Şekil 3.103–5.'te verilen ekli grafiklerde bileşiklerin Lambert-Beer yasasına uyup uymadığını incelemek üzere çizilen absorbansa karşı derişim grafikleri verilmektedir. Yapısında ftalosiyanın çekirdeği bulunduran 8SPCL polimerlerinin düşük derişim aralıklarında Lambert-Beer yasasına uyduğu ancak yüksek derişimlerde (18–20) bileşikleri için sırasıyla  $3,39 \times 10^{-5}$ ,  $3,66 \times 10^{-5}$  ve  $4,87 \times 10^{-5}$  mol/L üzerinde sapmalar gösterdiği söylenebilir. 8SPCL polimerlerinin (18–20) merkezinde yer alan (14) numaralı bileşik için  $2,6 \times 10^{-5}$  mol/L değerinin üzerinde Lambert-Beer yasasından sapma görülmektedir. Yapısında ftalosiyanın çekirdeği bulunduran 8SPCL polimerlerinin (18–20), merkezdeki (14) bileşiğinden daha yüksek derişimlerde agregasyona uğraması, ftalosiyanın çekirdeğinin periferel konumlarındaki hareketli polimer birimlerinin yumaklaşarak ftalosiyanın çekirdeklerinin moleküllerarası etkileşimi güçleştirerek üst üste istiflenmesini engellemesinin bir sonucu olduğu söylenebilir [156].

8SPCL3 (20) bileşiklerinin agregasyon davranışı metanol içerisindeki farklı metal tuzlarında incelendi. Bu amaçla öncelikle metanolün agregasyon üzerine etkisini incelemek üzere (20) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilerine artan miktarda metanol ilave edilerek UV–Vis spektrumları alındı. Şekil 3.106.'da verilen

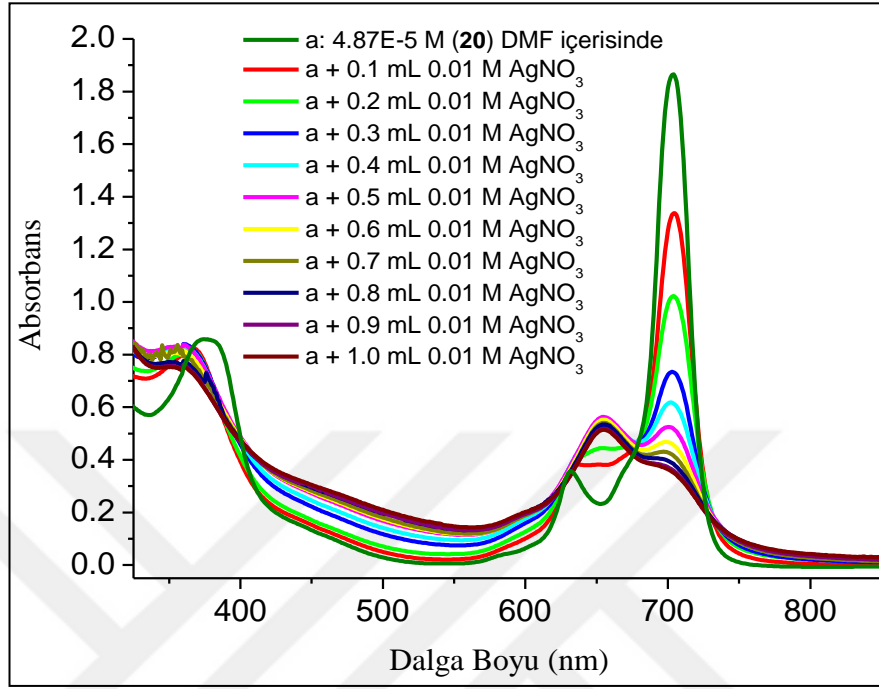
elektronik spektrumlara göre çözeltilerdeki metanol miktarı arttıkça (20) bileşiğinin Q-bandı absorpsiyon şiddetlerinde çok hafif bir azalma gözlenmekte fakat bandların absorpsiyon dalga boylarında herhangi bir kayma olmadığı görülmektedir. Bu davranış seyrelme etkisine bağlanabilir [28].



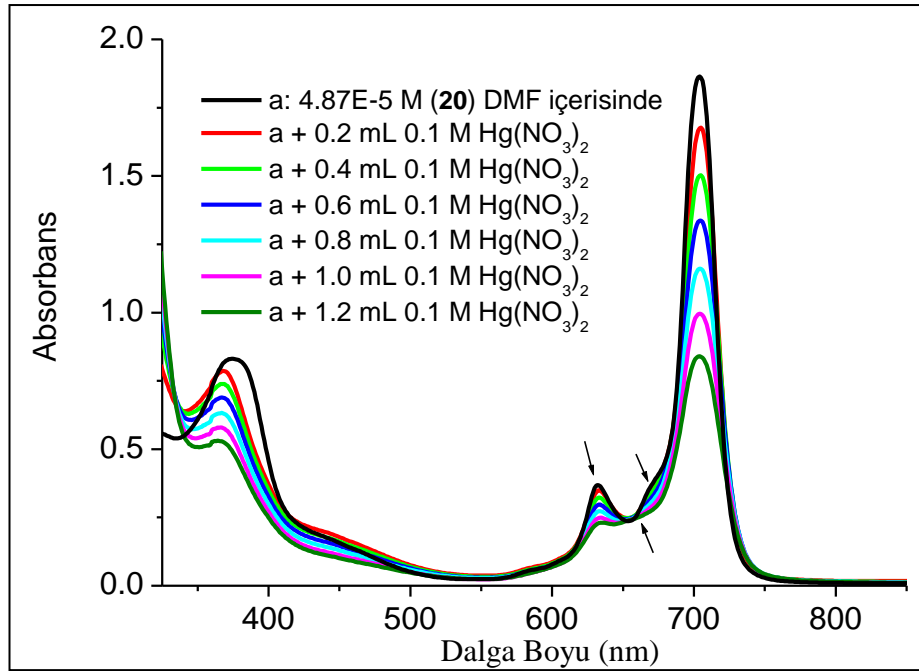
Şekil 3.106. (20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) DMF içerisindeki çözeltisine metanol ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

Yıldız polimerik birimler bulunduran 8SPCL3 ftalosiyanın (20) bileşiğinin elektronik spektrumları metanol içerisindeki  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  çözeltileri içerisinde çalışıldı. Şekil 3.107.'te görüldüğü üzere, DMF içerisindeki 8SPCL3 (20) çözeltilerinde  $\text{Ag}^+$  miktarı arttıkça 703 nm'deki Q-bandı bandı şiddeti yaklaşık 4 nm'lik bir maviye kayma ile birlikte azalmaktadır. Bunun yanı sıra 632 nm'de gözlenen band ortadan kaybolurken 655 nm'de yeni yayvan bir band oluşumu gözlenmektedir. Elektronik spektrumlarda gözlenen değişikliklerin 8SPCL3 (20) polimerinin merkezindeki ftalosiyanine bağlı periferik konumdaki kükürt atomlarının  $\text{Ag}^+$  iyonları ile moleküllerarası etkileşimiyle gerçekleşen dimerleşmenin ya da oligomerleşmenin yeni bir absorpsiyon bandına sebep olan sandviç tipi komplekslere yol açmasıyla açıklanabilir. Ayrıca ftalosiyanın çekirdeğinin periferik konumundaki kükürt atomları ile  $\text{Ag}^+$  iyonlarının makrosiklik çekirdeğe  $\pi$ -sunumunu engelleyen etkileşimi de bu değişikliklere neden olmuş

olabilir [305,306]. Daha fazla  $\text{AgNO}_3$  ilave edilmesi spektrumunda herhangi bir değişikliğe yol açmamaktadır.



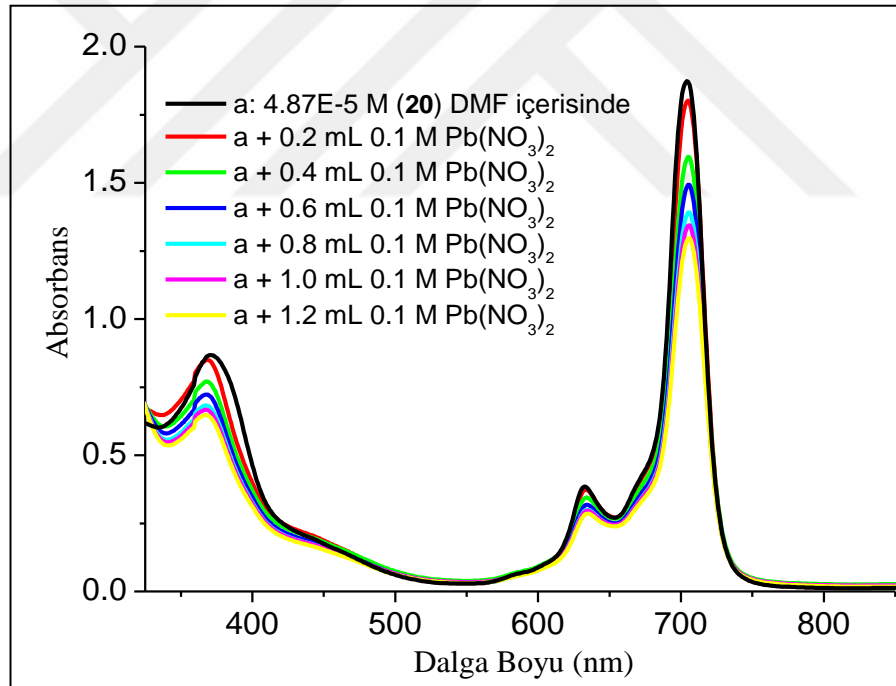
Şekil 3.107. (20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



Şekil 3.108. (20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5}$  mol/L,  $V = 3$  mL) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler



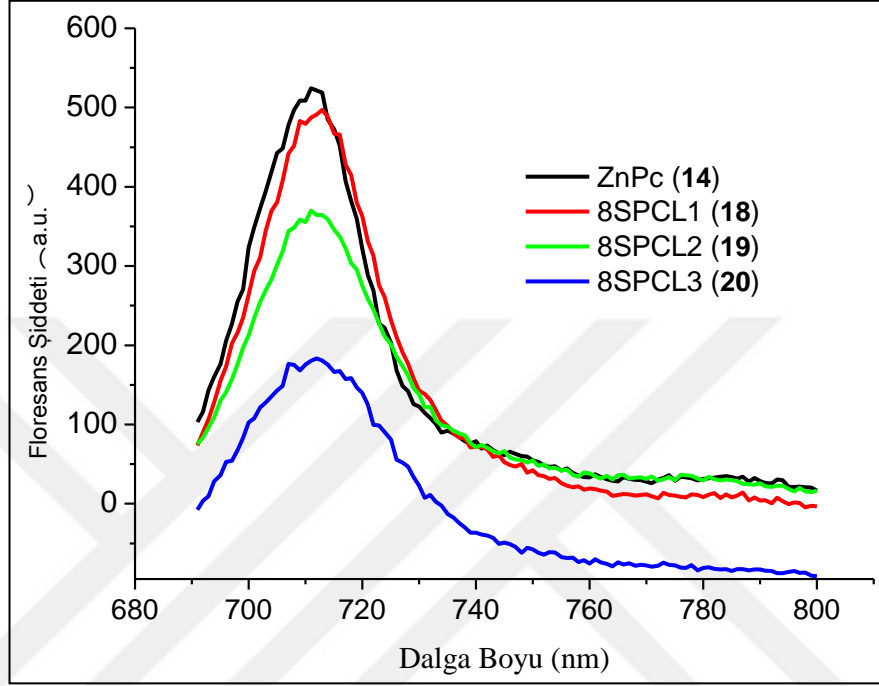
8SPCL3 (20) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilerinin elektronik spektrumlarına metanoldeki  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltilerinin etkisi de ayrıca incelendi. Şekil 3.108.'de görüldüğü üzere metanol içerisindeki  $\text{Hg}^{2+}$  çözeltileri (20) bileşiğine ilave edildiğinde 688 nm'deki Q-bandı şiddetinde azalmanın yanında herhangi bir kayma gözlenmemektedir. Bununla birlikte 632 nm'deki bandda yaklaşık 2 nm'lik bir maviye kayma gözlenir. Şekil 3.109'a göre, çözeltide  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu derişiminin artmasıyla birlikte 703 ve 632 nm'deki absorpsiyon bandlarında herhangi bir kayma veya değişikliğin olmadığı ve band şiddetlerinde bir azalma olduğu gözlenmektedir. Bu davranış seyrelme etkisinin yanı sıra 8SPCL3 (20) polimerinin merkez ftalosiyanın çekirdeğindeki periferel kükürt atomlarının  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları ile çok zayıf koordine olmasından ya da koordine olamaması ile de açıklanabilir [307]. Ayrıca periferel ditiya birimlerinde hapsolan  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları basit sterik engelleme ile de moleküller arası kompleksleşmeyi engelleyebilir.



Şekil 3.109. (20) Bileşiğinin ( $C = 4,87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 3 \text{ mL}$ ) DMF içerisindeki çözeltisine 0,1 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ilavesi ile görünür bölge spektrumunda gözlenen değişiklikler

8SPCL polimerlerinin (18–20) çözünen kısmının THF içerisindeki floresans spektrumları Şekil 3.110.'da verilmektedir.  $\lambda = 671 \text{ nm}$ 'de uyarılan 8SPCL (18–20) bileşiklerinin emisyon piki (20) bileşiğine ( $\lambda = 710 \text{ nm}$ ) yakın olarak sırasıyla  $\lambda = 711$ , 710 ve 712 nm de gözlenmektedir. Bu floresans ölçümlerine göre ftalosiyanın

çekirdeğinin lüminesans özelliğinin polimerizasyon koşulları altında 8SPCL bileşiklerinde korunduğu söylenebilir [258,299,303]. Ayrıca floresans spektrumlarına göre floresans şiddetinin  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte toplam örnekteki ftalosiyanın yüzdesinin azalmasına bağlı olarak azaldığı söylenebilir.



