

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LUMİNESANT METAL KOMPLEKS YAPISINDA SÜBSTİTÜENTLER
İÇEREN TETRAPİROLLER**

DOKTORA TEZİ

Nürüfe CEYLAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LUMİNESANT METAL KOMPLEKS YAPISINDA SÜBSTİTÜENTLER
İÇEREN TETRAPİROLLER**

DOKTORA TEZİ

**Nürüfe CEYLAN
(509082205)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509082205 numaralı Doktora Öğrencisi **Nürüfe CEYLAN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**LUMİNESANT METAL KOMPLEKS YAPISINDA SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN TETRAPİROLLER**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ramazan ÖZTÜRK
Fatih Üniversitesi

Teslim Tarihi : 22.05.2015

Savunma Tarihi : 17.06. 2015

Yeğenim Kiraz'a,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında derin bilgisi, tecrübesi, sabrı ve anlayışıyla bana yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen çok kıymetli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Gerek tez çalışmalarında gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan değerli hocalarım, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN ve bana emeği geçmiş tüm hocalarıma;

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan YTÜ'den tez izleme komite üyesi Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Tez çalışmalarında bana yardımcı olan değerli hocalarım YTÜ'den Doç. Dr. Gülnur KARAOĞLAN ve Doç. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ'ye;

Floresans çalışmalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye;

Tezimin yazımında ve düzenlenmesinde bana yardımcı olan arkadaşım Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan değerli arkadaşlarım, Araş. Gör. Dr. Rabia Z. KOBAK'a, Araş. Gör. Ilgın NAR, Araş. Gör. Armağan ATSAY ve diğer tüm arkadaşlarıma;

Bu tezin bir kısmının ortaya çıkmasında fikirlerinden ve laboratuvar imkanlarından yararlandığım Prof. Dr. Pavel ANZENBACHER ve Bowling Green State Üniversitesi'ne;

Benim bugünlere gelmemde büyük emekleri olan çok sevdiğim annem ve babama;

Her zaman benim yanımda olan ve destekleyen ağabeyim Cemil KEMİKLİ'ye;

Tanıdığımdan bu yana sevgisinden güç aldığım, mutluluk ve huzur kaynağım sevgili eşim Yusuf CEYLAN'a;

İTÜ'de ÖYP programı kapsamında doktora yapmama imkan sağlayan Giresun Üniversitesi ve çalışanlarına,

İTÜ BAP birimine ve yurtdışı araştırma bursunu sağlayan YÖK kurumuna teşekkürlerimi borç bilirim.

Mayıs 2015

Nürüfe CEYLAN
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Tetrapiroller: Porphirin, Porphirazin ve Ftalosiyaninler	3
2.1.1 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri	5
2.1.2 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri	6
2.1.3 Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri	7
2.1.4 Ftalosiyaninlerin sentezi	14
2.1.5 Ftalosiyaninlerin uygulama alanları	23
2.2 Porphirinler	24
2.2.1 Porphirinler fiziksel ve kimyasal özellikleri	24
2.2.2 Metallsız porfirinlerin sentez yöntemleri	26
2.2.3 Metalli porfirinlerin sentezi	30
2.2.4 Porphirinlerin spektral özellikleri	30
2.2.5 Porphirinlerin fotofiziksel özellikleri	33
2.2.6 Porphirinlerin kullanım alanları	35
2.3 Işık Yayan Organik Diyotlar (OLED)	36
2.3.1 OLED’lerde ışık yayma prosesi	37
2.3.2 OLED’lerde verimliliği etkileyen faktörler	38
2.3.3 OLED materyalleri	40
2.3.4 Elektron taşıyıcılar (ET)	40
2.3.5 Görüntü sistemleri için OLED’lerin avantajları ve dezavantajları.....	48
3. TEZİN AMACI VE KAPSAMI	55
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER.....	57
4.1 Cihazlar ve Kimyasallar	57
4.2 Kimyasallar	57
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
5.1 4-Nitroftalimid (1) Sentezi.....	59
5.2 4-Nitroftalamid (2) Sentezi	59
5.3 4-Nitroftalonitril (3) Sentezi	59
5.4 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) Sentezi	60
5.5 4’-(4-Metilfenil)-2,2’:6’,2’’-terpiridin (5) Sentezi.....	61
5.6 4’-(p-Bromo-metilfenil)-2,2’:6’,2’’-terpiridin (6) Sentezi.....	61
5.7 4’-(4-Formilfenil)-2,2’:6’,2’’-terpiridin (7) Sentezi	62

5.8	4-Formil-1,10-fenantrolin (8) Sentezi	62
5.9	Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) Sentezi.....	63
5.10	Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) Sentezi	64
5.11	2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol (11) Sentezi	64
5.12	5',5'-Bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (12) Sentezi	66
5.13	3,3',4,4'-Tetrametildipirometan (13) Sentezi.....	67
5.14	4,8-Dihidroksikinolin, 4-Hidroksi-8-tosiloksikinolin, 4-Kloro-8-tosiloksi kinolin ve 4-Bromo-8-tosiloksikinolin (14-a,b,c,d) Sentezi.....	67
5.15	2,7-Dibromo-9H-florin ve 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (15) Sentezi	69
5.16	7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16) Sentezi	70
5.17	2-Bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17) Sentezi.....	70
5.18	(9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik Asit (18) Sentezi	71
5.19	2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (19) Sentezi	72
5.20	2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) Sentezi	72
5.21	2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-(4,4,5,5-tetrametildioksoboran-2-il)-9,9-bis(2- etilhekzil)florin (21) Sentezi	73
5.22	Meso-bis(bromoflorin)porfirin (22) Sentezi	74
5.23	Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) Sentezi	74
5.24	Tosiloksikinolinil-oligoflorin-Pt(II)porfirin (24) Sentezi	75
5.25	4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) Sentezi	76
5.26	4-(Hekziltiyo)ftalonitril (26) Sentezi.....	76
5.27	9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) Sentezi	77
5.28	9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (28) Sentezi	78
5.29	[9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[(E)-(1,10-fenantrolin-4-ilmetilidin)- iminfenoksil]) ftalosiyanoçinko(II)] (29) Sentezi	78
5.30	Çinkoftalosiyanın-rutenyum Kompleksi (30) Sentezi.....	79
6.	SONUÇLAR.....	81
6.1	Simetrik Ftalosiyanınlar ve Öncüllerinin Karakterizasyonu	82
6.1.1	4-Nitroftalonitril (3) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	82
6.1.2	5 -Formil-8-hidroksikinolin bileşiğinin (4) sentezi ve karakterizasyonu 83	
6.1.3	4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin(5),4'-(p-bromo- metilfenil),2':6',2'' terpiridin (6) ve 4'-(4-formilfenil)-2,2':6',2''- terpiridin (7) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	85
6.1.4	4-Formil-1,10-fenantrolin (8) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	87
6.1.5	Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) ve tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	88
6.1.6	Ftalosiyanın denemeleri	90
6.2	Porfirinlerin ve Öncüllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	90
6.2.1	11, 12 ve 13 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu	90
6.2.2	4,8-Dihidroksikinolin, 4-hidroksi-8-tosiloksikinolin ve 4-kloro-8- tosiloksikinolin 4-bromo-8-tosiloksikinolin (14-a,b,c,d).....	94
6.2.3	2,7-Dibromo-9H-florin ile 2,7-dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (15) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu	97

6.2.4	7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16), 2-bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17), (9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	99
6.2.5	19, 20 ve 21 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu	102
6.2.6	Meso –bis(bromoflorin)porfirin (22) sentezi ve karakterizasyonu ...	107
6.2.7	Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) sentezi ve karakterizasyonu	108
6.2.8	Tosiloksikinolin-oligoflorin-Pt(II) porfirin (24) sentezi ve karakterizasyonu	109
6.3	Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	111
6.3.1	4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	111
6.3.2	27 ve 28 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu	114
6.3.3	Fenantrolin süstitüe çinko ftalosiyenin (29) ve çinkoftalosiyenin--rutenyum kompleksi (30) sentezi ve karakterizasyonu	116
6.3.4	29 ve 30 bileşiklerine ait floresans ölçümleri.....	118
6.3.5	Enerji iletimi	119
6.4	Sonuç.....	121
KAYNAKLAR		123
EKLER.....		135
ÖZGEÇMİŞ.....		153

KISALTMALAR

OLED	: Organik Işıık Yayan Diyotlar
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
ES	: Elektron Sprey
BTK	: Boşluk Taşıyıcı Katman
ETK	: Elektron Taşıyıcı Katman
EMK	: Işıık Yayııcı Katman
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
Alq₃	: Tris(8-hidroksi kinolinato)aliminyum(III)
Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Superftalosiyanin
P	: Porfirin
H₂P	: Metalsiz Porfirin
TPP	: Tetrafenilporfirin
FTIR	: Fourier transform infra-red
¹H NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans
¹³C NMR	: Karbon nükleer magnetik rezonans
FAB-MASS	: Hızlı atom bombardımanı kütle spektroskopisi
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMEA	: N,N-dimetilaminoetanol
DBU	: Tetrahidrofuran
NBS	: N-Bromosüksinimid
TBAB	: Tetrabütilamonyumbromür

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1: Bazı porfirinlerin absorpsiyon bantları ile floresans dalga boyları ve kuantum verimleri	35
Çizelge 2: 29, 30 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_2$ ve standart bileşiklere ait fotofiziksel ölçümler.	119