Şekil 3.110. ZnPc (14) ve 8SPCL1–3 (18–20) bileşiklerine ait floresans spektrumları

### 3.6.2. 2,3,9,10,16,17,23,24–Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin (18–20) AC iletkenlik özellikleri

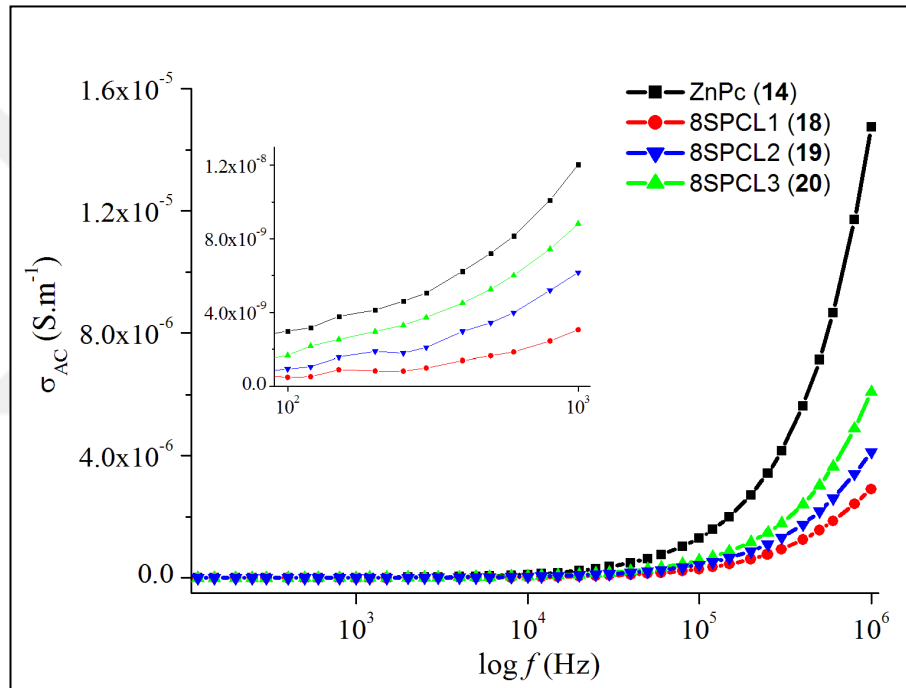
ZnPc (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin (18–20) AC iletkenlikleri elektrot oluşturmak üzere gümüş pasta ile kaplanarak sandviç formları halinde hava atmosferinde ve vakum altında ölçüldü. Yapısında polimerik birimler içeren 8SPCL3 ftalosiyaninlerinin (18–20) farklı frekans ve sıcaklıklarda ölçülerek hesaplanan AC iletkenlik değerleri Tablo 3.10.'da verildi.

Tablo 3.10. Çinko(II) ftalosiyenin (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (18–20) farklı frekanslardaki AC iletkenlik değerleri

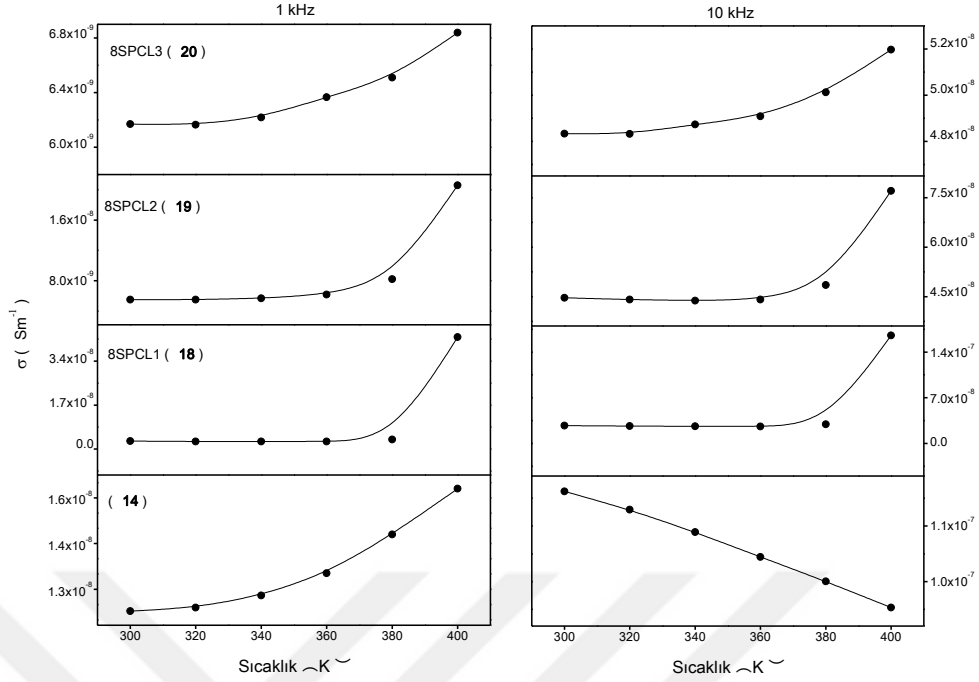
Bileşik	Metal	Pellet Kalınlığı (mm)	İletkenlik ( $S \cdot m^{-1}$ )			
			1 kHz		1 MHz	
			Oda koşulları	Vakum atmosferi	Oda koşulları	Vakum atmosferi
(14)	ZnPc	0,600	$3,72 \times 10^{-8}$	$1,20 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$
(18)	8SPCL1	0,680	$9,66 \times 10^{-9}$	$3,06 \times 10^{-9}$	$6,22 \times 10^{-6}$	$2,91 \times 10^{-6}$
(19)	8SPCL2	0,634	$1,79 \times 10^{-8}$	$5,52 \times 10^{-9}$	$6,41 \times 10^{-6}$	$4,03 \times 10^{-6}$
(20)	8SPCL3	0,640	$2,70 \times 10^{-8}$	$6,17 \times 10^{-9}$	$7,36 \times 10^{-6}$	$5,23 \times 10^{-6}$

Polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin AC iletkenlikleri Tablo 3.9.'da verildiği üzere  $\sim 10^{-9}$  ila  $10^{-6} S \cdot m^{-1}$  arasındadır. Başlangıç bileşiği (14) ile kıyaslandığında (18–20) bileşiklerin iletkenlik değerleri daha düşüktür. Bu durum polimerik birimlerin yapıya girmesiyle birlikte, ftalosiyenin derişiminin azalması ve ftalosiyenin birimlerinin istiflenmesinin zorlaşmasına bağlanabilir. Bunun yanı sıra, Pc çekirdeğinin delokalize  $\pi$  elektronlarının periferel süstitüe polimer zinciriyle etkileşimi bu elektronların hareketliliğini kısıtlayabilir ve dolayısıyla iletkenliği azaltabilir. Diğer taraftan polimer zincirinin uzamasıyla birlikte iletkenlikteki bağıl artış, daha uzun  $\varepsilon$ -CL zincirlerinin katılmasıyla topaklanmaya olan eğilimine ve katı halde daha düzenli istiflenme eğilimin artmasına atfedilebilir [156]. Polimer zinciri uzadıkça iletkenlikte görülen kısmi artışın, polimer birimlerindeki yük taşıyıcı derişimindeki artıştan kaynaklandığı da söylenebilir. Tablo 3.9.'da görüldüğü gibi frekans arttıkça örneklerin toplam iletkenliklerinde artış gözlenmiştir. Hava atmosferinde ile vakum atmosferinde elde edilen AC iletkenlik değerleri kıyaslandığında hava atmosferinde iletkenliğin daha yüksek olmasının muhtemelen havada absorplanan oksijenden kaynaklandığı söylenebilir. 8SPCL (18–20) polimerleri 4SPCL (10–12) polimerleri ile karşılaştırıldığında okta süstitüe polimerik birimler içeren ftalosiyenin bileşiklerinin iletkenliğinde yine kısmi bir artış gözlenmektedir. İletkenlikte gözlenen bu artış polimerik birimler bulunduran oktasüstitüe ftalosiyeninlerde yük taşıyıcı derişiminin tetrasüstitüe analoglarına göre artmasına bağlanabilir.

Şekil 3.111.'den de görüldüğü üzere, oda sıcaklığında polimerik birimler içeren ftalosiyanın (18–20) AC iletkenlikleri yüksek frekans bölgesinde frekans artışı ile birlikte belirgin bir şekilde artarken, düşük frekans bölgesinde ( $\sim 10^4$  Hz) belirgin bir değişim göstermemektedir. Ancak  $10^4$  Hz gibi daha yüksek frekans değerlerinde AC iletkenlik değerleri frekanstan belirgin bir biçimde etkilenmekte ve frekansın artmasıyla birlikte artmaktadır [98]. Yüksek frekanslarda AC iletkenliğinin artması amorf maddeler için polaron transferi ya da diğer elektron atlama modelleri için AC iletkenliğinin uygulanan alanın frekansının artmasıyla birlikte düzenli olarak arttığını öneren AC iletkenlik teorisi ile uyumludur.



Şekil 3.111. Çinko(II) ftalosiyanın (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) 300 K'de frekansa karşı AC iletkenlik grafiği (İçteki grafik: Düşük frekanslarda ( $20-10^3$  Hz) AC iletkenlik grafiği).



Şekil 3.112. Çinko(II) ftalosiyanın (14) ve polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) 1 kHz ve 10 kHz’de sıcaklığa karşı AC iletkenlik değerleri grafiği.

Şekil 3.112.’de (14) no’lu bileşik ve bu bileşik kullanılarak sentezlenen polimerik birimler içeren ftalosiyanınların (18–20) iletkenlikleri 1kHz ve 10kHz’de sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir. Toplam iletkenlikte sıcaklığın yükselmesi ile birlikte gözlenen artışın yük taşıyıcıların termal hareketliliğinin artmasından kaynaklandığı düşünülebilir. İletkenliğin artan sıcaklıkla birlikte artması yük taşıyıcıların serbest hacminin ve termal hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. 10 kHz de ZnPc (14) için farklı bir durum söz konusudur. 14 bileşiğinin iletkenliği 10 kHz de sıcaklıkla birlikte artmamış, aksine klasik iletkenlik teorisine göre azalmıştır, bu azalma değişken elektrik alandaki polarizasyon durumuna atfedilebilir [308].

### 3.6.3. 2, 3, 9, 10, 16, 17,23,24–Octakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyaninato çinko(II) (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poli(ε-kaprolakton) polimerlerinin (18–20) termal özellikleri

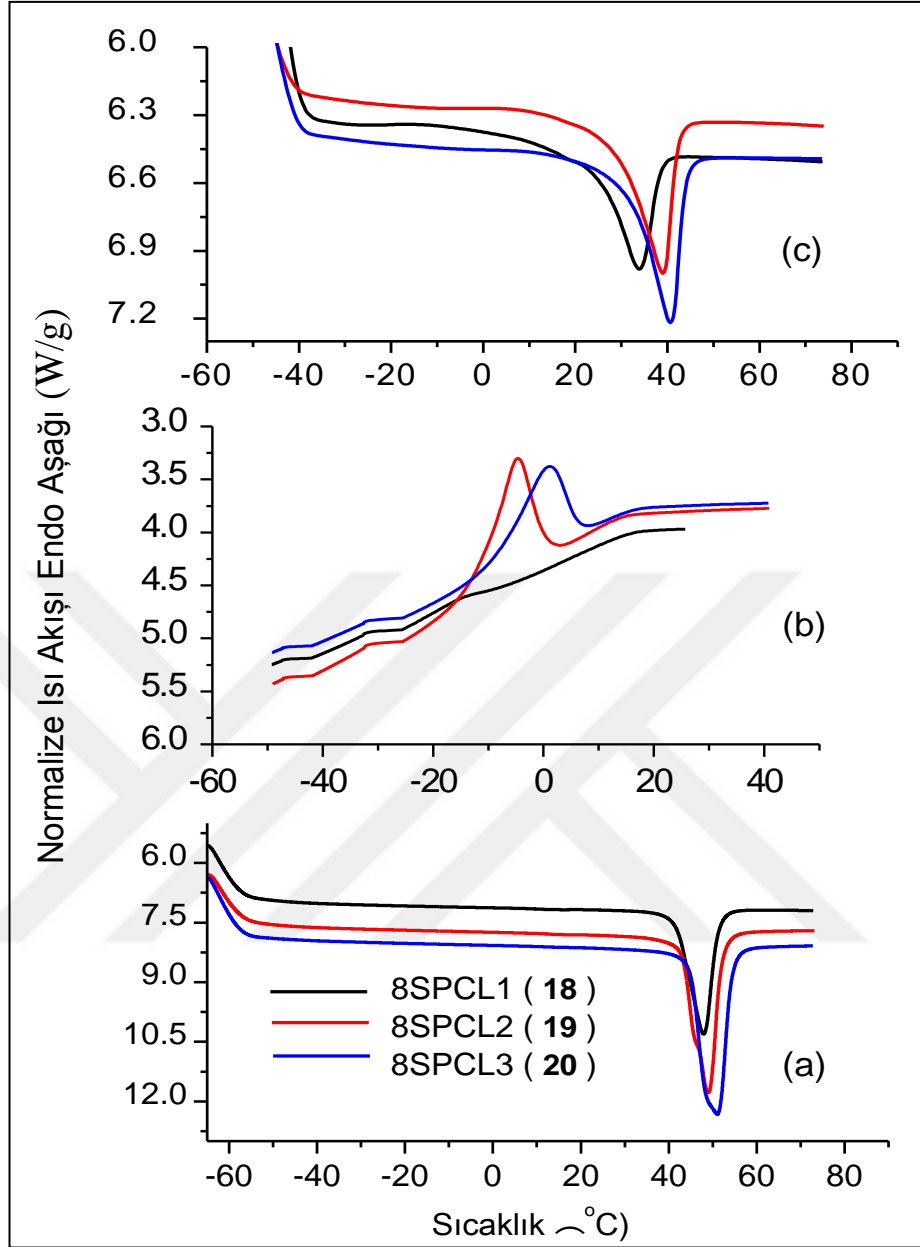
ZnPc (14) kullanılarak halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) termal analizleri DSC ve TGA kromotogramları incelenerek gerçekleştirildi (Şekil 3.113. ve Şekil 3.114).

Tablo 3.11.'de sentezlenen bileşiklerin (18–20) termal analiz çalışmalarının sonuçları özetlenmektedir.

Tablo 3.11. 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) polimerlerine ait ısı davranış özellikleri

Bileşik	T <sub>e1</sub> (°C)	T <sub>e2</sub> (°C)	T <sub>k</sub> (°C)	ΔH <sub>e1</sub> (J/g)	X <sub>k1</sub> (%)	ΔH <sub>e2</sub> (J/g)	X <sub>k2</sub> (%)
LPCL	57,19	51,54	33,29	122,52	87,78	85,42	61,19
8SPCL1 (5)	47,92	34,00	–	-36,69	26,28	-27,90	19,98
8SPCL2 (6)	48,71	38,70	-4,69	-66,49	48,30	-44,29	31,73
8SPCL3 (7)	51,87	41,84	1,92	-67,33	47,63	-45,08	32,29

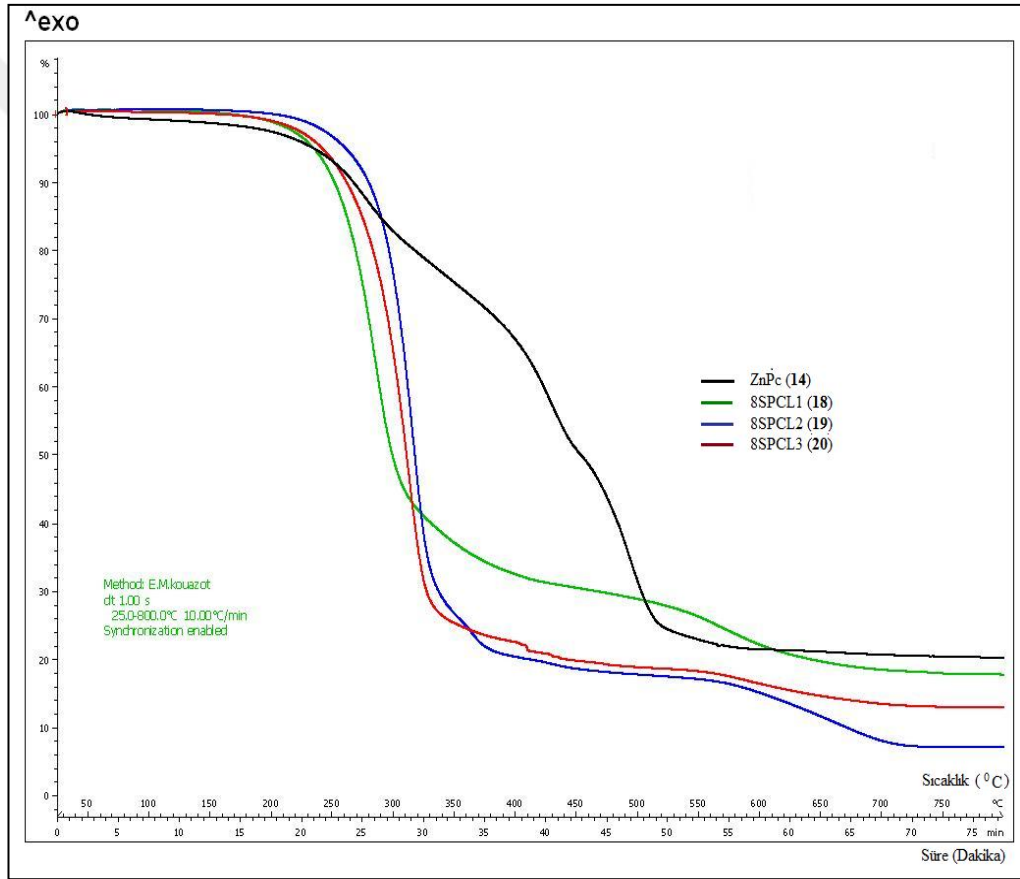
Sentezlenen bileşiklerin (18–20) Şekil 3.113.'te verilen DSC eğrilerinde bileşiklerin ilk ve ikinci ısıtmada tekli erime noktasına sahip olduklarının gözlenmesi numunelerde kristallenme sırasında istiflenmenin düzgün olduğunun ve kristal boyutlarının hemen hemen aynı büyüklüklere sahip olduğunun bir göstergesidir. Soğutma esnasında ise 4 kollu polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerine (10–12) benzer şekilde, [M]/[I]= 30 olan 8SPCL1 (18) bileşiği hariç diğer bileşiklerde kristallenme piki net olarak görülmektedir. 8SPCL1 (18) bileşiğinde [M]/[I] oranının düşük olması, toplam örnek içerisindeki PCL yüzdesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak kristallenme piki net olarak gözlenemeyebilir. Ayrıca 8SPCL1 (18) bileşiğinde PCL zincir uzunluğunun daha kısa olması ve hareketliliğinin artması sonucu olarak PCL birimlerinin düzgün kristallenemediği ve bu nedenle kristallenme pikinin gözlenemediği de söylenebilir [309,310]. Şekil 3.113. ve Tablo 3.11.'de verilen DSC sonuçlarına göre, (18–20) bileşiklerinin [M]/[I] oranlarındaki artışla birlikte erime sıcaklıkları da artmaktadır. Bu durum polimerlerde artan molekül kütlesi ile erime sıcaklığında görülen artışın bir sonucudur. Bu sonuçlara göre PCL polimerlerinin yüksek derecede dallanmasının, PCL kollarının kristalizasyon düzenlenmesini engellediği söylenebilir [301].



Şekil 3.113. Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) a) birinci ısıtma b) soğutma ve c) ikinci ısıtma DSC eğrileri.

Tablo 3.11.'e göre sentezlenen yıldız polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) kristalin lineer poli( $\epsilon$ -kaprolakton)un entalpi değerine göre hesaplanan kristalinite değerlerine göre polimerlerin molekül kütlelerinin artmasıyla birlikte  $X_k$  değerleri de artmaktadır. Lineer poli( $\epsilon$ -kaprolakton) bileşiğinin  $H_e$  ve  $X_k$  değeri, (18–20) bileşiklerin  $X_k$  değerinden daha yüksektir. [258].  $H_e$  ve  $X_k$  değerlerindeki bu azalma PCL kollarının kristalitesinin ZnPc çekirdeği ve yıldız yapının PCL kolları arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklanabilir. LCPCL

bileşiminin kristalite derecesinin 8SPCL1–3 (18–20) polimerlerinden daha yüksek olması PCL kollarının ftalosiyanın çekirdeğine kovalent olarak bağlanması sonucu kristalizasyonun bozulmasıyla açıklanabilir. Ayrıca ikinci ısıtma basamağında elde edilen  $X_{k2}$  değerlerinin birinci ısıtma basamağındaki  $X_{k1}$  değerlerinden daha düşük olmasının maruz bırakıldığı termal geçmişin 8SPCL bileşiklerinin kristalite derecesi üzerinde etkili olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca Tablo 3.10.'da AC iletkenlik değerlerinde  $[M]/[I]$  oranındaki artışa bağlı olarak gözlenen artış da kristalin oranın artmasıyla birlikte yük taşıyıcılarının yapı içerisinde daha nispeten rahat hareket edebilmesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.114. Oktasüstitüe çinko(II) ftalosiyanın çekirdekli polimerik birimler içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (18–20) TGA eğrileri

Yıldız polimerik birimler içeren ftalosiyanınların (18–20) termal özellikleri lineer olarak artan sıcaklıkta örneklerin kütle kaybı nitrojen atmosferinde oda sıcaklığı ile 800 °C arasında 10 °C/dak ısıtma oranında TGA ile incelendi. Yıldız polimerlerin (18–20) Şekil 3.114.'te verilen TGA grafikleri ve Tablo 3.12.'de verilen  $T_{başlangıç}$ ,  $T_{maks}$  ve % kütle kaybı değerlerine göre sentezlenen bileşiklerinin (18–20) molekül



kütlesinin artmasıyla birlikte,  $T_{başlangıç}$  ve  $T_{maks}$  değerlerinde de artış gözlenmektedir. Bu durum, molekül kütlelerinin artmasıyla birlikte PCL bileşiklerinin termal kararlılıklarının artmasına atfedilebilir. Periferel konumdaki poliester zincirlerin kararlılığının düşük molekül kütlelerinde daha az olduğu ve PCL termal bozunmasının hidroksil son gruplarının katılımıyla tetiklendiği bilinmektedir [301]. Buna göre daha düşük molekül kütlesi, daha yüksek hidroksil son grubu anlamına geldiği için zincir kırılması olasılığı artar ve bu polimerler daha kolay pirolize uğrarlar [301,3011]. Tablo 3.12.'den görüldüğü üzere polimer molekülü içerisinde ftalosiyanın miktarının artması ile birlikte polimer molekülü daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır. Ayrıca Şekil 3.114. ve Tablo 3.12.'ye göre polimerlerdeki temel kütle kaybının PCL bozunmasından ve geri kalan kaybın ZnPc'den (6) ileri geldiği söylenebilir [312].

Tablo 3.12. 8SPCL1–3 bileşiklerine ait TGA sonuçları

Bileşik	$T_{başlangıç}$ (°C)	$T_{maks}$ (°C)	Kütle Kaybı (%)
ZnPc	135	426	21
LPCL	313.21	352	4.46
8SPCL1	241	291	15
8SPCL2	254	308	13
8SPCL3	269	322	7

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 18 orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS, DSC ve TGA teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında periferik konumlarında dört adet hidroksimerkapto grubu bulunduran metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere 3-merkaptol-1-propanolün 4-nitroftalonitril ile baz katalizörlü nükleofilik aromatik nitro yer değiştirme tepkimesi kullanılarak 4-(3-hidroksipropilmerkaptol)ftalonitril (3) % 63 verimle sentezlendi. (3) bileşiğinin uygun maddeler ile siklotetramerizasyon tepkimesi ile yeni tür monomerik metallsiz ftalosiyanim (5) (M = 2H) ve metalli ftalosiyanimler (6-9) (M = Zn, Ni, Cu ve Co) sırasıyla % 53, 83, 80, 81 ve 78 verimle elde edildi. Ftalosiyanimlerin en önemli özelliklerinden biri olan elektronik spektrumları DMF çözücüsü ile farklı derişimlerde çalışıldı. Çalışılan derişim aralıklarında Lambert-Beer yasasından sapmalar belirlenerek maddelerin monomerik halde bulunduğu derişim aralıkları tespit edildi. Çinko(II) ftalosiyanim (6) bileşiğinin agregasyon özelliği çalışıldı. (6) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilisine metanol içerisindeki  $\text{Ag}^+$  çözeltilisinin ilave edilmesiyle gözlenen Q-bandındaki kayma ve yeni band oluşumu ile  $\text{Hg}^{2+}$  ilave edilmesiyle gözlenen Q-bandındaki kayma periferik kükürt atomlarının  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları ile kompleksleşmesiyle birlikte kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunun engellenmesi ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra bileşiğe  $\text{Pb}^{2+}$  ilave edilmesiyle birlikte (6) bileşiğinin elektronik spektrumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. (6) Bileşiğinin DMF ve piridin gibi farklı çözücülerde çalışılan elektronik spektrumlarında DMF durumunda gözlenen maviye kayma çözücünün polar karakterine atfedilebilir. Çinko(II) ftalosiyanim (6) bileşiğinin THF içerisinde araştırılan floresans spektrumuna göre bileşiğin çalışılan derişimlerde floresans özellik gösterdiği söylenebilir. Ftalosiyanim bileşiklerinin (5-9) oda koşullarında ve vakum atmosferlerinde ölçülen AC iletkenliklerinin yarı iletken materyallerin iletkenlik değerlerine benzer şekilde  $\sim 10^{-8}$  -  $10^{-5}$  S.m $^{-1}$  arasında

olduğu bulundu. AC iletkenlik değerlerin frekansa bağlılığının yüksek frekanslarda daha belirgin olduğu tespit edildi. 5–9 bileşiklerinin DSC eğrilerinde hem ekzotermik hem de endotermik değişiklikler gözlemlendi. 6, 7 ve 9 bileşiklerinde yayvan erime pikleri gözlenirken (5) ve (8) bileşiklerinde erime noktası gözlenmemektedir. Bakır içeren ftalosiyanınin (8) en çabuk bozulan ftalosiyanın olduğu ve Zn– (6), Ni– (7) ve Co– (9) içeren metaloftalosiyanınlerin bu çalışma koşulları altında oldukça iyi termal dayanıklılık gösterdiği tespit edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında başlatıcı olarak 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(3-hidroksipropilmerkapt)ftalosiyannato çinko(II) (6) ve katalizör olarak kalay(II) etilhekzanoat bileşiği kullanılarak hidroksil son grubuna sahip ftalosiyanın merkezli dört kollu yıldız şekilli poli( $\epsilon$ -kaprolakton) içeren ftalosiyanın bileşikleri elde edildi. Başlatıcı (6) bileşiğinin  $\epsilon$ -kaprolakton monomerine oranı değiştirilerek,  $[M]/[I] = 30, 60$  ve  $90$ , farklı PCL kol uzunluklarına sahip yıldız şekilli polimerler (4SPCL1–3, 10–12) sentezlendi. 4SPCL1–3 bileşiklerinin GPC ve  $^1H$  NMR spektrumlarına göre  $[M]/[I]$  oranı ile birlikte polimerlerin molekül kütlelerinin arttığı gözlemlendi. 4SPCL bileşiklerinin sayıca ortalama molekül kütlesi  $M_{n,NMR} > M_{n,teorik} > M_{n,GPC}$  sıralamasında değiştiği bulundu. (10–12) bileşikleri simetrik ve unimodal GPC kromatogramları gösterdi. Yıldız şekilli polimerik (10–12) bileşiklerinin intrinsik viskoziteleri ve viskozite ortalama molekül kütlelerinin  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte arttığı ve sırasıyla  $0,0344–0,042$  ve  $1200,83–1540,99$  g/mol arasında değiştiği gözlemlendi. 4SPCL (10–12) bileşiklerinin elektronik spektrumları farklı derişimlerde araştırıldı ve çalışılan derişim aralıklarında derişimin artmasıyla birlikte agregasyon eğiliminin arttığı bulundu. Ayrıca 4SPCL3 (12) bileşiğinin  $AgNO_3$  ilavesiyle birlikte agregasyon eğilimi gösterdiği,  $Hg(NO_3)_2$  ve  $Pb(NO_3)_2$  ilavesinin elektronik spektrumunda optik bir değişmeye sebep olmadığı gözlemlendi. (10–12) bileşiklerinin floresans spektrumu çalışılan polimerizasyon koşulları altında incelendiğinde, ftalosiyanın çekirdeğinin floresans özelliğinin korunduğu bulundu. 4SPCL1–3 bileşiklerinin AC iletkenlik değerleri  $\sim 10^{-9}$  ve  $10^{-6} S \cdot m^{-1}$  arasında bulunması, bu polimerik ftalosiyanınlerin yarı iletken nitelikte olduğunu göstermektedir. 10–12 bileşiklerinin DSC analizi, bileşiklerde PLC içeriğinin artmasıyla birlikte, sentezlenen polimerlerin kristalleşme kabiliyetlerinin arttığını göstermektedir. TGA kromatogramları, elde edilen yıldız şeklindeki polimerlerin