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1: Işık yayan organik diyotların genel yapısı	2
Şekil 2. 1: Porphirin (a), porfirazin (b), ftalosiyenin (c) ve naftosiyenin (d)	3
Şekil 2. 2: Ftalosiyenin ilk sentez reaksiyonu	4
Şekil 2. 3: Metalli ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	5
Şekil 2. 4: Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.....	6
Şekil 2. 5: Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları)	8
Şekil 2. 6: Ftalosiyeninlerin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler	9
Şekil 2. 7: Ftalosiyeninlerin uyarılmış hal enerji ve sönmüleme kinetik diyagramlar.	11
Şekil 2. 8: Ftalosiyeninlerin molekül orbitalleri	13
Şekil 2. 9: ZnPc-(β -C ₈ O) ₈ .Py bileşiğine ait (a) absorpsiyon ve (b) floresans (___) ve uyarılma (. . .) spektrumları	14
Şekil 2. 10: Metalsiz Pc sentez yöntemleri	15
Şekil 2. 11: Metalli ftalosiyeninlerin çeşitli başlangıç maddelerinden sentezleri	16
Şekil 2. 12: Periferik ve nonperiferik tetra süstitüe ftalosiyeninlerin yapısı	17
Şekil 2. 13: Periferik oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	18
Şekil 2. 14: Non-periferik oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	19
Şekil 2. 15: Simetrik olmayan ftalosiyeninlerin sınıflandırılması	19
Şekil 2. 16: İlk ABAC yapısında asimetrik ftalosiyenin yapısı	19
Şekil 2. 17: İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile oluşabilecek ftalosiyeninler	20
Şekil 2. 18: Subftalosiyenin yöntemiyle asimetrik ftalosiyenin sentezi	21
Şekil 2. 19: Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetrik ftalosiyenin sentezi	22
Şekil 2. 20: cis-A ₂ B ₂ türü ftalosiyenin sentezi	22
Şekil 2. 21: A ₂ B ₂ ftalosiyenin sentezi	23
Şekil 2. 22: Porphirin halkası ve protoporphirin IX yapısı	24
Şekil 2. 23: Pirel ve pirolin yapısında halka yapıları	26
Şekil 2. 24: Tetrafenil porfirin (H ₂ TPP) sentezi	27
Şekil 2. 25: Simetrik olmayan porfirin sentezi (i) Propiyonik asid; (ii) Pirelin hidroklörür, 220 °C, 2. 5 h; (iii) (A), Cs ₂ CO ₃ , NaH, DMF, 65 °C, 42-36h; (iv) CH ₃ I/CH ₃ NO ₂ (4:3), 70 °C	28
Şekil 2. 26: Porfirinojen yöntemi ile porfirin sentezi	28
Şekil 2. 27: McDonald yöntemi ile porfirin sentezi	29
Şekil 2. 28: 3+1 Yöntemi ile porfirin sentezi	30
Şekil 2. 29: TPP ve ZnTPP'ye ait UV-vis. absorpsiyon spektrumları	31
Şekil 2. 30: Porfirinlerin diaza-16-annulen dianyonunun yapısı	32
Şekil 2. 31: Singlet ve triplet sönmüleme prosesi	33
Şekil 2. 32: TPP ait absorpsiyon ve floresans spektrumları	34

Şekil 2. 33: Bazı floresant porfirinlerin yapısı	34
Şekil 2. 34: Bazı OLED cihazının şematik görünümü a) SMOLED, b) PLED (BİK: Boşluk enjeksiyon katmanı)	36
Şekil 2. 35: OLED'lerin temel enerji bandı diyagramı	37
Şekil 2. 36: OLED'lerde ışık yayma prosesi	38
Şekil 2. 37: Elektron spin ve faz örtüşme olasılıklarının şematik gösterimi	39
Şekil 2. 38: Alq ₃ ve bazı ET moleküllerin yapıları	41
Şekil 2. 39: OLED'lerde BTK olarak kullanılan bazı moleküllerin yapısı NPD (N,N-difenil-N,N-bis(3-metilfenil), TPD (N,N-difenil-N,N-difenilbenzidin, CPB (4,4-N,N-dikarbozolibifenil).	42
Şekil 2. 40: CuPc yapısı.	43
Şekil 2. 41: Renk kromotografi diyagramı	46
Şekil 2. 42: Ir(ppy) ₃ kompleksinin yapısı	46
Şekil 2. 43: Moleküler boya olarak kullanılan maddelerinin yapıları	47
Şekil 2. 44: Katot metallerinin cihaz verimine etkisi	47
Şekil 2. 45: H ₂ Pc, CuPc ve TiOPc yapısı	50
Şekil 2. 46: μ -{(3,4-pyridil)porfirazine}-tetrakisbis-bipiridin(kloro)rutenyum(II) kompleksinin yapısı (TRPz), molekülünün yapısı	50
Şekil 2. 47: μ -{(3,4-pyridil)porfirazine}-tetrakisbis-bipiridin(kloro)rutenyum(II) kompleksinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları	51
Şekil 2.48: Tetra-2-izopropil-5-metilfenoksi süstitüe H ₂ P yapısı.	51
Şekil 2. 49: Dört tane [Ru(bpy) ₂] ²⁺ ve [Ru(phen) ₂] ²⁺ süstitüe magnezyum porfirazin	52
Şekil 2. 50: Magnezyum porfirazin (1), Ru(bpy) ₂] ²⁺ süstitüe magnezyum porfirazin (2) ve model alkenik tioeter kompleksine [(bpy) ₂ Ru]mnt-Bn ₂] (4) ait floresans ölçümleri	52
Şekil 2. 51: 1a ve ana ftalosiyanine ait absorpsiyon spektrumları ile 1a ve 1b ftalosiyaninlerine ait emisyon spektrumları	53
Şekil 2. 52: Platinyum (II)trifenilporfirin-oligoflorin-Alq ₃ sistemli molekülün yapısı [100].	53
Şekil 2. 53: 1a-d bileşiklerine ait UV-vis. absorpsiyon spektrumları ve onların 420 nm'de uyarıldıkları zaman normalize edilmiş emisyon spektrumları (A), 1a-d bileşiklerine ait fotoluminesans (% 1 polisitiren film tabakasında) ve elektroluminesans (OLED) spektrumları (B)	54
Şekil 5. 1: 4-Nitro ftalonitril bileşiğinin sentez basamakları.	60
Şekil 5. 2: 5-Formil-8-hidroksikinolin bileşiğinin sentez şeması.	60
Şekil 5. 3: 4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin bileşiğinin sentez şeması.	61
Şekil 5. 4: 4'-(p-Bromo-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin molekülünün sentez şeması.	62
Şekil 5. 5: 4'-(4-Formilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin molekülünün sentez şeması.	62
Şekil 5. 6: 4-Formil-1,10-fenantrolin (4) bileşiğinin sentez şeması.	63
Şekil 5. 7: Tetranitroftalosiyanoçinko (9) bileşiğinin sentez şeması.	63
Şekil 5. 8: Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) bileşiğinin sentez şeması.	64
Şekil 5. 9: 2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol bileşiğinin sentez basamakları.	66
Şekil 5. 10: 5',5'-Bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (12) bileşiğinin sentez şeması.	66
Şekil 5. 11: 3,3',4,4'-Tetrametildipirometan bileşiğinin sentez şeması.	67
Şekil 5. 12: 8-Dihidroksikinolin, 4-hidroksi-8-tosiloksikinolin ve 4-kloro-8-tosiloksi-kinolin bileşiklerinin sentez şeması.	67
Şekil 5. 13: 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiğinin sentez şeması.	69

Şekil 5. 14: 7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit bileşiğinin sentez şeması.	70
Şekil 5. 15: 2-Bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiğinin sentez şeması.	71
Şekil 5. 16: (9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiğinin sentez şeması.	72
Şekil 5. 17: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (19) bileşiğinin sentez şeması.	72
Şekil 5. 18: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) bileşiğinin sentez şeması.	73
Şekil 5. 19: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-(4,4,5,5-tetrametildioksoboran-2-il)-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (21) bileşiğinin sentezi şeması.	74
Şekil 5. 20: Meso-bis(bromoflorin)porfirin (22) bileşiğinin sentez şeması.	74
Şekil 5. 21: Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) bileşiğinin sentez şeması.	75
Şekil 5. 22: Tosiloksikinolinil-oligoflorin-Pt(II)porfirin (24) bileşiğinin sentez şeması.	75
Şekil 5. 23: 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiklerinin sentez şeması.	77
Şekil 5. 24: 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) bileşiğinin sentez şeması.	77
Şekil 5. 25: 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil]) ftalosiyano Çinko(II) (28) bileşiğinin sentez şeması.	78
Şekil 5. 26: [9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[(E)-(1,10-fenantrolin-4-ilmetilidin)-iminfenoksil]) ftalosiyanoçinko(II)] (29) bileşiğinin sentez şeması... 79	79
Şekil 5. 27: Çinkoftalosiyanın-rutenyum kompleksi (30) bileşiğinin sentez şeması. 80	80
Şekil 6. 1: 4-Nitroftalimid (1), 4-nitroftalamid (2), ve 4-nitroftalonitril (3), bileşiklerine ait FTIR spektrumları.	82
Şekil 6. 2: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) ve 8-hidroksikinolin bileşiklerine ait FTIR spektrumları.	83
Şekil 6. 3: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	84
Şekil 6. 4: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	84
Şekil 6. 5: 5 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	86
Şekil 6. 6: 6 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	86
Şekil 6. 7: 7 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	87
Şekil 6. 8: 4-Formil-1,10-fenantrolin ¹ H NMR spektrumu.	88
Şekil 6. 9: Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) ve tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) bileşiklerine ait Uv-vis. spektrumları.	89
Şekil 6. 10: 10 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	89
Şekil 6. 11: 11 bileşiğinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.	91
Şekil 6. 12: 12 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	92
Şekil 6. 13: 12 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	92
Şekil 6. 14: 13 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	93
Şekil 6. 15: 13 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	93
Şekil 6. 16: 14a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	95
Şekil 6. 17: 14a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	95
Şekil 6. 18: 14b bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	95
Şekil 6. 19: 14b bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	96
Şekil 6. 20: 14c bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	96
Şekil 6. 21: 14c bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	97