(10–12) çalışma koşullarında termal olarak kararlı olduğunu ve moleküler kütlelerin artması ile 4SPCL1–3 bileşiklerinin bozunma sıcaklığının arttığını ortaya koymaktadır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında 4,5–dikloro-ftalonitril ile 3–merkaptο–1–propanolün baz katalizörlü nükleofilik aromatik klor yerdeğiştirmesi reaksiyonu yoluyla 1,2-bis(3- hidroksipropilmerkaptο)-4,5-disiyanobenzen (4) bileşegi %54 verimle sentezlendi. 4 bileşeginin uygun maddelerle siklotetramerizasyon tepkimesi sonucu periferel konumda sekiz adet hidroksimerkaptο birimi bulunduran oktasüstitüe metallsiz ftalosiyanin (13) (M = 2H) ve metalli ftalosiyaninler (14–17) (M = Zn, Ni, Cu ve Co) sırasıyla % 71, 88, 80, 76 ve 76 verimle sentezlendi. Çinko(II) ftalosiyanin (14) bileşeginin çeşitli metaller ve çözücüler içerisinde agregasyon davranışları incelendi. (14) Bileşeginin Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> ilavesiyle birlikte belirgin bir şekilde agregasyon eğilimi gösterdiği belirlendi. Diğer taraftan Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> ilavesiyle birlikte (14) bileşeginin elektronik spektrumunda herhangi bir kayma ya da optik değişim gözlenmedi. Çinko(II) ftalosiyanin (14) bileşeginin DMF ve piridin çözücülerindeki elektronik spektrumlarında piridin durumunda gözlenen kırmızıya kayma çözücülerin polar karakterindeki farklılığa atfedilebilir. Oktasüstitüe (13–17) ftalosiyanin bileşiklerinin elektronik spektrumlarında Q–bandları maksimum değerlerinin tetrasüstitüe analoglarından (5–9) daha yüksek dalga boylarında olduğu tespit edildi. Bu durum daha düşük sayıda kükürt atomuna sahip olan tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde makrosiklik çekirdeğe kükürt atomları tarafından sunulan elektronların oktasüstitüe ftalosiyaninlere göre daha az olmasına atfedilebilir. (14) bileşeginin eksitasyon ve emisyon spektrumları THF içerisinde çalışıldı ve absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu ve bileşegin çalışılan derişimlerde floresans özellik gösterdiği tespit edildi. Bileşiklerin elektrik iletkenlikleri oda koşullarında ve azot atmosferinde ölçüldü ve ~10<sup>-9</sup>–10<sup>-5</sup> S m<sup>-1</sup> arasında değiştiği gözlendi. Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin (13–17) AC iletkenlik değerlerinin tetrasüstitüe analoglarından (5–9) daha düşük olduğu tespit edildi. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerdeki bu artış tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde periferel grupların sayısı oktasüstitüe ftalosiyaninlerden daha düşük olmasının olarak tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde sterik etkinin daha düşük olmasına ve böylece ftalosiyaninler arasında π–π etkileşiminin daha yüksek olmasına atfedilebilir. Ayrıca oktasüstitüe

ftalosiyaninlerin (13–17) AC iletkenlik değerlerindeki düşmenin tetrasüstitüe analoglarında (5–9) moleküller arası hidrojen bağı güçlüyken oktasüstitüe ftalosiyaninlerde molekül içi hidrojen bağının daha güçlü olmasından kaynaklandığı söylenebilir. (13–17) bileşiklerinin AC iletkenliklerinin düşük sıcaklıklarda frekanstan güçlü bir şekilde etkilenmezken yüksek frekanslarda AC iletkenlik frekansa güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve frekansla birlikte belirgin bir artış gösterdiği bulundu. Çalışma koşullarında metalsiz ftalosiyanin (13) ve Zn(II) (14), Ni(II) (15) ve Co(II) (17) ftalosiyaninleri güçlü termal kararlılık gösterirken Cu(II) ftalosiyanin (16) en hızlı bozulan metaloftalosiyanin olduğu tespit edildi.

Çalışmanın dördüncü ve son aşamasında başlatıcı olarak 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-hidroksipropil-merkapt)ftalosiyaninatoçinko(II) (14) bileşiği ve katalizör olarak Sn(Oct)<sub>2</sub> bileşiği kullanılarak bir seri hidroksil son gruplu ftalosiyanin merkezli sekiz kollu yıldız şekilli poli( $\epsilon$ -kaprolakton) içeren ftalosiyanin bileşikleri halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle elde edildi.  $\epsilon$ -Kaprolakton monomerinin (14) başlatıcı bileşiğine oranı  $[M]/[I]= 30, 60, 90$  şeklinde değiştirilerek farklı kol uzunluklarına sahip 8SPCL1 (18), 8SPCL2 (19) ve 8SPCL3 (20) polimerleri sentezlendi. Elde edilen (18–20) polimerlerinin yapıları FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC ve UV-Vis spektroskopi teknikleri ve DSC, TGA, elektrik iletkenlik ve viskozite özellikleri kullanılarak aydınlatıldı. 8SPCL1–3 bileşiklerinin sayıca ortalama molekül kütlelerinin  $M_{n,NMR} > M_{n,teorik} > M_{n,GPC}$  şeklinde değiştiği tespit edildi. Tüm 8SPCL (18–20) bileşiklerinin GPC kromatogramlarının simetrik ve unimodal olduğu ve kol uzunluklarının artmasıyla birlikte  $M_{n,GPC}$  değerlerinin de arttığı gözlemlendi. (18–20) Polimerik bileşiklerinin intrinsik viskoziteleri ve viskozite ortalama molekül kütlelerinin  $[M]/[I]$  oranının artmasıyla birlikte arttığı ve sırasıyla 0,09–0,112 ve 4542,41–6064,05 g/mol arasında olduğu bulundu. 8SPCL (18–20) bileşiklerinin elektronik spektrumları farklı derişimlerde çalışıldı. Çalışılan koşullarda derişim artışı ile birlikte en düşük agregasyon eğilimini 8SPCL3 (20) bileşiğinin gösterdiği tespit edildi. Yapısında ftalosiyanin çekirdeği bulduran 8SPCL polimerlerinin (18–20), merkezdeki (14) bileşiğinden daha yüksek derişimlerde agregasyona uğradığı gözlemlendi. Bu durum ftalosiyanin çekirdeğinin periferel konumlarındaki hareketli polimer birimlerinin yumaklaşarak ftalosiyanin çekirdeklerinin moleküllerarası etkileşimi güçleştirerek üst üste istiflenmesini engellemesine

atfedilebilir. 8SPCL3 (20) bileşiğinin  $\text{AgNO}_3$  ve  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ilavesiyle birlikte agregasyon eğilimi gösterdiği fakat metanol ve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ilave edilmesiyle birlikte elektronik spektrumda herhangi bir kayma ya da optik değişiklik olmadığı gözlemlendi. Ftalosiyanın çekirdeği bulunduran yıldız şekilli 18–20 bileşiklerinin floresans spektrumlarına göre çalışılan polimerizasyon koşullarında ftalosiyanın çekirdeğinin floresans özelliğinin korunduğu tespit edildi. 8SPCL (18–20) bileşiklerinin  $\sim 10^{-9}$  ila  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  arasında bulunan AC iletkenlik değerleri polimerik ftalosiyanınların yarı-iletken yapıda olduğunu göstermektedir. Başlangıç bileşiği (14) ile kıyaslandığında (18–20) bileşiklerin iletkenlik değerleri daha düşük olması polimerik birimlerin yapıya girmesiyle birlikte, ftalosiyanın derişiminin azalması ve ftalosiyanın birimlerinin istiflenmesinin zorlaşmasına ve Pc çekirdeğinin delokalize  $\pi$  elektronlarının periferel süstitüe polimer zinciriyle etkileşiminin bu elektronların hareketliliğini kısıtlamasına bağlanabilir. Oktasüstitüe yıldız şekilli 8SPCL (18–20) bileşiklerinin AC iletkenlik değerlerinin tetrasüstitüe analoglarına göre kısmen daha yüksek olduğu tespit edildi. Bu artış polimerik birimler bulunduran oktasüstitüe ftalosiyanınlarda yük taşıyıcı derişiminin tetrasüstitüe analoglarına göre daha fazla olmasına atfedilebilir. (18–20) bileşiklerinin DSC analizleri hazırlanan polimerlerde PCL bileşeninin artmasıyla birlikte kristalizasyon yeteneğinin de arttığını göstermektedir. TGA kromatogramlarına göre elde edilen yıldız şekilli polimerlerin (18–20) çalışılan koşullarda termal kararlılık gösterdiği ve molekül kütlelerindeki artışla birlikte (18–20) bileşiklerinin bozunma sıcaklıklarının da arttığı gözlemlendi.

Bu çalışmada sentezlenen monomerik ftalosiyanınlar çalışma koşullarında floresans özellik göstermelerinden dolayı fotodinamik terapi (PDT) uygulamaları için uygun adaylardır. Ftalosiyanınların en önemli özellikleri endüstride boyar malzeme olarak kullanılmalarıdır. Bu amaçla en çok bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri kullanılmaktadır. Sentezlenen (8) ve (16) bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri boyar madde olarak kullanılabilirler. Ftalosiyanınların eşsiz özelliklerine rağmen kullanımlarını kısıtlayan en önemli unsur çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bu tez çalışmasında periferel konumlarda dahil edilen uzun polimer zincirleri çözünürlüğü kısmen arttırmaktadır. Daha uzun polimer zincirleri kullanılarak ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerinin belirgin şekilde arttırılabileceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra periferel konumlara dahil edilen biyobozunur poli( $\epsilon$ -kaprolakton)

birimlerinin boyutlarının kontrol edilebilirliği fotodinamik terapide kemoterapi ilaçlarının hedef hücelere teslim edilmesi ve salınımı uygulamalarında kullanabilir. Sentezlenen yeni polimerik birimler içeren ftalosiyanınlerde agregasyon özelliğinin kısıtlanması da PDT uygulamalarında aktifliklerini arttır.

Yapılan alışma alanında ilk çalışma olduğu için daha sonra periferal gruplarında poli( $\epsilon$ -kaprolakton) birimleri bulunduran ftalosiyanınlerin sentezi konusunda yapılacak yeni çalışmalara temel oluşturacağı dşnlmekedir. Bundan sonraki aşamalarda sentezlenen polimerik birimler içeren ftalosiyanınler makrobaşlatıcı olarak kullanılarak farklı uygulama alanlarında faydalanılabilecek kopolimerler sentezlenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Shriver D. F., Atkins P. W., *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1999.
- [2] Miessler G. L., Tarr D. A., *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford University Press, New York, 2009.
- [3] Marusak R. A., Doan K., Cummings S. D., *Integrated Approach to Coordination Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2007.
- [4] Gündüz T., *Koordinasyon Kimyası*, 3rd ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 1998.
- [5] Kaya C., *İnorganik Kimya*, 3rd ed., Palme Yayıncılık, Ankara, 2008.
- [6] Tunalı N. K., Özkar S., *Anorganik Kimya*, 3rd ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.
- [7] Zolotov Y.A., *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry in Chemical Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Ltd., New York, 1997.
- [8] Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M., The Synthesis and Ion Binding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Chemical Reviews*, 1974, **74**, 351–384.
- [9] Melson G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, 3rd ed., Plenum Press, New York, 1979.
- [10] Pedersen C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017–7036.
- [11] Lindoy L. F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, 3rd ed., Cambridge University Press, New York, 1989.
- [12] Steed J. W., Atwood J. L., *Supramolecular Chemistry*, 3rd ed., John Wiley and Sons Ltd., New York, 2002.
- [13] Cram D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1009–1020.
- [14] Blinn E., Busch D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 820–824.
- [15] Moser F. H., *Phthalocyanine Compounds*, 3rd ed., Chapman and Hall Ltd., New York, 1963.



- [16] Sharman W. M., *Novel Water-Soluble Phthalocyanines for Photodynamic Therapy and Nuclear Imaging*, 3rd ed., Bell and Howell Information Company, New York, 1997.
- [17] McKeown N. B., *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, 3rd ed., Cambridge University Pres., Cambridge, 1998.
- [18] Leznoff C. C., Lever A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1*, 3rd ed., VCH, Cambridge, 1989.
- [19] Leznoff C. C., Lever A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2*, 3rd ed., VCH, Cambridge, 1993.
- [20] Leznoff C. C., Lever A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3*, 3rd ed., VCH, Cambridge, 1993.
- [21] Leznoff C. C., Lever A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4*, 3rd ed., VCH, Cambridge, 1996.
- [22] Okumura E. O., Sakamoto K., Kato T., Hatano T., Fukui K., Karatsu T., Kitamura A., Urano T., Synthesis of Subphthalocyanine Derivates and Their Characterization, *Dyes Pigments*, 2002, **53**, 57–65.
- [23] Day W. V., Marks T. J., Wachter W. A., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminozoidoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4519–4527.
- [24] Marks T. J., Stojakovic D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis (1-iminoisoidolinato)uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1695–1705.
- [25] Hanack M., Polley R., Synthesis of (2,3-Naphthalocyaninato)ruthenium(II) and Reactions with Bidentate Ligands, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3201–3204.
- [26] Hanack M., Renz J. G., Striible J., Schmidt S., Synthesis and Characterization of Substituted(1,2-Naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3501–3509.
- [27] Bilgin A., Yağcı Ç., Yıldız U., Novel Network Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2257–2268.
- [28] Bilgin A., Yağcı Ç., Mendi A., Yıldız U, Synthesis and Characterization of New Polymeric Phthalocyanines Substituted with Diaza-18-crown-6 macrocycles through Ethyleneoxy Bridges, *Polyhedron*, 2007, **26**, 617–625.
- [29] Darwent J. R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C., Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **44**, 83–126.

- [30] Bilgin A., Yağcı Ç., Mendi A., Yıldız U, Synthesis and Characterization of New Monomeric and Polymeric Phthalocyanines, *J. Appl. Poly. Sci.*, 2008, **110**, 2215-2126.
- [31] Nemykin V. N., Lukyanets E. A. Synthesis of Substituted Phthalocyanines, *Arkivoc*, 2010, **1**, 136–208.
- [32] Berezin B. D., *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3rd ed., John Wiley and Sons Ltd., New York, 1981.
- [33] Guillaud G., Simon J, Germain J. P., Metallophthalocyanines Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, *Coord. Chem. Rev.*, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00177-5.
- [34] Zhou R., Jose F., Gopel W., Öztürk Z. Z., Bekaroğlu S., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, 1996, **10**, 557–577.
- [35] Thomas A. L., *Phthalocyanine Research and Applications*, 3rd ed., CRC, Boca Raton, Florida, 1990.
- [36] Moussavi M., Cian A., Fischer J., Weiss R., Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorg. Chem*, 1988, **27**, 1287–1291.
- [37] Gu D., Chen Q., Shu J., Tang X., Gan F., Shenb S., Liub K., Xub H., Optical Recording Performance of Thin Films of Phthalocyanine Compounds, *Thin Solid Films*, 1995, **257**, 88–93.
- [38] He N., Chen Y., Doyle J., Liu Y., Blau W. J., Optical and Nonlinear Optical Properties of an Octasubstituted Liquid Crystalline Copper Phthalocyanine, *Dyes Pigments*, 2008, **76**, 569–573.
- [39] Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann W. H., Materials for Optical Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1445–1471.
- [40] Rojo G., Martin G., Agullo-Lopez F., Second Harmonic Generation from Axially Substituted Indium Phthalocyanines, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7066–7070.
- [41] Torre G., Torres T., Agullo-Lopez F., The Phthalocyanine Approach to Second Harmonic Generation, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 265–269.
- [42] Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T., Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1671–1683.
- [43] Rey B., Keller U., Torres T., Rojo G., Agullo-Lopez F., Nonell S., Marti C., Brasselet, S., Ledoux I., Zyss J., Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12808–12817.

- [44] Fernandez-Lazaro F., Torres T., Hauschel B., Hanack M., Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 563–575.
- [45] Dent C. E., Linstead R. P., Lowe A. R., The Structure of the Phthalocyanines, Phthalocyanines. Part VI, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9340001033.
- [46] Greenberg S., Lever A. B. P., Leznoff C. C., Approaches Towards the Synthesis of a 2,9,16,23-Tetrasubstituted Phthalocyanine as a Pure Isomer, *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 1059–1064.
- [47] Dent C. E., Linstead R. P., *Copper Phthalocyanines*, Phthalocyanines. Part IV., *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9340001027.
- [48] Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S., Synthesis of Phthalocyanines from Phthalonitrile with Organic Strong Bases, *Chem. Lett.*, DOI: 10.1246/cl.1980.1277.
- [49] Metz J., Schneider O., Hanack M., Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato) Iron and Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1065–1071.
- [50] Kempa A., Dobrowolski J., Palladium Phthalocyanine and its Polymorphic Forms, *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 2553–2555.
- [51] Derkacheva V. M., Mikhalenko S. A., Solov'eva L. I., Alekseeva V. I., Marinina L. E., Savina L. P., Butenin A. V., Luk'yanets E. A., Phthalocyanines and Related Compounds: XLIV. Synthesis of Conjugates of Phthalocyanines with Rhodamines, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, **77**, 1117–1125.
- [52] Kuznetsova N. A., Gretsova N. S., Derkacheva V. M., Mikhalenko S. A., Solov'eva L. I., Yuzhakova O. A., Kaliya O. L., Luk'yanets E. A., Generation of Singlet Oxygen with Anionic Aluminum Phthalocyanines in Water, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, **72**, 300–306.
- [53] Byrne G. T., Linstead R. P., Lowe A. R., The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from *o*-Cyanobenzamide and Phthalimide, Phthalocyanines, Part II, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9340001017.
- [54] Rawling T., McDonagh A., Ruthenium Phthalocyanine and Naphthalocyanine Complexes: Synthesis, Properties and Applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1128–1157.
- [55] Leznoff C. C., Drew D. M., The Use of Bisphthalonitriles in the Synthesis of Side-Strapped 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 307–318.
- [56] Sommerauer M., Rager C., Hanack M., Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10085–10093.

- [57] Bilgin A., Ertem B., Gök Y., The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, *Supramol. Chem.*, 2006, **18**, 361–369.
- [58] Duro J. A., Torre G., Barbera J., Serrano J. L., Torres T., Synthesis and Liquid-Crystal Behavior of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1061–1066.
- [59] Hamuryudan E., Altuntas Bayır, Z., Bekaroğlu Ö., Dioxadiaza Macrocyclic-Substituted Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 1999, **43**, 77–81.
- [60] Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S., Osa T., New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9640–9641.
- [61] Sastre A., Torres T., Hanack M., Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 8501–8504.
- [62] Marks T. J., Stojakov D., Macrocyclic Contraction Reactions of 5,35 :14,19-Diimino-7,12:21,26:28,33-trinitriropentabenzoc[h,mn,r,w][1,6,11,16,21]-pentaazacyclopenta-cosinatodioxouranium(IV), *J.C.S. Chem. Comm.*, DOI: 10.1039/C39750000028.
- [63] Jasat A., Dolphin D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2267–2340.
- [64] Liu W., Lee C. H., Chan H. S., Mak T. C. W., Ng D. K. P., Synthesis, Spectroscopic Properties, and Structure of [Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyaninato]metal Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **2**, 286–292.
- [65] Hanack M., Meng D. Y., Beck A., Sommerauer M. Subramanian L. R., Separation of Structural Isomers of Tetra-*tert*-butylphthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, **1**, 58–60.
- [66] Rodriguez-Morgade S., Hanack M., Synthesis, Separation And Characterization of The Structural Isomers of Octa-*Tert*-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1042–1051.
- [67] Hanack M., Schmid G., Sommerauer M., Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1993, **32**, 1422–1424.
- [68] Durmuş M., Yeşilot S., Ahsen V., Separation and Mesogenic Properties of Tetraalkoxy-Substituted Phthalocyanine Isomers, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 675–678.

- [69] Brewis M., Clarkson G. J., Humberstone P., Makhseed S. McKeown N. B., The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 1633–1640.
- [70] Mikhalenko S. A., Luk'yanets E. A. Phthalocyanines and Related Compounds 1. Synthesis and Properties of Tetraphenylphthalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.*, 1969, **39**, 2129–2136.
- [71] McKeown N. B., Phthalocyanines and Related Compounds, *Science of Synthesis*, 2004, **17**, 1237–1252.
- [72] Cook M. J., Dunn A. J., Howe S. D., Thomson A. J., Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, DOI: 10.1039/p19880002453.
- [73] Cammidge A. N., Cook M. J., Harrison K. J. Mc Keown N. B., Synthesis of Hexadecaalkoxy-substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, DOI: 10.1039/p19910003053.
- [74] Cammidge A. N., Tseng C. H., Chambrier I., Hughes D. L., Cook M. J., Phthalocyanines Bearing Bulky Cycloalkylmethyl Substituents on Non-peripheral Sites, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 5254–5256.
- [75] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted benzenes and Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 1993, **2**, 194–196.
- [76] Li Z., Lieberman M., Axial Reactivity of Soluble Silicon(IV) Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 932–939.
- [77] Chambrier I., White G. F., Cook M. J., Oligomeric Cadmium–Phthalocyanine Complexes: Novel Supramolecular Free Radical Structures, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7608–7618.
- [78] Mikhalenko S. A., Solov'eva L. I, Lukyanets E. A., Symmetric Sterically-Hindered Phthalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.*, 1988, **58**, 2618–2619.
- [79] Rodriguez-Morgade S., Hanack M., Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-*tert*-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1042–1051.
- [80] Leznoff C. C., Li Z., Isago H., D'ascanio A. M., Terekhov D. S., Syntheses of Octaalkynylphthalocyanines from Halophthalonitriles, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 406–416.
- [81] Claessens C. G., Gonzalez-Rodriguez D., Torres T. Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 835–853.

- [82] Claessens C. G., Gonzalez-Rodriguez D., SaloméRodríguez-Morgade M., Medina A., Torres T., Subphthalocyanines, Subporphyrines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 2192–2277.
- [83] Bloor J. E., Schlabitz J., Walden C., Demardache A., Organic Complexes of Uranium Part I. The Synthesis and Spectrum of Uranyl Phthalocyanine, *Can. J. Chemistry*, 1964, **42**, 2201–2208.
- [84] Leznoff C. C., Polina J., Svirskaya I., Khouw B., Ronald L. C., Seymour P., Lever A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 82–90.
- [85] Young J. G., Onyebuagu W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 2155–2159.
- [86] Chen X., Salmon T. R. III, McGrath D. V. Asymmetric Phthalocyanine Synthesis by ROMP-Capture-Release, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 2061–2064.
- [87] Durmuş M., Nyokong T., Synthesis and Solvent Effects on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectral Properties of Substituted Zinc Phthalocyanines, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2767–2776.
- [88] Hamuryudan E., Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, *Dyes Pigments*, 2006, **68**, 151–157.
- [89] Sakamoto K., Kato T., Ohno-Okumura E., Watanabe M., Cook M. J., Synthesis of Novel Cationic Amphiphilic Phthalocyanine Derivatives for Next Generation Photosensitizer Using Photodynamic Therapy of Cancer, *Dyes Pigments*, 2005, **64**, 63–71.
- [90] Büchel, K. H., Falbe, J.; Hagemann, H; Hanack, M., Klamann, D., Kreher, R., Kropf, H., Regitz, M., Schaumann, E., *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry, Additional and Supplementary Vol. E9*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, Germany, 1998.
- [91] Çolak S., Yıldız S. Z., New soluble amidoamine substituted phthalocyanines: synthesis, characterization, and investigation of their solution properties, *Turk J. Chem.*, 2014, **38**, 1153–1165.
- [92] Wöhrle D., Phthalocyanines in Macromolecular Phases – Methods of Synthesis and Properties of the Materials, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 68–97.
- [93] McKeown N. B., Phthalocyanine Containing Polymers, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1979–1995.
- [94] Snow A. W., Griffith J. R., Marullo N. P., Syntheses and Characterization of Heteroatom-bridged Metal-free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1614–1624.

- [95] Gomez-Romero P., Lee Y. S., Kertesz M., Band Structure Calculation of Extended Poly(copper Phthalocyanine) one-dimensional and Two-Dimensional Polymers, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3672–3675.
- [96] Wöhrle D., Hundorf U., Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors, 6.† Synthesis and Analytical Characterization of Some Octasubstituted Phthalocyanines, *Makromol. Chem.*, 1985, **186**, 2177–2187.
- [97] Wöhrle D., Marose U., Knoop R., Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors, 8. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers From 1,2,4,5-Benzenetetracarbonitrile, *Makromol. Chem.*, 1985, **186**, 2209–2228.
- [98] Bilgin A., Mendi A., Yıldız U., Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units, *Polymer*, 2006, **47**, 8462–8473.
- [99] Bilgin A., Yağcı Ç., Yıldız U., Özkazanç E., Tarcan E., Synthesis, Characterization, Aggregation and Thermal Properties of a Novel Polymeric Metal-free Phthalocyanine and Its Metal Complexes, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2268–2276.
- [100] Bilgin A., Yanmaz D., Yağcı Ç., Synthesis and Properties of Novel Polymeric Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Peripherally Long 1,2-bis[(3-oxapropyl)oxa]benzene Derivatives, *Turk J. Chem.*, 2014, **38**, 1135–1152.
- [101] Achar B. N., Fohlen G. M., Parker J. A., Keshavayya J., Synthesis and Structural Studies of Metal(II) 4,9,16,23-phthalocyanine Tetraamines, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1463–1467.
- [102] Boyle M. E., Adkins J. D., Snow A. W., Cozzens R. F., Brady E. F., Synthesis and Characterization of Melt-polymerizable Aminophthalocyanine Monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **57**, 77–85.
- [103] Exsted B. J., Urban M. W., Novel Phthalocyanine/Polyol High-Solids Coatings: Structure-Property Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **47**, 2019–2035.
- [104] Kurosawa S., Kamo N., Matsui D., Kobatake Y., Gas Sorption to Plasma-polymerized Copper Phthalocyanine Film Formed on a Piezoelectriccrystal, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 353–362.
- [105] Kimura M., Horai T., Hanabusa K., Shirai H., Electrochromic Polymer Derived from Oxidized Tetrakis(2-Hydroxyphenoxy) Phthalocyaninatocobalt(II) Complex, *Chem. Lett.*, 1997, **7**, 653–654.
- [106] McKeown N. B., Chambrier I., Cook M. J., Synthesis and Characterisation of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-Hexa-alkyl-22,25-bis-(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, DOI: 10.1039/p19900001169.

- [107] Clarkson G. J., McKeown N. B., Treacher K. E., Synthesis and Characterisation of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-chains: Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, DOI: 10.1039/p19950001817.
- [108] Shirai H., Yagi K. S., Suzuki A., Hojo N., Functional Metal-Porphyrine Derivatives and Their Polymers, 1. Synthesis of Metal-[2,9or10(or 2,16or17)bis(3,4-dicarboxybenzoyl)]phthalocyanine Derivatives, *Makromol. Chem.*, 1977, **178**, 1889–1895.
- [109] Shirai H., Kobayashi K., Takemae Y., Suzuki A., Hirabaru O., Hojo N., Functional Metal-porphyrine Derivatives and Their Polymers, 2. Synthesis and Properties of Polyimides Containing Metal-phthalocyanines, *Makromol. Chem.*, 1979, **180**, 2073–2084.
- [110] Shirai H., Takemae Y., Kobayashi K., Kondo Y., Hirabaru O., Hojo N., Functional Metal-porphyrine Derivatives and Their Polymers, 12. Synthesis and Properties of Polyimides Containing a Metalphthalocyanine Ring and a Pyridyl Group, *Makromol. Chem.*, 1984, **185**, 1395–1401 .
- [111] Shirai H., Kondo Y., Nishhata K., Adachi E., Suzuki M., Uchida S., Kimura M., Koyama T., Hanabusa K., Functional Metallomacrocycles and Their Polymers 36. Synthesis and Properties of Polyester Containing a Metallophthalocyanine Ring, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1998, **2**, 31–38.
- [112] Stihler P., Hauschel B., Hanack M., Synthesis of a Bisdienophilic Phthalocyanine and of Precursors for Repetitive Diels-Alder Reactions Based on Hemiporphyrines and Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 1997, **130**, 801–806.
- [113] Linßen T. G., Hanack M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 1994, **127**, 2051–2057.
- [114] Forsyth T. P., Williams D. B. G., Montalban A. G., Stern C. L., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrine Derivatives, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 331–336.
- [115] Scherf U., Ladder-Type Materials, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1853–1864.
- [116] Gomez-Romero P., Lee Y. S., Kertesz M., Band Structure Calculation of Extended Poly(copper phthalocyanine) One-dimensional and Two-dimensional Polymers, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3672–3675.
- [117] Feucht C., Linßen T. G., Hanack M., Synthese Dienophiler und Enophiler Phthalocyanine, *Chem. Ber.*, 1994, **127**, 113–117.
- [118] Hauschel B., Stihler P., Hanack M., Ladder Polymers with Macrocyclic Metal Complexes as Subunits, *Trends Polym. Sci.*, 1996, **4**, 348–354.