Şekil 6. 22:	2,7-Dibromoflorin bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	98
Şekil 6. 23:	Florin, 2,7-dibromo-9H-florin ve 15 bileşiğine ait FTIR spektrumu.	98
Şekil 6. 24:	15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	99
Şekil 6. 25:	16 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	100
Şekil 6. 26:	16 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	101
Şekil 6. 27:	17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	101
Şekil 6. 28:	17 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	102
Şekil 6. 29:	20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	103
Şekil 6. 30:	20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu devamı.	103
Şekil 6. 31:	20 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	104
Şekil 6. 32:	20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	104
Şekil 6. 33:	20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (devamı).	105
Şekil 6. 34:	21 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	106
Şekil 6. 35:	21 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	106
Şekil 6. 36:	22 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	107
Şekil 6. 37:	23 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	109
Şekil 6. 38:	22 ve 23 bileşiğine ait bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.	109
Şekil 6. 39:	24 bileşiğine ^1H NMR spektrumu.	111
Şekil 6. 41:	25 bileşine ait ^1H NMR spektrumu (d_6 -DMSO).	113
Şekil 6. 42:	26 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	113
Şekil 6. 43:	27 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	115
Şekil 6. 44:	28 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (d_6 -DMSO).	115
Şekil 6. 45:	27 ve 28 bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumları (DMSO).	116
Şekil 6. 46:	28, 29, 30 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumları.	118
Şekil 6. 47:	29 ve 30 bileşiklerinin uyarılma(Ex) ve emisyon (Em) spektrumları. Eksitasyon spektrumları sırasıyla 29 ve 30 için 704 ve 705 nm'deki emisyon piklerine göre kaydedilir. (C: $1,0 \times 10^{-6}$ M , DMSO).	120
Şekil 6. 48:	29, 30 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_2$ bileşiklerinin uyarılma(Ex) ve emisyon (Em) spektrumları. Uyarılma 450 nm'de 617 nm'de emisyon elde etmek için yapılmıştır. (C: $1. 0 \times 10^{-6}$ M , DMSO).	121

LUMİNESANT METAL KOMPLEKS YAPISINDA SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN TETRAPİROLLER

ÖZET

Porfirinler ve ftalosiyeninler, birbirilerine mezo köprüleriyle bağlanmış dört adet tetrapiröl içeren aromatik makrohalkalardır. Ftalosiyeninler porfirinlerin sentetik analogları olarak bilinirler ve porfirinlerden aza köprüleri ve piröl halkasına konjuge benzen halkasının varlığıyla farklılık gösterirler. 2-boyutlu 18 adet π -elektronu içeren bu aromatik bileşikler periyodik cetveldeki çoğu elementle koordinasyon kompleksi oluşturabilmektedirler.

Ftalosiyeninler; çok çeşitli uygulama alanında ihtiyaç duyulan spesifik özelliklerin yapıya kazandırılabilmesi için ftalosiyenin halkasının modifikasyonuna olanak sağlayan esnek kimyasal sistemlere sahiptirler. Yüksek termal kararlılık, kimyasal dayanıklılık, yüksek renklendirme özelliği, yarı-iletkenlik, fotoiletkenlik, katalitik aktivite gibi üstün özellikleri nedeniyle ftalosiyenin ve türevleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve çok farklı alanlardaki olası uygulamaları tespit edilir.

Ftalosiyeninler konjuge yapıya sahip yarıiletkenlerdir. Kimyasal reaksiyonlara ve sıcaklığa karşı son derece dayanıklı olan ftalosiyeninler hızla gelişmekte olan çok katmanlı organik ışık yayan diyotlarda (OLED) boşluk taşıyıcı ve elektron bariyeri olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda birçok uygulamada ilgi odağı olan porfirinler de oldukça kararlı makrohalka π -sistemlerinden dolayı optoelektronik alanda, magnetik malzemelerde, fotoiletken malzemelerde, çizgisel olmayan optik malzemelerde ve fotodinamik terapide yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar genellikle, porfirinlerin optik spektrumunun görünür ve yakın infrared bölgesindeki kararlı ve verimli ışık soğurabilmesiyle ilgilidir.

Bu çalışmada luminesant yapıda grupların bağlı olduğu tetrapiröl türevi olan ftalosiyeninler ile porfirin sentezleri üzerinde durulmuştur. Bu çalışma üç ana bölüm altında toplanılmıştır. İlk bölümde literatürde luminesant özellik gösteren örneğin 8-hidroksi kinolin veya 1,10-fenantrolin gibi maddelerin ftalosiyenin çekirdeğine konjuge olacak şekilde bağlanması için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla tetraaminoftalosiyenin bileşiği üzerinden gidilerek Schiff bazı reaksiyonu ile imin köprüsü oluşturarak tetrasüstitüe 8-hidroksikinolin, 1,10-fenantrolin, p-toliltepiridin gibi metal kompleksleri yapabilen grupların bağlanması üzerine çalışılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar sonucu istenilen ftalosiyeninler sentezlenememiştir. Bu kısımda yapılan çalışmaları özetlemek gerekirse; tatraüstüstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinden biri olan 4-nitro ftalonitril (3), ftalimit maddesinin önce nitrolanması (1) sonra amonyak ile 4-nitroftalamit (2) dönüştürülmesinden sonra tiyonil klorür ile dehidrasyonu sonucu elde edilir. Daha sonra tertanitroftalosiyenatoçinko (II) (9)

sentezlenmiş ve nitro gruplarının indirgenmesiyle tertaminoftalosiyanoçinko(II) (10) elde edilir. 10 bileşiğine imin köprüsü ile bağlanması düşünülen 5-formil-8-hidroksikinolin (4), 4-formil-1,10-fenantrolin (8) bir kademede ticari olarak alınan başlangıç maddelerinden sentezlenmiştir. 4-Formil-p-fenilterpiridin (7) bileşiği ise p-tolilaldehit ve 2-asetilpiridin başlangıç maddelerinden yola çıkılarak üç kademede elde edilir. Bütün maddeler literatürde var olup sentezlenen maddeler karakterize edilir ve elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyumludur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise yine luminesant özellik gösteren gruplar içeren meso konumundan disüstituent bağlı porfirin türevi sentezlenip karakterize edilir. Bu amaçla ilk olarak 3,4-dimetil-5-karboksietil pirol (11) sentezlenmiştir. 11 bileşiği dimertleştirilerek 5',5'-bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (12) sentezlenmiş ve daha sonra karboksilik esterler kırılarak 3,3',4,4'-tetrametildipirometan (13) elde edilir. İkinci olarak ilgili aldehit florin bileşiğinden yola çıkılarak önce bromlama, daha sonra alkillleme ve daha sonra formilleme ile 7-bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16) bileşiği sentezlenmiştir. 13 ve 16 bileşiğinin kondenzasyonu sonucu porfirinojen ara ürünün DDQ ile yükseltgenmesiyle metallsiz porfirin (22) sentezlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda görülen metallsiz ftalosiyanın ve porfirinlerin karakteristik halka içindeki NH protonları -2,2 ppm'de ve meso karbonlara bağlı 10 ppm'de görülmektedir. 22 bileşiği Pt(acac) ile uygun çözücünde kaynatılarak metalli porfirine (23) geçilmiştir. 23 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda yüksek alandaki NH protonlarının kaybolması metallenmenin olduğunu destekler. Aynı zamanda uç grubu olarak 4,8-dihidroksikinolin-2-karboksilik asit bileşiğinden yola çıkılarak 5-kloro-8-tosiloksikinolin bileşiği (14c) üç basamakta sentezlenmiştir. Daha sonra 14c bileşiği, (9,9-bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiği ile Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile 2-(8-tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (19) elde edilir. 19 bileşiğinin trimetilsilan grubunun iyotlanmasını takiben boronlanmasının ardından 2-(8-tosiloksikinolin-5-il)-7-(4,4,5,5-tetrametildioksoboran-2-il)-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (21) bileşiği elde edilir. 21 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda ana maddeden gelen aromatik protonlara ve alifatik protonlara ait sinyallerin yanında tetrametilborolan grubundan gelen metil protonlarının 1,4 ppm'de görülmesi yapının boronik ester türevi şeklinde oluştuğunu gösterir. 21 bileşiği ile 23 bileşiği yine Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile birbirine bağlanmıştır. ¹H NMR spektrumunda 23 bileşiğinden gelen protonlara ait piklerin yanında 21 bileşiğinden gelen kinolin ve tosil gruplarına ait piklerin varlığı kenetlenmenin gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca alınan kütle analizi yapının oluştuğunu gösterir.