- [119] George R. D., Snow A. W., McMillan P. F., Burrows V. A., Synthesis and characterization of an oligomeric mercury-bridged phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8286–8287.
- [120] George R. D., Chou C. W., Williams P., Burrows V. A., McMillan P. F., Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectral Studies of Metal-Substituted Phthalocyanines, *Langmuir*, 1996, **12**, 5736–5738.
- [121] Sayato Y., Nakamuro K., Ueno H., Goto R., Mutagenicity of Adsorbates to a Copper-Phthalocyanine Derivative Recovered from Municipal River Water, *Mutation Res.*, 1990, **242**, 313–320.
- [122] Maas T. A. M. M., Kuijter M., Zwart J., Activation of Cobalt-Phthalocyanine Catalyst by Polymer Attachment, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, **3**, 86–88.
- [123] Bourdelande J. L., Karzazi M., Dicelio L. E., Litter M. I., Tura G. M., San Roman E., Vinent V., Phthalocyanines Bound to Insoluble Polystyrene. Synthesis and Properties as Energy-Transfer Photosensitizers, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **108**, 273–282.
- [124] Shutten J. H., Zwart J., Autoxidation of Mercaptans Promoted by a Bifunctional Catalyst Prepared by Polymer Attachment of Cobalt-Phthalocyanine, *J. Mol. Catal.*, 1979, **5**, 109–123.
- [125] Shirai H., Higaki S., Hanabusa K., Hojo N., Hirabaru O., Highly Conducting Doped Metal-Phthalocyanines bound to a Polymer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/c39830000751.
- [126] Hanabusa K., Kobayashi C., Koyama T., Masuda E., Shirai H., Kondo Y., Takemoto K., Izuka E., Hojo N., Functional Metal-porphyrine Derivatives and Their Polymers, 15. Synthesis and Properties of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)s Containing Covalently Bound Metalphthalocyanine Moieties in the Side Chains, *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 753–761.
- [127] Leznoff C. C., Hall T. W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 3023–3026.
- [128] Allcock H. R., Neenan T. X., Synthesis of Polyphosphazenes Bearing Covalently Linked Copper Phthalocyanine Units, *Macromolecules*, 1986, **19**, 1495–1501.
- [129] Yang H., Sargent J. R., Hay A. S., Preparation and Properties of Novel Soluble Poly(aryl ether)s Bearing Covalently Bound Tetrapyrroloporphyrine Units, *J. Polym. Sci.*, 1995, **33**, 989–997.
- [130] van der Pol J. F., Neeleman E., Vanmiltenburg J. C., Zwikker J. W., Nolte R. J. M., Drenth W., A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanines, *Macromolecules*, 1990, **23**, 155–162.

- [131] van Nostrum C. F., Nolte R. J. M., Devillers M. A. C., Oostergetel G. T., Teerenstra M. N., Schouten A. J., Slow Structural Rearrangement of a Side-Chain Phthalocyanine Methacrylate Polymer at the Air-Water Interface, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3306–3312.
- [132] Kimura M., Nishigaki T., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H., Functional Metallomacrocycles and Their Polymers, Part 34. Catalytic Oxygenation of Cyclohexene by Water-soluble Polymer Containing Manganese Phthalocyanine Complex, *React. Funct. Polym.*, 1996, **29**, 85–90.
- [133] Makhseed S., Cook A., McKeown N. B., Phthalocyanine-containing Polystyrenes, *Chem. Commun.*, 1999, **5**, 419–420.
- [134] Clarkson G. J., Cook A., McKeown N. B., Treacher K. E., Ali-Adib Z., Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(oxyethylene) Side Chain: An Example of Steric Disturbance of the Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, 1996, **29**, 913–917.
- [135] Mandel H., Hay A. S., Synthesis of Poly(Ether Sulfone)s End-Capped with Metal Containing Phthalocyanines, *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.*, 1998, **A35**, 1797–1808.
- [136] Clarkson G. J., Hassan B. M., Maloney D. R., McKeown N. B., Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1854–1856.
- [137] Basseur N., Ouellet R., La Madeleine C., van Lier J. E., Water-soluble Aluminium Phthalocyanine–polymer Conjugates for PDT: Photodynamic Activities and Pharmacokinetics in Tumour-bearing Mice, *Br. J. Cancer*, 1999, **80**, 1533–1541.
- [138] Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes Of The Dianion, Editors: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol 3, 3rd ed. VCH, Cambridge, 139–289, 1989.
- [139] Linstead R. P., Monteath Robertson J., The Stereochemistry of Metallic Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9360001736.
- [140] Robertson J. M., An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9360001195.
- [141] Janczak J., Kubiak R., X-ray Single Crystal Investigations of Magnesium Phthalocyanine. The 4+1 Coordination of the Mg Ion and Its Consequence, *Polyhedron*, 2001, **20**, 2901–2909.
- [142] Robertson J. M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. The Metal-free, Nickel, Copper, and Platinum Compounds. *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9350000615.

- [143] Sharp J. H., Miller R. L., Kinetics of the Thermal  $\alpha$ - $\beta$ - Polymorphic Conversion in Metal-Free Phthalocyanine *J. Phys. Chem.* 1968, **72**, 3335–3337.
- [144] Sharp J. H., Lardon M., Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 3230–3235.
- [145] Moser F. H., Thomas A. L., *The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties*, 2nd ed., CRS Press, Boca Rotan, FL, 1983.
- [146] Sammes M. P., The Infrared Spectrum of Phthalocyanine: Assignment of N–H Modes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, DOI: 10.1039/p29720000160.
- [147] Kobayashi T., Kurokawa F., Uyeda N., Suito E., The Metal-ligand Vibrations in the Infrared Spectra of Various Metal Phthalocyanines, *Spectrochim. Acta A*, 1970, **26**, 1305–1311.
- [148] Lever A. B. P., The Phthalocyanines, *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965, **7**, 27–114.
- [149] Kobayashi N., Nakajima S. I., Osa T., Spectroscopic Comparison of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrin, Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthracocyanine Cobalt Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **210**, 131–133.
- [150] Gouterman M., in *D. Dolphin, The Porphyrins, Part A. Physical Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1978.
- [151] Myers J. F., Canham R. G. W., Lever A. B. P., Higher Oxidation Level Phthalocyanine Complexes of Chromium, Iron, Cobalt, and Zinc. Phthalocyanine Radical Species, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 461–468.
- [152] Golovin M. N., Seymour P., Jayaraj K., Fu Y.S., Lever A. B. P., Perchlorinated Phthalocyanines: Spectroscopic Properties and Surface Electrochemistry, *Inorg. Chem*, 1990, **29**, 1719–1927.
- [153] Nalwa H. S., Organometallic Materials for Nonlinear Optics, *Appl. Organomet. Chem.* 1991, **5**, 349–377.
- [154] Schlettwein D., Jaeger N. I., Oekermann T., Photoelectrochemical Reactions at Phthalocyanine Electrodes, Editors: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., *The Porphyrin Handbook*, 1st ed, Academic Press, California 247–283, 2003.
- [155] Meyer J. P., Schlettwein D., Influence of Central Metal and Ligand System on Conduction Type and Charge Carrier Transport in Phthalocyanine Thin Films, *Adv. Mater. Opt. Electr.*, 1996, **6**, 239–244.
- [156] Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., *The Porphyrin Handbook*, 2nd ed., Academic Press, New York, 2003.

- [157] Liu X., Qi C., Bing T., Cheng X., Shangguan D., Highly Selective Phthalocyanine-Thymine Conjugate Sensor for Hg<sup>2+</sup> Based on Target Induced Aggregation, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 3699–3704.
- [158] Dodsworth E. S., Lever A. B. P., Seymour P., Leznoff C. C., Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5698–5705.
- [159] Nostrum C. F., Picken S. J., Schouten A. J., Nolte R. J. M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem.*, 1995, **117**, 9957–9965.
- [160] Beeby A., FitzGerald S. Stanley C. F., Protonation of Tetrasulfonated Zinc Phthalocyanine in Aqueous Acetonitrile Solution, *Photochemistry and Photobiology*, 2001, **74**, 566–569.
- [161] Sheppard S. E., Geddes A. L., Effect of Solvents upon the Absorption Spectra of Dyes. IV. Water as Solvent: A Common Pattern, *J. Am. Chem.*, 1944, **66**, 1995–2002.
- [162] Ostler R. B., Scully A. D., Taylor A. G., Gould I. R., Smith T. A., Waite A., Phillips D., The Effect of pH on the Photophysics and Photochemistry of Disulphonated Aluminum Phthalocyanine, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 397–404.
- [163] Schutte W. J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 6069–6073.
- [164] Martin P. C., Gouterman M., Pepich B., Renzoni G., Schindele D. C., Effects of Ligands, Solvent, and Variable Sulfonation on Dimer Formation of Aluminum and Zinc Phthalocyaninesulfonates, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3305–3309.
- [165] Monahan A. R., Brado J. A., DeLuca A. F., The Association of Copper(II), Vanadyl, and Zinc(II) 4,4',4'',4'-Tetraalkylphthalocyanine Dyes in Benzene, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 1994–1996.
- [166] Kondratenko N. V., Tretyakova I. N., Luk'yanets E. A., Volkov S. V., Orlova R. K., Nemykin V. N., Yagupolskii L. M., Synthesis and Characterization of Polyfluoroalkoxysulfonyl Phthalonitriles and Corresponding Zinc And Cobalt Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 1999, **41**, 101–109.
- [167] Cook M. J., Daniel M. F., Harrison K. J., McKeown N. B., Thomson A. J., 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl Phthalocyanines: New Discotic Liquid Crystal Materials, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/c39870001148.

- [168] Kimura M., Nakada K., Yamaguchi Y., Hanabusa K., Shiraia H., Kobayashi N., Dendritic Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of a Zinc(II) Phthalocyanine[8]3-Arborol, *Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/a701263b.
- [169] Cook M. J., 1,4,8,11,15,18,22,25-Octasubstituted Phthalocyanines: The Contrasting Effects of Alkyl And Alkoxy Substituents on Molecular Self-Assembly, *J. Mater. Sci. in Electronics*, 1994, **5**, 117–128.
- [170] George R. D., Snow A. W., Shirk J. S., Barger W. R., The Alpha Substitution Effect of Phthalocyanine Aggregation, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 1998, **2**, 1–7.
- [171] Reddy D., Chandrashekar T. K., Optical and ESR Studies on Dimerization of Metallo-tetra-Crowned Phthalocyanines, *Polyhedron*, 1993, **12**, 627–633.
- [172] Kobayashi N., Lever A. B. P., Cation- or Solvent-Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem.*, 1987, **109**, 7433–7441.
- [173] Sielcken O. E., van Tilborg M. M., Roks M. F. M., Hendriks R., Drenth W., Nolte R. M. J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4261–4265.
- [174] Tai S., Hayashi N., Strong Aggregation Properties of Novel Naphthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, DOI: 10.1039/p29910001275.
- [175] Barrett P. A., Dent C. E., Linstead R. P., Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of Phthalocyanines. Part VII, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9360001719.
- [176] Elvidge J. A., Golden J. H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminozindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/jr9570000700.
- [177] Nevin W. A., Liu W., Hempstead M. R., Marcuccio S. M., Melnik M., Leznoff C. C., Lever A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 891–899.
- [178] Mishra M., Kobayashi S., *Star and Hyperbranched Polymers*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1999.
- [179] Albertsson A. C., Varma, I. K., *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [180] Carothers W. H., van Natta F. J., Glycol Esters of Carbonic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 314–326.

- [181] Carothers W. H.; Dorrough G. L.; van Natta F. J., The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 761–772.
- [182] van Natta F. J.; Hill J. W.; Carothers W. H.,  $\epsilon$ -Caprolactone and Its Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 455–457.
- [183] Duda A.; Penczek S., Determination of the Absolute Propagation Rate Constants In Polymerization with Reversible Aggregation of Active Centers, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4867–4870.
- [184] Kricheldorf H., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., Poly lactones 31. Sn(II)Octoat Initiated Polymerization of L-Lactide – a Mechanistic Study, *Polymer*, 1995, **36**, 1253–1259.
- [185] Albertsson A. C., Indra K. Varma, Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules* 2003, **4**, 1466–1486.
- [186] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A. C., Degradable Aliphatic Polyesters, *Advances in Polymer Science, Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture, Degradable Aliphatic Polyesters*, *Adv. Polym. Sci.*, 2002, **157**, 41–65.
- [187] Brode G. L., Koleske J.V., Lactone Polymerization and Polymer Properties, *J Macromol Sci – Chem.*, 1972, **6**, 1109–1144.
- [188] Mecerreyes D., Jerome D., From Living to Controlled Aluminium Alkoxide Mediated Ring Opening Polymerization of (di)Lactones, a Powerful Tool for the Macromolecular Engineering of Aliphatic Polyesters, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 2581–2590.
- [189] Nuyken O., Pask S. D., Ring-Opening Polymerization—an Introductory Review *Polymers*, 2013, **5**, 361–403.
- [190] Cherdron H.; Ohse H., Korte F., Die Polymerization von Lactonen, Teil 1: Homopolymerization 4-, 6- und 7-Gliedriger Lactone mit Kationischen Initiatoren, *Macromol. Chem*, 1962, **56**, 179–186.
- [191] Dubois P., Coulembier O., Raquez, J. M., *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [192] Jedlinski Z., Kurcok P., Kowalczyk M., Polymerization of  $\beta$ -lactones Initiated by Potassium Solutions, *Macromolecules*, 1985, **18**, 2679–2683.
- [193] Hofman A., Slomkowski S., Penczek S., Structure of Active Centers and Mechanism of the Anionic Polymerization of Lactones. *Makromol Chem.*, 1984, **185**, 91–101.

- [194] Jedlinski Z., Walach W., Kurcok P., Adamus G., Polymerization of Lactones, 12. Polymerization of L-dilactide and L,D-dilactide in the Presence of Potassium Methoxide. *Makromol Chem.*, 1991, **192**, 2051–2057.
- [195] Sipos L., Zsuga M., Kelen T., Living Ring-Opening Polymerization of L,L-Lactide Initiated with Potassium *t*-Butoxide and Its 18-Crown-6 Complex, *Polym. Bull.*, 1992, **27**, 495–502.
- [196] Ito K., Hashizuka Y., Yamashita Y., Equilibrium Cyclic Oligomer Formation in the Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolacton, *Macromolecules*, 1977, **10**, 821–824.
- [197] Löfgren A., Albertsson A.C., Dubois Ph., Jérôme R., Recent advances in Ring Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **C35**, 379–418.
- [198] Mecerreyes D., Jérôme R., Dubois Ph., Novel Macromolecular Architectures Based in Aliphatic Polyesters: Relevance of the “Coordination-Insertion” Ring-Opening Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 1999, **147**, 1–59.
- [199] Kricheldorf H. R., Syntheses and Application of Polylactides, *Chemosphere*, 2001, **43**, 49–54.
- [200] Stolt M., Sadergard A., Use of Monocarboxylic Iron Derivatives in the Ring-Opening Polymerization of L-Lactide, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6412–6417.
- [201] Labet M., Thielemans W., Synthesis of Polycaprolactone: a Review. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 3484–3504.
- [202] Spassky N., Wisniewski M., Pluta C., Le Borgne A., Highly Stereoselective Polymerization of Rac-(D,L)-Lactide with a Chiral Schiff’s Base/Aluminium Alkoxide Initiator, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **197**, 2627–2637.
- [203] Ovitt T. M., Coates G. W., Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Mesolactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid), *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4072–4073.
- [204] Kricheldorf H., Bers M., Scharnagl N., Poly(lactones), 9. Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones, *Macromolecules*, 1988, **21**, 286–293.
- [205] Jérôme C., Lecomte P., Recent Advances in the Synthesis of Aliphatic Polyesters by Ring-Opening Polymerization, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2008, **60**, 1056–1076.
- [206] Rafler G., Dahlmann J., Biodegradable polymers, 6th comm. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *J. Acta Polym.* 1992, **43**, 91–95.