Üçüncü bölümde ise hem çözünürlüğü arttırmak hem de metal kompleks yapısında luminesant gruplar içeren ftalosiyanın elde edebilmek için asimetrik ftalosiyanın yaklaşımdan yararlanılmıştır. Çözünürlüğü arttırmak için hekziltiyol grupları içeren ve luminesant kompleks yapıda ise [Ru(bpy)2(phen)]²⁺ kompleksi bağlı asimetrik ftalosiyanın sentezlenmiştir. Elde edilen ara ve ana ürünler karakterize edilmiş ve spektral özellikleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar hedeflenen ftalosiyanın yapısının oluştuğunu desteklemektedir. Bu bölümde yapılan çalışmaları özetlemek gerekirse öncelikle asimetrik ftalosiyanın sentezi için öncül olarak 4-(nitro-4-fenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyof)ftalonitril (26) literatüre göre sentezlenmiş daha sonra bu iki ftalonitril türevi istatikselsel kondenzasyon metoduna göre 1:3 oranında kullanılarak asimetrik ftalosiyanın karışımı sentezlenmiştir. Gerekli saflaştırma yapıldıktan sonra istenilen asimetrik yapıdaki ftalosiyanın (27)

elde edilir. 27 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda alifatik protonlar 0,85-1,6 ppm arasında ve aromatik protonlar 6,62-8,26 ppm arasında görülmektedir. 27 Nolu bileşiğe ait FTIR spektrumunda 2923-2853 cm^{-1} 'de görülen alkil gruplarına ait titreşim piklerinin ve aynı zamanda 1586 ve 1338 cm^{-1} 'de görülen $-\text{NO}_2$ grubuna ait piklerin görülmesi her iki grubun aynı ftalosiyanın halkasının yapısında olduklarını göstermektedir. 27 bileşiğinin nitro grupları indirgenerek 28 bileşiği elde edilir. 28 bileşiğinin alınan FTIR spektrumunda görülen $-\text{NH}_2$ gerilme ve titreşim bandlarının 3327 ve 3196 cm^{-1} 'de ve bükülme bantlarının 1601 cm^{-1} 'de görülmesinin yanında nitro gruplarına ait 1582 ve 1345 cm^{-1} 'deki piklerin görülmemesi indirgenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. 28 bileşiği ilk kısımda alınan sentezlenen 4-formil-1,10-fenantrolin (8) bileşiği ile Schiff bazı reaksiyonu sonucu 29 elde edilir. Daha sonra ticari olarak alınan $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ile kompleksleştirme reaksiyonu ile 30 nolu bileşik sentezlenmiştir. 29 ve 30 bileşiklerinin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı ^1H NMR spektrumları oldukça yaygın çıkmıştır ve analiz sonucunda kesin bir şey söylemek mümkün değildir. Ancak yapıların oluştuğunu UV-vis. spektrumlarının yanında kütle analizleri desteklemektedir. Alınan UV-vis spektrumunda 27 ve 28 ana ftalosiyanınların 356 nm ve 686 nm civarındaki görülen absorpsiyon bantlarının yanında 280 nm civarında görülen yeni absorpsiyon pikleri fenantrolin ve rutenyum kompleksinden gelmektedir.

Son olarak 30 bileşiğinin floresans özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bunun için 29 bileşiğinin ve model bileşik olarak sentezlenen $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_2$ bileşiklerinin floresans özellikleri incelenmiştir. 29 ve 30 bileşiklerinin klasik ftalosiyanın floresans özelliğinin yanında 30 bileşiğinin floresans spektrumunda $[\text{Rutenyum}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ kompleksinden kaynaklanan bir floresans verdiği gözlenmiştir.

LUMINESCENT METAL COMPLEX SUBSTITUTED TETRAPYRROLES

SUMMARY

Porphyrins and phthalocyanines are aromatic macrocyclic compounds having four tetrapyrrolic rings attached through meso bridges. Phthalocyanines are known to be synthetic analogues of porphyrins and they differ from the latter with the presence of conjugated benzene ring to the pyrrolic entity and aza bridges at the meso positions. These aromatic compounds, having two dimensional and having 18- π electrons, are capable of forming coordination compounds with many elements in the periodic table.

Phthalocyanines have flexible chemical systems which enable the modification of the ring in order to gain the required specific properties in many applications.

High thermal stability, chemical strength, high coloration property, semiconductivity, photoconductivity, and catalytic activity are some superior properties and therefore, phthalocyanine and its derivatives have been investigated deeply and probable application fields in many diverse areas have been determined.

Phthalocyanines are conjugated semiconductors. Since they are very strong against chemical reactions and temperature, they are being used in multi-layered organic light emitting diodes (OLEDs) as hole transport layer and electron barriers.

Porphyrins, being the focus of many applications recently, are used as optoelectronics, magnetic materials, photoconductive materials, non-linear optical materials and photodynamic therapy, owing to their very stable macrocycle- π systems. These applications are generally about the fact that porphyrins can absorb light in a stable and efficient manner in the visible and near-infrared regions of the optical spectrum.

In this study, luminescent group-containing phthalocyanines' and porphyrins' syntheses are given. This study comprises three main sections. In the first part, we studied about conjugate binding of 8-hydroxyquinoline or 1,10-phenanthroline, both of which are mentioned of being luminescent materials in the literature, to the phthalocyanine nucleus. For this purpose, we proceeded through tetraaminophthalocyanine compound, and worked on Schiff base reaction by forming imine bridges to form tetrasubstituted 8-hydroxyquinoline-, 1,10phenanthroline-, and p-tolylterpyridine-containing phthalocyanines. However, the desired phthalocyanines could not be synthesized after the studies. To summarize what has been done in this part, we obtained 4-nitrophthalonitrile (3), which is used as the precursor of tetrasubstituted phthalocyanines, this compound was prepared from 4-nitrophthalimide (1), which was obtained by the nitration of phthalimide. The latter compound was subjected to ammoniacal solution to give 4-nitrophthalamide (2), which was reacted with thionyl chloride and dimethyl formamide to yield (3). Then we synthesized tetranitrophthalocyaninatozinc(II) (9) and by reduction of nitro groups, we obtained tetraaminophthalocyaninatozinc(II) (10). 5-formyl-8-hydroxyquinoline (4), which was considered to bind via imine bridge with compound

(10), was prepared from 4-formyl-1,10-phenanthroline (8) in a single step by using commercial reagents. 4-Formyl-p-phenylterpyridine (7) compound was prepared from p-tolualdehyde and 2-acetylpyridine in three steps. All compounds are available in the literature, our compounds were characterized, and found to be compatible with those in the literature.

In the second part of the study, meso-substituted porphyrins having luminescent groups were synthesized and characterized. For this purpose, we first prepared 3,4-dimethyl-5-carboxyethylpyrrole (11). Compound (11) was dimerized to give 3,3',4,4'-tetramethyl-5,5'-diarboxyethyldipyrromethane (12), which, on breaking the carboxy esters, transformed to 3,3',4,4'-tetramethyldipyrromethane (13). Secondly, the relevant aldehyde was prepared from bromination, alkylation and formylation of fluorene in three steps to finally give 7-bromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-2-carbaldehyde (16). The metal-free porphyrin (22) was synthesized by DDQ-oxidation of porphyrinogen precursor, which was prepared by the condensation of compounds 13 and 16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum displays the characteristic intracyclic NH protons, usual for phthalocyanines and porphyrins, at -2,2 ppm and the ones bound to meso carbons at 10 ppm. The compound (22) was converted to metalloporphyrin (23) with $\text{Pt}(\text{acac})_2$. In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (23), the disappearance of high-field NH protons supports the metallation. Similarly, by starting from 4,8-dihydroxyquinoline-2-carboxylic acid, 5-chloro-8-tosyloxyquinoline (14c) was synthesized in three steps. Then this compound was coupled with Suzuki-Miyaura coupling reaction to (9,9-bis(2-ethylhexyl)-7-(trimethylsilyl)-9H-fluorene-2-yl)boronic acid (18) to yield 2-(8-tosyloxyquinolin-5-yl)-7-trimethylsilyl-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene (19). After iodination of trimethylsilane of compound (19), it was boronated to give 2-(8-tosyloxyquinolin-5-yl)-7-(4,4,5,5-tetramethyldioxoboran-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene (21). The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (21), the presence of aromatic and aliphatic protons coming from the main compound and methyl protons at 1,4 ppm (coming from the tetramethylborolane entity) show the successful preparation of boronic ester derivative. Compounds (21) and (23) were again coupled to each other with Suzuki-Miyaura coupling. $^1\text{H-NMR}$ spectrum shows the protons coming from compound (23) and the quinoline and tosyl moieties coming from compound (21), which tells us that the coupling has been realized. In addition, the mass spectrum also provides the view of successful synthesis of the compound.

In the third part, we used asymmetric phthalocyanine approach in order to increase the solubility and to obtain metal complex-type luminescent phthalocyanines. To increase the solubility, we synthesized an asymmetric phthalocyanine having hexylthio groups and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ complex. The precursor compounds and main products were characterized and spectral properties were analyzed. The results obtained supports the view of synthesis of the desired phthalocyanine. To summarize the studies done in this chapter, we first synthesized 4-(nitro-4-phenoxy)phthalonitrile (25) and 4-(hexylthio)phthalonitrile (26) according to literature methods and we then used these two phthalonitrile compounds in 1:4 ratio to give the asymmetric phthalocyanine derivatives. After required purifications were done the desired asymmetric phthalocyanine (27) were isolated. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (27) displays aliphatic protons in the 0,85-1,60 ppm range and aromatic protons in the 6,62-8,26 ppm range. FT-IR spectrum of compound (27) has vibration modes at $2923\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ (alkyl groups) and vibrations at 1586 and 1338 cm^{-1} due to nitro group. This verifies the presence of both groups on the same

phthalocyanine ring. The nitro groups of compound (27) were reduced to give compound (28). The presence of, in the FT-IR spectrum of compound (28), -NH_2 vibration modes at 3327 and 3196 cm^{-1} and deformation bands at 1601 cm^{-1} , but the absence of nitro group peaks at 1582 and 1345 cm^{-1} , tells us that the reduction has been successfully completed. Compound (28) was reacted with the 4-formyl-1,10-phenanthroline (8) to give compound (29). Then compound (30) was synthesized with reaction of commercially available $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. Since the solubilities of compounds (29) and (30) are poor, the recorded $^1\text{H-NMR}$ spectra had quite broad peaks and no interpretations could be made. However, UV-Vis spectra and mass measurements support the formation of the compounds. UV-Vis spectrum shows three peaks at 356 , 686 and 280 nm , the latter being due to phenanthroline and ruthenium complex.