- [207] Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Stricker A., Poly lactones 48. SnOct<sub>2</sub>-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study, *Macromolecules*, 2000, **33**, 702–709.
- [208] Kowalski A., Duda A., Penczek S., Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate, 1 Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone *Macromol Rapid Commun.*, 1998, **19**, 567–572.
- [209] Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J., Polymerizations of  $\epsilon$ -caprolactone and L,L-Dilactide Initiated with Stannous Octoate and Stannous Butoxide- A Comparison, *Macromol.Symp*, 2000, **153**, 41–53.
- [210] Kowalski A., Duda A., Penczek S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate, 2. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI–TOF Spectra, *Macromolecules* 2000, **33**, 689–695.
- [211] Kowalski A., Duda A., Penczek S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. <sup>†</sup>Polymerization of 1,1-Dilactide *Macromolecules*, 2000, **33**, 7359–7370.
- [212] Ryner M., Stridsberg K., Albertsson A. C., Schenck von H., Svensson M., Mechanism of Ring-Opening Polymerization of 1,5-Dioxepan-2-one and L-Lactide with Stannous 2-Ethylhexanoate. A Theoretical Study, *Macromolecules*, 2001, **34**, 3877–3881.
- [213] Storey, R. F., and Sherman, J. W, Kinetics and Mechanism of Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1504–1512.
- [214] Degée P., Dubois P., Jacobsen S., Fritz H-G., Jérôme R., Beneficial Effect of Triphenylphosphine on the Bulk Polymerization of L,L-Lactide Promoted by 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II) Salt, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2413–2420.
- [215] Löfgren A., Albertsson A. C., Dubois A.C., Jerome R., Teyesse P., Synthesis and Characterization of Biodegradable Homopolymers and Block Copolymers Based on 1,5-Dioxepan-2-one, *Macromolecules*, 1994, **27**, 5556–5562.
- [216] McLain S., Ford T., Drysdale N., Living Ring-Opening Polymerization of (L,L)- Lactide by Yttrium and Lanthanum Alkoxides, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc.*, 1992, **33**, 463–464.
- [217] Stevels W., Dijkstra P., Feijen J., New Initiators For the Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Trends Polym. Sci.*, 1997, **5**, 300–305.
- [218] McLain S., Drysdale N., Living Ring-opening Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by Yttrium and Lanthanide Alkoxide, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc.*, 1992, **33**, 174–175.



- [219] Yasuda H., Furo M., Yamamoto H., New Approach to Block Copolymerizations of Ethylene with Alkyl Methacrylates and Lactones by Unique Catalysis with Organolanthanide Complexes, *Macromolecules*, 1992, **25**, 5115–5116.
- [220] Nomure R., Endo T., Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone-*b*-tetrahydrofuran-*b*- $\epsilon$ -caprolactone) Through the Samarium Iodide-Induced Transformation, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5372–5374.
- [221] Stevels W., Ankoné M., Dijkstra P., Feijen J., Well Defined Block Copolymers of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide Using Y5( $\mu$ -O)(OiPr)13 as an Initiator, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**, 1153–1161.
- [222] Shen Y., Shen Z., Zhang Y., Yao K., Novel Rare Earth Catalysts for the Living Polymerization and Block Copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8289–8295.
- [223] Yasuda H., Ihara E., Rare-earth-metal Initiated Polymerizations of Polar and Nonpolar Monomers to Give High-molecular Weight Polymers with Extremely Narrow Molecular Weight Distribution, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**, 2417–2441.
- [224] Le Borgne A., Pluta Ch., Spassky N., Highly Reactive Yttrium Alkoxide as New Initiator for the Polymerization of  $\beta$ -butyrolactone, *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, **15**, 955–960.
- [225] Mehrothra R. C., Gupta V. D., Preparation and Properties of Some Organotin Compounds : I. Dibutyltin Glycolates, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **4**, 145–150.
- [226] Considine W. J., Organotin chemistry : VIII. The Reaction of Dibutyltin Oxide with vic-glycols, *J. Organomet. Chem.*, 1966, **5**, 263–266.
- [227] Kricheldorf H. R., Boettcher C., Tönnies K. U., Polylactones: 23. Polymerization Of Racemic and Meso D,L-Lactide with Various Organotin Catalysts-Stereochemical Aspects, *Polymer*, 1992, **33**, 2817–2824.
- [228] Kricheldorf H. R., Sumbél M., Kreiser-Saunders, I Polylactones. 20. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone with Tributyltin Derivatives: a Mechanistic Study, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1944–1949.
- [229] Kemnitzer J., McCarty S. P., Gross R. A., Syndiospecific Ring-opening Polymerization of  $\beta$ -butyrolactone to Form Predominantly Syndiotactic Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) using tin(IV) catalysts, *Macromolecules*, 1993, **26**, 6143–6150.
- [230] Kemnitzer J., McCarty S. P., Gross R. A., Preparation of Predominantly Syndiotactic Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) by the Tributyltin Methoxide Catalyzed Ring-opening Polymerization of Racemic  $\beta$ -butyrolactone, *Macromolecules*, 1993, **26**, 1221–1229.

- [231] Kricheldorf H., Lee S. R., Polylactones. 35. Macrocyclic and Stereoselective Polymerization of  $\beta$ -D,L-Butyrolactone with Cyclic Dibutyltin Initiators, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6718–6725.
- [232] Stridsberg K., Ryner M., Albertsson A. C., Dihydroxy-Terminated Poly(l-lactide) Obtained by Controlled Ring-Opening Polymerization: Investigation of the Polymerization Mechanism, *Macromolecules*, 2000, **33**, 2862–2869.
- [233] Duda A., Florjanczyk Z., Hofman A., Slomkowski S., Penczek S., Living Pseudoanionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone – poly( $\epsilon$ -caprolactone) Free of Cyclics and with Controlled End Groups, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1640–1646.
- [234] Bero M., Czapla B., Dobrzynski P., Janeczek H.; Kasperczyk J., Copolymerization of Glycolide and  $\epsilon$ -Caprolactone, 2. Random Copolymerization in the Presence of Tin Octoate, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 911–916.
- [235] Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D., Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147–6176.
- [236] Kowalski A., Duda A., Penczek S., Polymerization of L,L-lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2114–2122.
- [237] Libszowski, J., Kowalski, A., Duda, A.; Penczek, S., Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Covalent Metal Carboxylates, 5<sup>a</sup>, End-Group Studies in the Model  $\epsilon$ -Caprolactone and L,L-Dilactide/Tin(II) and Zinc Octoate/Butyl Alcohol Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1694–1701.
- [238] Dubois Ph., Ropson N., Jérôme R., Teyssie Ph., Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 19. Kinetics of Ring-opening Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone Initiated with Functional Aluminum Alkoxides, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1965–1975.
- [239] Kobayashi S., Makino A., Enzymatic Polymer Synthesis: an Opportunity for Green Chemistry, *Chem.Rev.*, 2009, **109**, 5288–5353.
- [240] Matsumura S., Enzyme Catalyzed Synthesis and Chemical Recycling of Polyesters, *Macromol. Biosci.*, 2002, **2**, 105–126.
- [241] Albertsson A. C., Srivastava R. K., Recent Developments in Enzyme-catalyzed Ring Opening Polymerization, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2008, **60**, 1077–1093.
- [242] Varma I. K, Albertsson A. C, Rajkhowa R., Srivastava R. K., Enzyme Catalyzed Synthesis of Polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 949–981.

- [243] Woodruff, M. A., Hutmacher, D. W., The Return of a Forgotten Polymer-Polycaprolactone in the 21st Century, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 1217–1256.
- [244] Pitt, C. G., Chasalow, Y. M., Hibionada, Y. M., Klimas, D. M., Schlinder, A., Aliphatic Polyesters I. The Degredation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) in vivo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, **66**, 1534–1538.
- [245] Woodward, S. C., Brewer, P. S., Moatmed, F., Schlinder, A., Pitt C. G., The Intracellular Degredation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *J. Bio. Mat. Res.*, 1985, **19**, 437–444.
- [246] Kweon H., Yoo M. K., Park K., Kim T. H., Lee H. C., Lee H.S, Suk-Oh J., Akaike T., Cho C. S., A Novel Degradable Polycaprolactone Networks for Tissue Engineering, *Biomaterials*, 2003, **24**, 801–808.
- [247] Perrin D. E., English J. P., 3. Polycaprolactone, Editors: Dom A. J., Kost J., Wiseman D. M., *Handbook Of Biodegradable Polymers*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Amsterdam, 1997.
- [248] Weber J. H., Busch D. H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 469–471.
- [249] Bonnett R., Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, **24**, 19–23.
- [250] Lo P.C., Wang S., Zeug A., Meyer M., Roder B., Ng D.K.P. Photosensitizers of the porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1967–1970.
- [251] Dhama S., Phillips D., Comparison of the Photophysics of an Aggregating and Non-Aggregating Aluminium Phthalocyanine System Incorporated into Unilamellar Vesicles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **100**, 77–84.
- [252] Howe L., Zhang J. Z., Ultrafast Studies of Excited-State Dynamics of Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in Solution, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3207–3213.
- [253] Fernandez D. A., Awruch J., Dicio L. E., Synthesis and Photophysical Properties of a New Cationic Water-Soluble Zn Phthalocyanine, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1997, **41**, 227–232.
- [254] Nishiyama N., Yokoyama M., Aoyagi T., Okano T., Sakurai Y., Kataoka K., Preparation and Characterization of Self-Assembled Polymer–Metal Complex Micelle from cis-Dichlorodiammineplatinum(II) and Poly(ethylene glycol)–Poly( $\alpha,\beta$ -aspartic acid) Block Copolymer in an Aqueous Medium, *Langmuir*, 1999, **15**, 377–383.

- [255] Yokoyama M., Okano T., Sakurai Y., Fukushima S., Okamoto K., Kataoka K., Selective Delivery of Adiramycin to a Solid Tumor Using a Polymeric Micelle Carrier System, *J. Drug Targeting*, 1999, **7**, 171–186.
- [256] Kataoka K., Matsumoto T., Yokoyama M., Okano T., Sakurai Y., Fukushima S., Okamoto K., Kwon G.S., Doxorubicin-loaded poly(ethylene glycol)–poly( $\beta$ -benzyl-L-aspartate) Copolymer Micelles: Their Pharmaceutical Characteristics and Biological Significance, *J. Controlled Release*, 2000, **64**, 143–153.
- [257] Lee P. P. S., Ngai T., Huang J. D., Wu C., Fong W. P., Ng D. K. P., Synthesis, Characterization, Biodegradation, and in vitro Photodynamic Activities of Silicon(IV) Phthalocyanines Conjugated Axially with Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Macromolecules*, 2003, **36**, 7527–7533.
- [258] Çelik A., Kemikli N., Öztürk R., Müftüoğlu A. E., Yılmaz F., Synthesis, Characterization and Thermal Properties of a Novel Star Polymer Consisting of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Arms Emanating from an Octa-Functional Porphyrine Core, *React. Func. Polym.*, 2009, **69**, 705–713.
- [259] Perin D. D., Armarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [260] Arai T., Kishi A., The Effect of Humidity on Thermal Process of Zinc Acetate *Thermochim. Acta*, 2003, **400**, 175–185.
- [261] Charles J. N., Desphande N. D., Desphande D. A., Dehydration of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Thermochim. Acta*, 2001, **375**, 169–176.
- [262] Schmitt M., Janson O., Schmidt M., Hoffmann S., Schnelle W., Drechsler S. L., Rosner H, Crystal-water-induced Switching of Magnetically Active Orbitals in  $\text{CuCl}_2$  *Physical Review B*, 2009, **79**, 245119, 1–5.
- [263] Ribas J., Escuer A., Serra M., Vicente R., Solid State Kinetic Parameters of the Dehydration of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by Isothermal Thermogravimetric Measurements *Thermochim. Acta*, 1986, **102**, 125–135.
- [264] Deshpande D. A., Ghormare K. R., Tankhiwale A. V., Desphande N. D., Thermal Analysis of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals, *Thermochim. Acta*, 1986, **102**, 295–302.
- [265] Deshpande D. A., Ghormare K. R., Desphande N. D., Tankhiwale A. V., Dehydration of Crystalline  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ , *Thermochim. Acta*, 1993, **66**, 255–265.
- [266] Aoi K., Hatanaka T., Tsutsumiuchi K., Okada M., Imae T., Synthesis of a Novel Star-Shaped Dendrimer by Radial-Growth Polymerization of Sarcosine *N*-Carboxyanhydride initiated with Poly(trimethyleneimine) Dendrimer, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 378–82.

- [267] Lin W., Fu Q., Zhang Y., Huang J., One-pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via a Combination of “Click Chemistry” and Atom Transfer Nitroxide Radical Coupling Chemistry, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4127–35.
- [268] Jiang L., Lou L., Sun W., Xu L., Shen Z., Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone with a divalent Samarium Bis(phosphido) Complex, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**, 1558–64.
- [269] Ling J., Zhu W., Shen Z., Controlling Ring-Opening Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone with Trimethylene Carbonate by Scandium Tris(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolate), *Macromolecules*, 2004, **37**, 758–63.
- [270] Wöhrle D., Schnurpfeil G., Knothe G., Efficient Synthesis of Phthalocyanines and Related Macrocyclic Compounds in the Presence of Organic Bases, *Dyes Pigments*, 1992, **18**, 91–102.
- [271] Brewis M., Clarkson G. J., Helliwell M., Holder A. M., McKeown N. B., The Synthesis and Glass-Forming Properties of Phthalocyanine-Containing Poly(aryl ether) Dendrimers, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 4630–4636.
- [272] Marcuccio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A. B. P., Leznoff C. C., Tome K. B., Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two- and Four-Atom Bridges, *Can. J. Chem.*, 1985, **63**, 3057–3069.
- [273] Snow A. W., Jarvis N. L., Molecular Association and Monolayer Formation of Soluble Phthalocyanine Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4706–4711.
- [274] Nemykina V. N., Lukyanets E. A., Synthesis of Substituted Phthalocyanines, *Arkivoc*, 2010, **i**, 136–208.
- [275] Yaraşır M. N., Kandaz M., Koca A., Salih B., Polytopic Cation Receptor Functional Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, Electrochemistry and Metal Ion Binding, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1139–1147.
- [276] Gaspard S, Maillard P., Structure des Phthalocyanines Tetra Tertio-butylees: Mecanisme de la Synthese, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 1083–1090.
- [277] Kandaz M., Çetin H. S., Koca A., Özkaya A. R., Metal Ion Sensing Multi-Functional Differently Octasubstituted Ionophore Chiral Metallophthalocyanines: Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Electrochemistry, *Dyes Pigments*, 2007, **74**, 298–305.
- [278] Canlica M., Nyokong T., Synthesis and Photophysical Properties of 1,1'-Binaphthol Substituted Phthalocyanines, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3384–3389.
- [279] Bayrak R., Karaoğlu K., Ünver Y., Sancak K., Dumludağ F., Değirmencioğlu İ., Synthesis, Characterization, Spectral and Electrical Properties of Peripherally Tetratriazole-Substituted Phthalocyanines and Its Metal Complexes, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **712**, 57–66.