Lastly, we investigated the fluorescent properties of compound (30) in a comparative manner. For this purpose, compound (29) and model compound $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_2$ were investigated in terms of their fluorescent properties. We observed that compounds (29) and (30) had their classical phthalocyanine-related fluorescent property, along with a new one due to $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ complex.

1. GİRİŞ

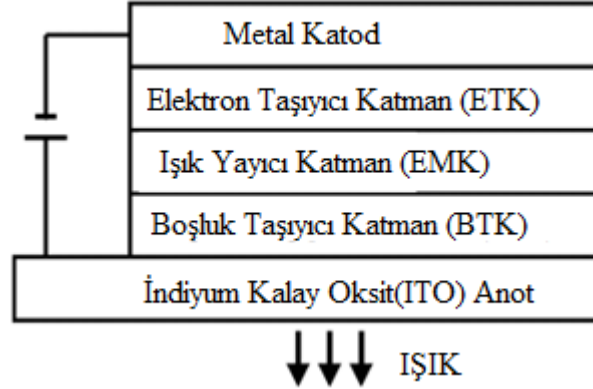
Organik moleküllere dayanan ışık yayan diyotları (OLED) Tang ve grubu [1], polimerik moleküllere dayanan diyotların (POLED) Burroughes ve grubu [2] tarafından keşfedilmesinden bu yana ışık yayan diyotların performansının arttırılması için bir çok araştırmalar hızlı bir şekilde gelişmiştir ve devam etmektedir. Işık yayan organik diyotların (OLED) hesap makinesi, telefon, bilgisayar, TV, reklam panoları ve diğer elektronik eşyaların görüntüleme sistemlerinde kullanılması günümüzde hızla artmıştır. LCD veya plasma ekranların yerini OLED ekranlar almaya başlamıştır. OLED'lerin ekranlarda kullanımı halen kullanılan malzemeler ve teknolojiler ile rekabet edebilmesi için yüksek verimlilikte çalışan, dayanıklılığı yüksek ve tüm renklerin yüksek kalitede üretildiği cihazların üretimi gerekir. Düşük üretim maliyetleri ve yüksek kalitede ekranlar üretebilmek için bir çok araştırmalar yapılmaya devam etmektedir.

Bu çalışmaların çoğunda ışık yayan tabakanın optimize edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Işık yayan tabaka için floresans polimerik veya moleküler boyalar kullanılmaktadır [3]. Bu maddelerin luminesant verimliliğinin yanında yukarıda sayılan nedenlerden dolayı seçilen ışık yayan moleküllerin ve diğer tabakada bulunan moleküllerin en verimli çalışacak şekilde uyumlu olması gerekir. Luminesant verimliliğin arttırılmasının yanında diğer özelliklerinin de uygun olması gerekir. Örneğin cihaz hazırlanırken en önemli problemlerden biri de çözünürlüğü düşük olan bu moleküllerin ışık yayan tabaka oluştururken homojen bir tabaka elde edilememesidir.

Tipik olarak organik ışık yayan diyotlar (OLED), şeffaf bir yüzey üzerine, anot ve katot arasına bir veya bir kaç katmandan oluşan, herbirinin kalınlığı yaklaşık 50-80 nm olan organik veya polimerik bir malzemenin sandviç gibi dizilmesi ile elde edilir (Şekil 1. 1). Bu anot ve katota belli bir potansiyel uygulandığında ise organik malzeme elektrolüminesans yaparak ışık yayar.

OLED cihazı aşağıdaki bileşenlerden oluşur. Anot, şeffaf cam üzerine iletken indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış bir tabaka, boşluk taşıyıcı organik bir

katman (BTK), ışık yayıcı katman (EMK), elektron taşıyıcı katman (ETK) ve katot olarak metalik filminden oluşur.



Şekil 1. 1: Işık yayan organik diyotların genel yapısı [4].

Alq₃ OLED’lerde hem boşluk taşıyıcı hem de ışık yayıcı organik boya olarak kullanılmaktadır [5].

OLED’lerde ftalosiyeninler genellikle metal ftalosiyeninler (CuPc) gibi maddeler elektronları taşıyacak boşlukları olan boşluk taşıyıcı (HTL) ve bariyer olarak kullanılmaktadır [6]. OLED’lerde problemlerden biri de dayanıklılık problemidir. Ftalosiyeninler boya maddeleri ile kombine edilerek elde edilen diyotların ömürlerinin iki kat daha arttığı gözlemlenmiştir [7].

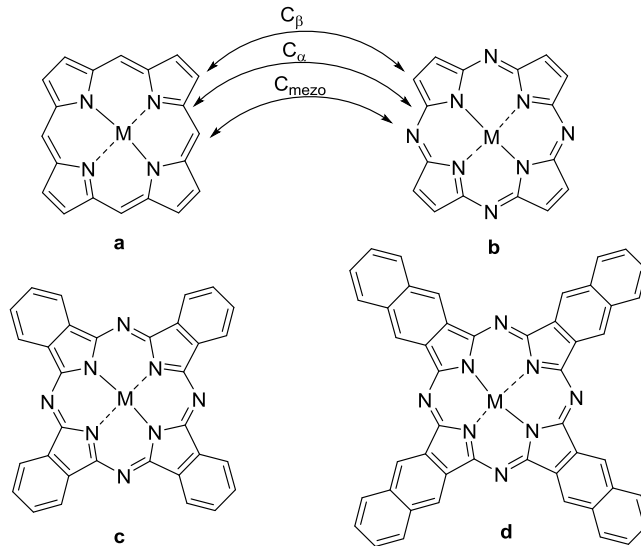
Bu çalışmada luminesant yapıda grupların bağlı olduğu tetrapirel türevi olan ftalosiyeninler ile porfirin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde durulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapiroller: Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyaninler

Porfirin, porfirazin, ftalosiyanin ve naftosiyaninler makroheterosiklik tetrapiroller sınıfının büyük bir bölümünü oluştururlar. Porfirinler dört tane pirol molekülünün azametinin köprüsü yerine metin köprüleri ile birbirine bağlanması ile porfirazin ve ftalosiyaninlerden farklılık gösterirken, ftalosiyaninler de porfirazin ve porfirinlerden benzo halkasının pirol halkasına bağlanması ile ayrılırlar. Naftosiyaninler ise ftalosiyaninlere benzer olarak benzo halkasının yerine nafto halkasının bağlanmasıyla ftalosiyaninlerden farklılık gösterirler. Bir porfirin 4 tane mezo konumunda ve 8 tane konumunda olmak üzere toplam 12 tane sübtitüent potansiyeline sahiptir. Bir porfirazin, ftalosiyanin ve naftosiyanin sırasıyla 8, 16 ve 24 tane sübtitüent için uygun konumu vardır.

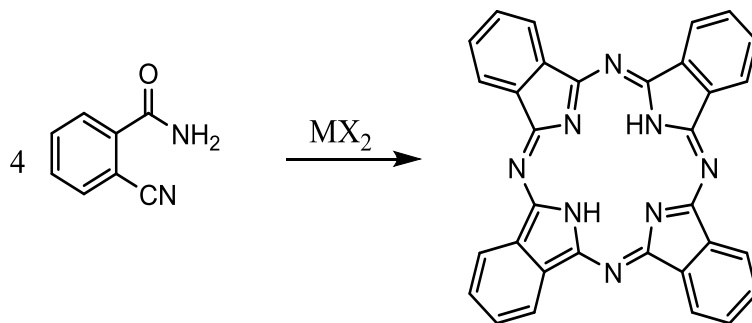
Tetrapiroller 18- π elektron sistemli düzlemsel makrohalkadan oluşan renkli moleküllerdir. Şekil 2.1’de sübtitüent içermeyen tetrapirollerin genel yapıları görülmektedir [8].



Şekil 2. 1: Porfirin (a), porfirazin (b), ftalosiyanin (c) ve naftosiyanin (d) [8].

İlk olarak ftalosiyaninler 1907 yılında Braun ve Tcherniac [9] adlı iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi çalışılırken

beklenmeyen bir yan ürün olarak elde edildiği görülmüştür (Şekil 2.2). 1927 yılında ise Diesbach ve Von der Weid'in araştırmaları sonucu *o*-dibromobenzen, bakır(I) siyanür ve piridin kullanılarak bakır içeren ftalosiyanin elde edilir. 1928 yılında yapılan başka bir çalışmada ftalik anhidrit ve amonyağın reaksiyonuyla reaktör içerisinde ftalimid sentezlenmek istenmiştir. Fakat bu reaksiyon süresince yan ürün olarak oluşan maddenin reaktörden sızan demir metali ile oluşan bir ftalosiyanin kompleksi olduğu ispatlanmıştır [9,10] .



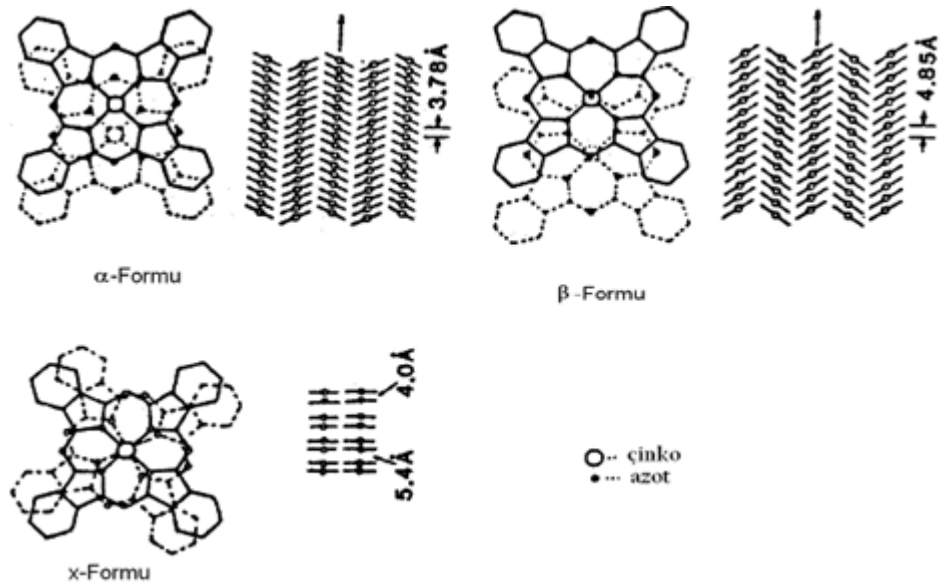
Şekil 2. 2: Ftalosiyanin ilk sentez reaksiyonu [9].

Robertson [11] metalsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalarında, ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetrideki bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo köprüleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [12]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır.

Kimyasal ve ısısal kararlılığa sahip olan ftalosiyaninler 400-500 °C'ye kadar bozunmaya uğramazlar. Bu özelliklerinden faydalanılarak süblimleştirme ile saflaştırılır, böylece çok saf olarak elde edilebilirler. Vakum altında metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'nin altında bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur [13].

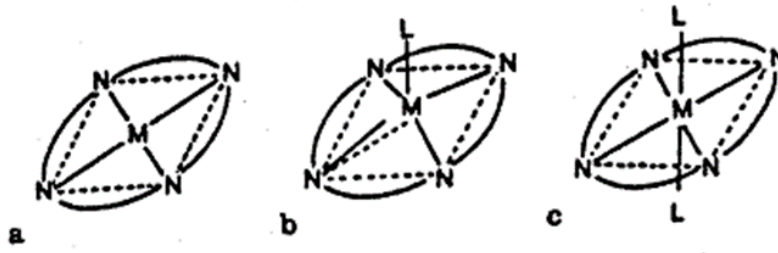
2.1.1 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyaninler bilinen en önemli fiziksel özelliği renkli olmaları ve yüksek kararlılığa sahip olmalarıdır. Ftalosiyaninlerin renkleri kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile değişmektedir. Ftalosiyaninlerin en önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üstüste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır. 200°C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metalli ftalosiyaninlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen H₂Pc'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [14]. Şekil 2. 3'de bu üç kristal şekli görülmektedir.



Şekil 2. 3: Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi [14].

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur. Metalli ftalosiyanin molekülünün simetrisi D_{4h} , metalsiz ftalosiyanin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur (Şekil 2.4) [8].



Şekil 2. 4: Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu[8].

Ftalosiyenin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [15]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler 2,3- (*periferik*) ve 1,4- (*nonperiferik*) süstitüe olarak adlandırılırlar. Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta süstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22,23,24,25-hekzadeka süstitüe ftalosiyeninler hazırlanır [16]. Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki mesafeyi artırır ve çözünürlüğü sağlar. Genelde tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının ayrılması mümkündür [17].

2.1.2 Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metal içeren ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metallsiz ftalosiyeninlerin elde edilmesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal

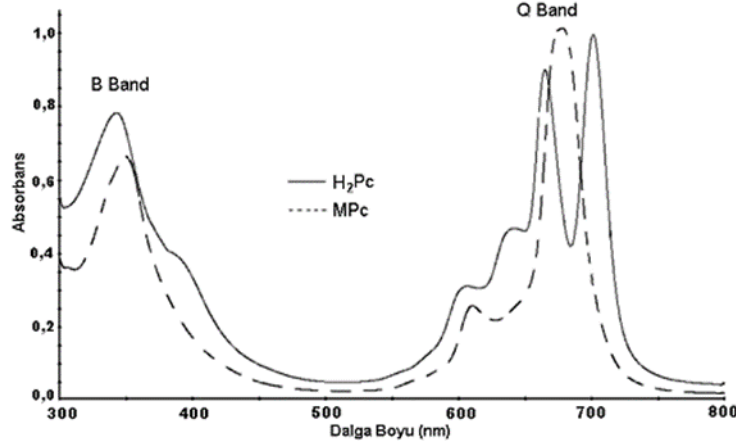
içeren ftalosiyanin oluşumunu sağlar. Ftalosiyanin bileşiklerinin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve süstitüentlerine bağlıdır [11]. Metalli ftalosiyaninlerin genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde bile kolayca metal iyonu ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200°C'nin üstündeki sıcaklıkla bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyaninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı ftalosiyanin halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden ayrılabilir. Ftalosiyaninler porfirinlerle karşılaştırıldığında daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyanin halkasında da şartlara bağlı olarak geri dönüşümlü veya dönüşümsüz olabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir [18].

2.1.3 Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

2.1.3.1 UV-vis. spektroskopisi

π -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler ultraviyole ve görünür bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin UV-vis. bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için karakteristiktir. Metalsiz ftalosiyaninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metalli ftalosiyaninler ise şiddetli tek bir band verirler (Şekil 2.5) [19] .

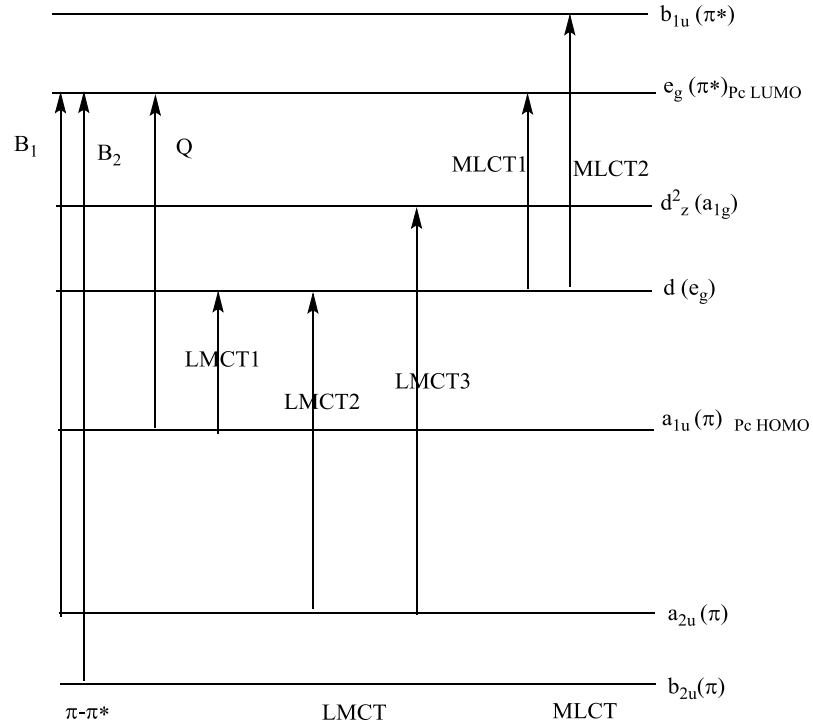


Şekil 2. 5: Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları) [19].

Metalli ftalosiyeninlerin spektrumundaki şiddetli Q bandı, A_{1g} temel hal ile E_u simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır. Yani en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO), en düşük boş orbitaline (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır (Şekil 2.6) [20].

Metallsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya liganddan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.6) [21].

Metalli ftalosiyeninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyeninlerin $CHCl_3$ içinde alınan UV-vis. spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bunun sebebi agregasyondan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. 6: Ftalosiyanimlerin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler [22].

2.1.3.2 NMR spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin ^1H -NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamagnetik halka kayması gösterdikleri bilinir. Ftalosiyanimlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [23].

Metalsiz ftalosiyanimlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanim çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [24]. Ayrıca agregasyona bağlı olarak ftalosiyanimlerin ^1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [23]. Lantanit bisftalosiyanimler dianyon şeklindeki yapısından dolayı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, magnetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [20]. Lutesyum ftalosiyanim türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve ^1H -NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlarda, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanim ve

monoftalosiyenin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [25].

2.1.3.3 FTIR spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin FTIR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin FTIR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninler sülfonil sübstitüentlerinin yönelmesiyle, sübstitüe olmayan ve o-sübstitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [26].

2.1.3.4 Ftalosiyeninlerin luminesans özellikleri

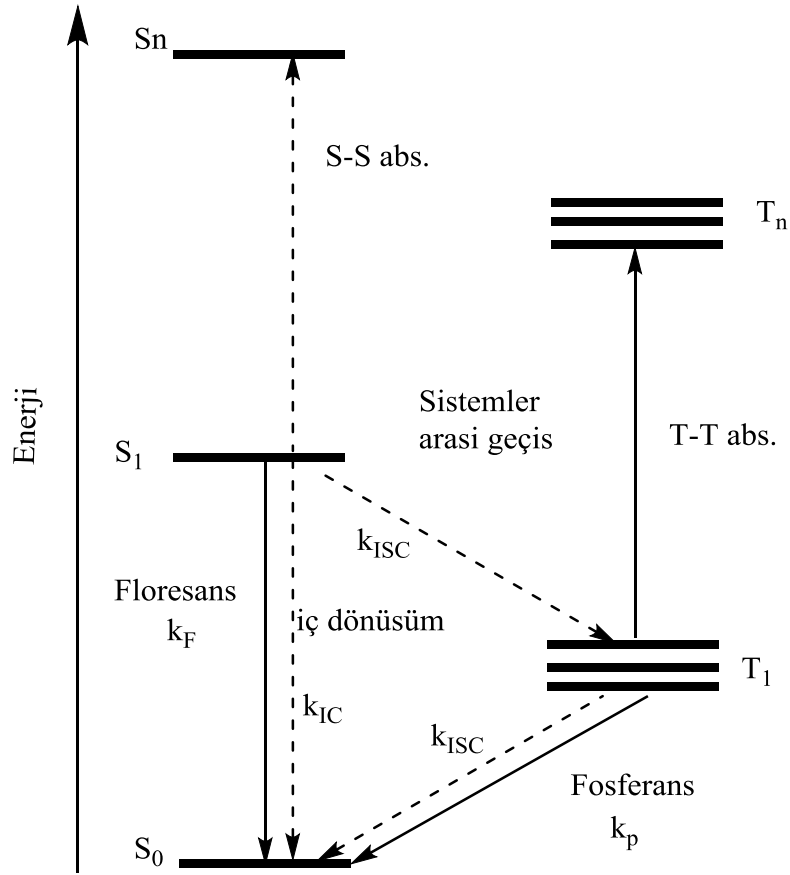
Ftalosiyeninlerin fotofiziksel özellikleri fotodinamik terapi, kırmızı veya kırmızı ötesi ışık absorplayıcı data saklama sistemleri, fotoiletkenler, yapay fotosentezler ve güneş pilleri için büyük öneme sahiptir.