- [280] Ertem B., Bilgin A., Kantekin H., Gök Y., Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Containing Macrocyclic Units, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2186–2192.
- [281] Snow A. W., Phthalocyanine Aggregation, Editors: K. M. Kadish, Smith K., Guilgard R., *Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2003.
- [282] Mack J., Stillman M. J., Photochemical Formation of the Anion Radical of Zinc Phthalocyanine and Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Data. Assignment of the Optical Spectrum of [Znpc(-3)], *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1292–1304.
- [283] Özçeşmeci İ., Gelir A., Gül A., Synthesis and Photophysical Properties Phthalocyanine–Pyrene Dyads, *Dyes Pigments*, 2012, **92**, 954–960.
- [284] Choi M. T. M., Li P. P. S., Ng D. P. K., Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 3881–3887.
- [285] Maya E. M., Snow A. W., Shirk J. S., Pong R. G. S., Flom S. R., Roberts G. L., Synthesis, Aggregation Behavior and Nonlinear Absorption Properties of Lead-Phthalocyanines Substituted with Siloxane Chains, *J. Mat. Chem.*, 2003, **13**, 1603–1613.
- [286] Matsuda H., Okada S., Masaki A., Nakanishi H., Suda Y., Shigehara K., Yamada A., Molecular Structural View On The Large Third Order Nonlinearity Of Phthalocyanine Derivatives, *SPIE Conference Proceedings, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1990, **1337**, 105–113.
- [287] Kandaz M., Bilgiçli A. T., Altındal A., Metal Ion Sensing Functional Mono And Double-Decker Lanthanide Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Electrical Properties, *Synth. Met.*, 2010, **160**, 52–60.
- [288] Lange S. J., Sibert J. W., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., Synthesis and coordination Chemistry of unsymmetrical Tetraazaporphyrins Containing Single Oxathia- and thiocrown Substituents, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7371–7377.
- [289] Durmuş M., Nyokong T., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Tetra- and Octa-substituted Gallium and Indium Phthalocyanines, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3323–3335.
- [290] Bıykoğlu Z., Durmuş M., Kantekin H., Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy Substituted Zinc Phthalocyanines and Their Quaternized Analogues: Synthesis, Characterization, Photophysical and Photochemical Properties, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2011, **222**, 87–96.
- [291] Esenpınar A. A., Durmuş M., Bulut M., Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis,

Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/photochemical Properties, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 2010, **213**, 171–179.

- [292] Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T., Solvent Effects on the Photochemical and Fluorescence Properties of Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Mol. Struct.*, 2003, **650**, 131–140.
- [293] Gümüş G., Öztürk R. Z., Ahsen V., Gül A., Bekârroğlu Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines Substituted with 17-membered Trioxadiazia Macrocycles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/dt9920002485.
- [294] Ađar E., řaşmaz S., Keskin İ., Karabulut B., Synthesis and Properties of 1,5-dithio-3-oxa-pentanediył Bridged Polymeric Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 1997, **35**, 269–278.
- [295] Hanack M., Deger S., Lange A., Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transition Metal Complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **83**, 115–136.
- [296] Milev A. S., Tran N., Kannangara G. S. K., Wilson M. A., Avramov I., Polymorphic Transformation of Iron-phthalocyanine and the Effect on Carbon Nanotube Synthesis, *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**, 5339–5347.
- [297] Lopez T., Ortiz E., Alvarez M., Navarrete, J., Odriozola J. A., Ortega F. M., Páez–Mozo E. A., Escobar P., Espinoza K. A., Rivero I. A., Study of the Stabilization of Zinc Phthalocyanine in Sol-gel TiO<sub>2</sub> for Photodynamic Therapy Applications, *Nanomedicine (NBM)*, 2010, **6**, 777–785.
- [298] Elzein T., Eddine M. N., Delaite C., Bistac S., Dumas P., FT–IR Study of Polycaprolactone Chain Organization at Interfaces, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004, **273**, 381–387.
- [299] Dai X. H., Dong C. M., Fa H. B., Yan D., Wei Y., Supramolecular Polypseudorotaxanes Composed of Star-shaped Porphyrin-cored Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and  $\alpha$ -cyclodextrin, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 3527–3533.
- [300] Wang J. L., Wang L., Dong C. M., Synthesis, Crystallization, and Morphology of Star-shaped Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 5449–5457.
- [301] Cui Y. J., Ma X. M., Tang X. Z., Luo YP. Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of Star-shaped Poly( $\epsilon$ -caprolactone) with Phosphazene Core, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 299–305.
- [302] Xu J. W., Shi W. F., Synthesis and Crystallization Kinetics of Silsesquioxane-based Hybrid Star Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Polymer*, 2006, **47**, 5161–5173.
- [303] Lee P. P. S., Ngai T., Huang J. D., Wu C., Fong W. P., Ng D. K. P., Synthesis, Characterization, Biodegradation, and in Vitro Photodynamic Activities of Silicon(IV) Phthalocyanines Conjugated Axially with Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Macromolecules*, 2003, **36**, 7527–7533.

- [304] Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q., Synthesis of Star-shaped Poly(*N*-isopropylacrylamide) *via* Atom Transfer Radical Polymerization and its Photocatalytic Oxidation of Rhodamine B, *Macromol. Res.*, 2012, **20**, 508–514.
- [305] Gürsel Y. H., Şenkal B. F., Kandaz M., Yakuphanoğlu F., Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Bearing a Star Polytetrahydrofuran Moiety, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1490–1496.
- [306] Michel S. L. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrazines, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 814–820.
- [307] Yağcı Ç., Bilgin A., Synthesis and Characterization of Novel Tetrakis(3-hydroxypropylmercapto)-substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 573–586.
- [308] Kang A., Li L., Deng X., Wang X., The Study on High Temperature Conductivity of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **132**, 288–291.
- [309] Hatakeyama T., Izuta Y., Hirose S., Hatakeyama H., Phase Transitions of Lignin-based Polycaprolactones and their Polyurethane Derivatives, *Polymer*, 2002, **43**, 1177–1182.
- [310] Laurichesse S., Averoue L., Synthesis, Thermal Properties, Rheological and Mechanical Behaviors of Lignins-*grafted*-poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Polymer*, 2013, **54**, 3882–3890.
- [311] Persenaire O., Alexandre M., Degee P., Dubois P., Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Biomacromolecules*, 2001, **2**, 288–294.
- [312] Xia N., Yu W., Wang Y., Han Y., Zheng P., Wang W., Sakaguchi G., Matsuda K., Saijo K., Takenaka M., Hasegawa H., Inserting Polyoxomolybdate Cluster into Poly( $\epsilon$ -caprolactone) to Create a Class of New Heteropolymer: Synthesis and Supramolecular Structures, *Polymer*, 2011, **52**, 1772–1780.
- [313] Adebayo A. I., Nyokong T., Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Manganese, Nickel and Iron Octakis-(2-diethylaminoethanethiol)-phthalocyanine, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2831–2838.
- [314] Bayır Z. A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble octa-cationic Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 2005, **65**, 235–242.
- [315] Erdoğmuş A., Nyokong T., Novel, soluble, FluXoro Functional Substituted Zinc Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Photophysicochemical Properties, *Dyes Pigments*, 2010, **86**, 174–181.



- [316] Odabaş Z., Orman E. B., Durmuş M., Dumludağ F., Özkaya A. R., Bulut M., Novel  $\alpha$ -7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin Substituted Metal-free, Co(II) and Zn(II) Phthalocyanines: Photochemistry, Photophysics, Conductance and Electrochemistry, *Dyes Pigments*, 2012, **95**, 540–552.



## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- [1] Bilgin A., Yanmaz D., **Yağcı Ç.**, Synthesis and Properties of Novel Polymeric Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Peripherally Long 1,2-Bis[(3-Oxapropyl)Oxa]Benzene Derivatives, *Turk J. Chem*, 2014, **38**, 1135–1152.
- [2] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Octa-armed Star-shaped Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with a Phthalocyanine Core by Ring-opening Polymerization: Synthesis and Characterization, *Eur. Polym. J.*, 2014, **61**, 240–252.
- [3] **Yağcı Ç.**, Bilgin A., Synthesis, Characterization, Aggregation, Fluorescence, Electrical and Thermal Properties of Novel Octasubstituted Metal-Free and Metallophthalocyanines, *Polyhedron*, 2013, **51**, 142–155.
- [4] **Yağcı Ç.**, Bilgin A., Synthesis and Characterization of Novel Tetrakis (3-hydroxypropylmercapto)-substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 573–586.
- [5] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U., Synthesis and Characterization of New Metal-free and Metallophthalocyanines Fused  $\alpha$ -Methylferrocenylmethoxy Units, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2010, **67**, 377–383.
- [6] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Yıldız U., Özkazanç E., Tarcan E., Synthesis, Characterization, Aggregation and Thermal Properties of a Novel Polymeric Metal-Free Phthalocyanine and Its Metal Complexes, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2268–2276.
- [7] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U., Synthesis and Characterization of New Monomeric and Polymeric Phthalocyanines, *J. Appl. Poly. Sci.*, 2008, **110**, 2115–2126.
- [8] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U., Synthesis and Characterization of New Polymeric Phthalocyanines Substituted with Diaza-18-crown-6 Macrocycles Through Ethyleneoxy Bridges, *Polyhedron*, 2007, **26**, 617–625.
- [9] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U., Novel Network Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2257–2268.
- [10] **Yağcı Ç.**, Yıldız U., Redox Polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO<sub>3</sub> redox system, *Eur. Polym. J.*, 2004, **41**, 177–184.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- [1] Bilgin A. **Yağcı Ç.**, Mısır M., Novel Poly Methacrylate Based Two Armed Macroinitiators via ATRP Synthesis and Characterization, *MACRO-2016*, İstanbul, Türkiye, 17-21 Temmuz 2016.
- [2] Mısır M., Acıerik N., **Yağcı Ç.**, Bilgin A., Novel Phthalocyanines Bearing 2-(Benzylthio)Etoxy Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Units: Synthesis And Characterization, *ISTEC 2016 International Science and Technology Conference*, Viyana, Avusturya, 13-15 Temmuz 2016.
- [3] Bilgin A. **Yağcı Ç.**, Mısır M. Twoarmed Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with a N-(4-Nitrophenyl)diethanolamine Core via Ring Opening Polymerization: Synthesis and Characterization, *European Polymer Congress*, Dresden, Almanya, June 21-26, 2015.
- [4] **Yağcı Ç.**, Bilgin A., Synthesis and Characterization of Zinc(II) Phthalocyanine Tetrasubstituted Peripherally with Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)", *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-8*, İstanbul, Türkiye, 22–27 Haziran 2014.
- [5] **Yağcı Ç.**, Bilgin A., Synthesis of Octaarmed Star-shaped Poly( $\epsilon$ -caprolactone) with Phthalocyanine Core via Ring Opening Polymerization, *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-8*, İstanbul, Türkiye, 22–27 Haziran 2014.
- [6] Büber A., Bilgin A., Turan H., **Yağcı Ç.**, Fen Bilgisi Öğretmen Adaylarının Algılanan Problem Çözme Becerileri ve Zeka Türleri Arasındaki İlişki, *XXIII. Ulusal Eğitim Bilimleri Kurultayı*, Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kocaeli, Türkiye, 4-6 Eylül 2014.
- [7] Bilgin A., Yanmaz D., **Yağcı Ç.**, Kadiroğlu Ü., Synthesis and Characterization of Novel Polymeric Phthalocyanines Bearing N,N-Bis(Ethyleneoxy) *p*-Nitroaniline Moieties, *IUPAC, 44th World Chemistry Congress*, İstanbul Türkiye, 11–16 Ağustos 2013.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- [1] Mısır M., Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Two-Armed Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with a 2-[2-(Hydroxyethoxy)phenoxy]-1-ethanol Core via Ring Opening Polymerization: Synthesis and Characterization, 28. *Ulusal Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye, 15–21 Ağustos 2016.
- [2] Mısır M., Bilgin A., **Yağcı Ç.**, 1,2-Bis(3-Hidroksipropiloksi)benzen Çekirdekli Poli( $\epsilon$ -Kaprolakton) Sentezi ve Karakterizasyonu, 27. *Ulusal Kimya Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 23–28 Ağustos 2015.
- [3] Bilgin A., Yanmaz D., **Yağcı Ç.**, Yeni Polimerik Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi, *IV. Ulusal Polimer Bilim Teknolojisi Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5–8 Eylül 2012.
- [4] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Yeni Monomerik ve Polimerik Birimler İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, *XXV. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011.
- [5] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Triaza-diokza Makrosiklik Birim İçeren Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi, *XXV. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011.
- [6] Mendi, A., Bilgin, A., **Yağcı Ç.**, Yıldız, U., Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi ve Halka Açılması Polimerleşmesi ile Yeni Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *XXV. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011.
- [7] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Yıldız U., Özkazanç E., Tarcan E., Yeni Polimerik Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu, Agregasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 29 Haziran-2 Temmuz 2010.
- [8] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U.,  $\alpha$ -Metilferrosenilmetoksi Birimleri İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 29 Haziran-2 Temmuz, 2010.
- [9] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U. Makrosiklik Grup İçeren Polimerik Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, *XX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kayseri, Türkiye, 4–8 Eylül 2006.
- [10] Bilgin A., **Yağcı Ç.**, Mendi A., Yıldız U. Fleksible Gruplar İçeren Polimerik Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *XX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kayseri, Türkiye, 4–8 Eylül 2006.
- [11] **Yağcı Ç.**, Yıldız U., Metil Metakrilat'ın Allil Alkol 1 2 Bütoksilat Blok Etoksilat Varlığında Ce(IV)/HNO<sub>3</sub> ile Redoks Polimerizasyonu. *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Türkiye, 5–9 Temmuz 2004.

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kayseri’de doğdu. İlkokulu Keykubat İlkokulu’nda, ortaokul ve lise öğrenimini ise Nuh Mehmet Baldöktü Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1999 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü’nden mezun oldu. 2000–2001 yıllarında Saraybahçe İlköğretim Okulu’nda görev yaptı. 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Haziran 2001’de Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Öğretmenliği Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.