Ftalosiyenin molekülünün UV veya görünür ışığı absorplaması ile elektronun HOMO'dan, LUMO'ya uyarılmasına neden olur. Uyarılmış elektronik hallerden biri elektron spinlerinin anti-paralel olduğu ve spin magnetik momentinin olmadığı uyarılmış singlet halkan, diğeri elektron spinlerinin paralel olduğu ve net spin magnetik momentin olduğu uyarılmış triplet haldir. Düşük enerjili uyarılmış haller, en düşük uyarılmış singlet (zıt yönlü spinli elektron S_1) ve triplet (paralel yönlü spinli (T_1) olarak adlandırılır. Uyarılmış hal enerjileri, kararlı elektronik absorpsiyon ve luminesans spektrumları ile tespit edilip hesaplanırlar. Uyarılmış hal enerji diyagramları ve sönümlene kinetik diyagramları Şekil 2.7'de gösterilmektedir [27].

Işınla uyarılma sonucu önemli fotofiziksel prosesler oluşmakta ve ışınlı yada ışınlımsız olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

1. İzinli veya singlet-singlet emisyonu, floresans olarak adlandırılır ($S_1 \rightarrow hv + S_0$), ışınlım hız sabiti k_F ile karakterize edilir.
2. Yasaklı veya triplet-singlet emisyonu, fosforesans olarak adlandırılır ($T_1 \rightarrow hv + S_0$), ışınlım hız sabiti k_p tarafından karakterize edilir.
3. Aynı spinli haller arasındaki izinli geçişler, ($S_1 \rightarrow S_0 + ısı$) ve ışınlımsız hız sabiti k_{IC} tarafından karakterize edilir.

4. Singlet veya triplet haller arasındaki yasaklı geçişler, ($S_1 \rightarrow T_1 + 1s1$) ışınlımsız hız sabiti k_{ISC} tarafından karakterize edilir.



Şekil 2. 7: Ftalosiyanın uyarılmış hal enerji ve sönümleme kinetik diyagramları [27].

Elektronik absorpsiyon için ışınlı hız sabiti, sönüm katsayısı ile orantılıdır. Işık salınlımsız geçişlerde hız sabiti, orbitaller arasındaki enerji ayrımının artması ile keskin bir şekilde azalır. Bu duruma enerji boşluğu kanunu denir. Işık salınlımsız spin orbital geçişleri (ISC) için spin-orbit çiftleşmesi (SOC) en büyük ihtimale sahip genel bir mekanizmadır. Bu mekanizma, orbitaller arasındaki elektron geçişleri sonucu oluşan spin magnetik momentinin ters dönme yeteneğine sahip magnetik dönme momentini ispatlar.

Ayrıca bu mekanizma elektronun orbital sıçramasını telafi edici spin-çevirme eşleşmesi ile toplam momentumun korunduğunu gösterir. Diğer bir deyişle, dönme momentumundaki değişiklik sonucu oluşan momentum değişimleri, orbital momentumlarının kendi içersindeki değişimler ile tam olarak dengelenebilirler. S_1 ve T_1 parametrelerinin içersinde olan bu dinamikler, uyarılmış-hal yaşam süresi (τ_S , τ_T ,

τ_T , τ_P), lüminesans etkinliği (Φ_F , Φ_P) ve triplet verimi (Φ_T) gibi ölçülebilir parametreler kullanılarak karakterize edilebilirler.

$$\tau_S = \tau_F = 1 / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.1)$$

$$\tau_T = \tau_P = 1 / (k_P + k_{ISC}) \quad (1.2)$$

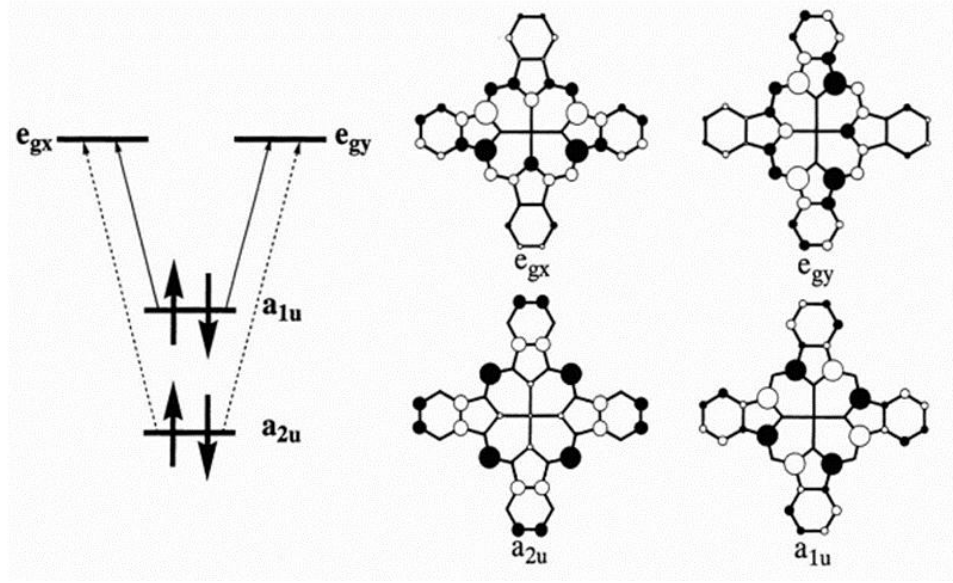
$$\Phi_F = k_F / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.3)$$

$$\Phi_T = k_{ISC} / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.4)$$

$$\Phi_P = \Phi_T \times k_P / (k_P + k_{ISC}) \quad (1.5)$$

Lüminesans verimliliği (Φ_F , Φ_P) temel- hal lüminesans ölçümü ile belirlenir (1.3-1.5). Uyarılmış-hal yaşam süreleri (τ_S , τ_F , τ_T , τ_P) zaman-çözümlü spektroskopi ile ölçülür. Bu ölçümde geniş bir salınımaya sahip ışık, ftalosiyaninin içersinden çok hızlı bir şekilde geçirilir ve elektronik spektranın ve lüminesans sinyallerinin zamana göre değişimi analiz edilir. S_1 durumundaki yaşam süresi $\tau_S (= \tau_F)$, S_1 halinden daha yüksek enerjili S_n haline absorpsiyon geçişinin veya S_1 halinden daha düşük enerjili S_0 haline floresans geçişinin zamana göre değişimi ölçülerek tespit edilebilir (1.1). Benzer yaklaşımla, T_1 durumundaki yaşam süresi $\tau_T (= \tau_P)$, T_1 halinden daha yüksek enerjili T_n haline T-T absorpsiyon geçişinin veya T_1 halinden daha düşük enerjili S_0 haline fosforesans geçişinin zamana göre değişimi ölçülerek hesaplanabilir (1.2) [27].

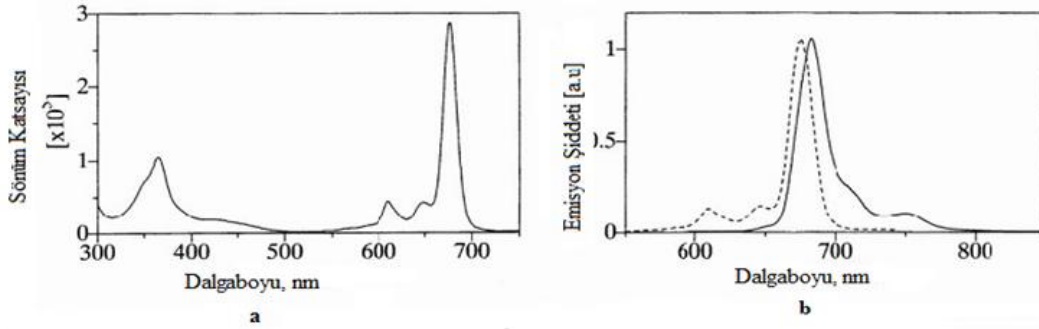
Eksenel pozisyonundan piridin bağlı ZnPc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumu Şekil 2. 9 (a)'da gösterilmektedir [28]. Buradaki şiddetli absorpsiyon pikleri Q ve B (Soret Band) bandları olarak adlandırılırlar ve S_1 ve S_2 hallerinden elektronik geçişler sonucu oluşurlar. Ftalosiyaninler için S_2 , S_1 ve T_1 halleri sırası ile yaklaşık 27000, 14500 ve 9000 cm^{-1} bölgesine konumlandırılmıştır. Porfirazin komplekslerinin tersine, MPC'lerin S_1 ve T_1 halleri tümüyle $^1(a_{1u}e_g)$ ve $^3(a_{1u}e_g)$ konfigürasyonlarından türetilebilirler. Burada a_{1u} ve e_g orbitalleri sırası ile ligand konumunda olan ftalosiyanin halkasının HOMO (π) ve LUMO (π^*) orbitallerini belirtmektedir (Şekil 2.8) [28]. D_{4h} simetrisine sahip MPC bileşikleri oluştuğu zaman, alkali metal atomu içeren ve metalsiz ftalosiyaninler hariç, LUMO orbitallerinin S_1 , S_2 ve T_1 halleride değişikliğe uğrarlar (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8: Ftalosiyenin molekül orbitalleri [27].

Çözünür grup içeren ZnPc'ye ait tipik floresans ve uyarılma spektrumları Şekil 2.9 (b)'de gösterilmektedir. Ftalosiyenin bileşiklerinde floresans emisyonu yaklaşık 700 nm civarında görülür. Ftalosiyenin stokes kayması (Q bandı absorpsiyonunun maksimum noktası ile emisyon bandının maksimum noktası arasındaki fark) küçüktür. Bunun sebebi normal ftalosiyenlerdeki atomik koordinasyonun tekrar ayarlanması sonucu meydana gelen foto-uyarılmanın küçük olmasıdır. Q bandında gözlenen geniş elektronik geçişler sonucu oluşan dipol moment, büyük k_F değerine ve şiddetli floresans olayına sebep olur. MPC'ler (M= Mg, AlCl, Zn, GaCl, Cd ve InCl) için k_F değeri ortalama olarak $7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [29] olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler k_F değerinin merkez atomu tarafından çok küçük bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Işımsız sönüm, ana mekanizmanın S_1 durumundan T_1 durumuna geçişin söz konusu olduğu ISC mekanizması üzerinden gerçekleşirken, S_0 durumuna geçilen IC (ışınımsız sönüm) mekanizması çok az gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durum, ISC (ışık salınımsız spin orbital geçişleri) geçişlerinin merkez atomları üzerindeki spin-orbit çiftleşmesi (SOC) tarafından yönlendirildiği şeklinde açıklanmış ve ftalosiyenlerin floresans özelliklerinin merkez atomuna bağlı olarak büyük miktarlarda değişebildiği tespit edilir. Herhangi bir grup içermeyen MPC'lerin metalleri değiştirilerek τ_F ve Φ_F değerlerinin değişimi incelenmiştir. Metal atomu, birinci ve ikinci sıra elementlerinden (H_2 , Mg, Al ve Si) biri olduğunda, τ_F değeri oldukça uzun (3,8-9,0 ns) ve Φ_F değeri ise oldukça yüksek (0,57–0,85) bulunmuştur [30-32]. Üçüncü sıra elementlerinin τ_F ve Φ_F değerleri ise

sırası ile 3,1-4,7 ns ve 0,3-0,37 gibi nispeten daha düşük değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Merkez atomunun, dördüncü sıra elementlerinden (Cd, In ve Sb) biri olması durumunda ise τ_F (0,37-0,6 ns) ve Φ_F (0,03-0,08) değerleri belirgin bir şekilde düşmüştür. Ftalosiyanın fosforesansları ise 1100 nm civarında gözlenmiştir. MPc (M= Mg, Zn ve Cd) için fosforesans etkinliği oldukça düşüktür. Bu durumun tam tersi olarak platinyum grubu elementler içeren ftalosiyanın fosforesans etkinlikleri son derece kuvvetlidir. Bu tip ftalosiyanın oda sıcaklığında bile fosforesans gösterebilirler [32].



Şekil 2. 9: ZnPc-(β -C₈O)₈.Py bileşiğine ait (a) absorpsiyon ve (b) floresans (—) ve uyarılma (....) spektrumları [28].

2.1.4 Ftalosiyanın sentezi

2.1.4.1 Metalsiz ftalosiyanın sentezi (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyanın sentezi metal kullanılmadan ftalosiyanın öncüllerinin siklotetramerizasyonun oluşturulmasıyla gerçekleştirilir. Bunun yanında metalsiz ftalosiyanın sentezinde lityum, sodyum, kurşun, civa, bizmut gibi metallerde kullanılabilir. Bu metaller kullanılarak metalsiz ftalosiyanın sentezlenebilmesi; metallerin çapının ftalosiyanın oyuk çapından çok daha büyük veya küçük olması esasına dayanır [33].

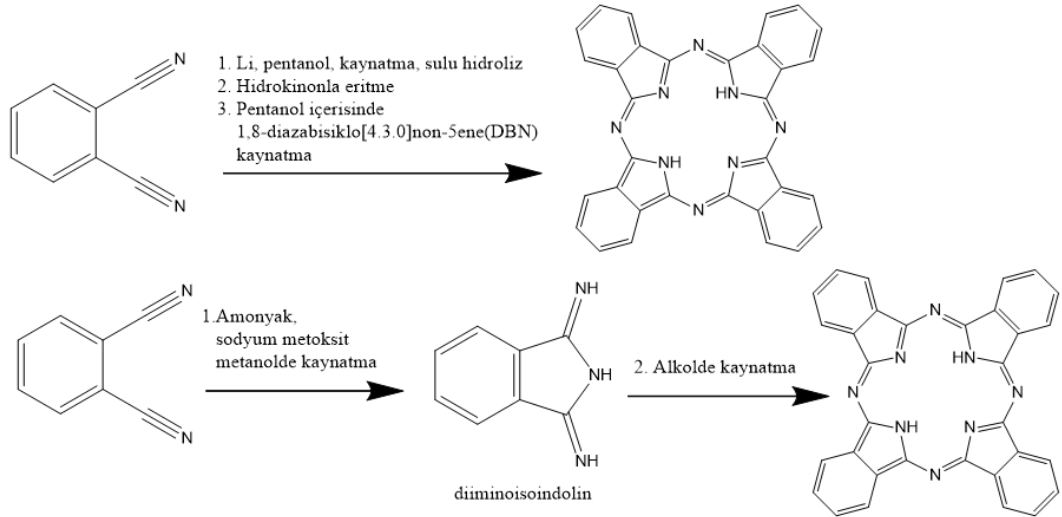
N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde NH₃, DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda metalsiz ftalosiyanın sentezlenebilir.

Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Sb²⁺ gibi merkez atomlu ftalosiyanın asit ile muamelesi sonucunda merkez iyonun halkadan çıkmasıyla metalsiz ftalosiyanın sentezlenebilir. Primer alkol (n veya pentan-1-ol) içinde lityum,

sodyum veya magnezyum alkoksit çözeltisinde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanin sentezlenir. Asit ile muamelesi sonucunda ise metalsiz ftalosiyanin türevine geçilir. Bu metoda Linstead metodu denilmektedir.

Metalsiz ftalosiyanin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise indirgeyici kullanılarak ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin oluşturulmasıdır. Bu yöntemde, ftalonitrilden siklotetramerizasyonla metalsiz ftalosiyanin eldesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir. Bu hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin eridiği sıcaklıkta ($>180\text{ }^{\circ}\text{C}$) sağlanabilir.

Diiminoizindolinden metalsiz ftalosiyanin elde edilmesi için öncelikle ftalonitrile amonyak katılarak 1,3-diiminoizindolinin elde edilmesi gerekir. Daha sonra 1,3-diiminoizindolinin tetramerizasyonu DMAE çözeltisinde kaynatılarak gerçekleştirilir [34].

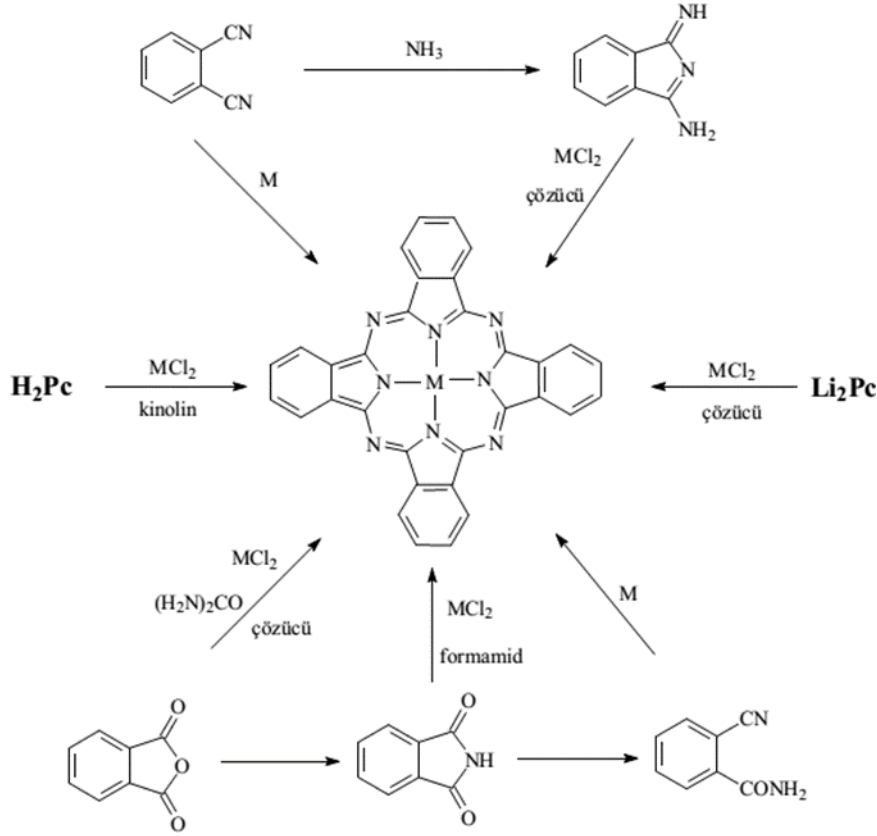


Şekil 2. 10: Metalsiz Pc sentez yöntemleri [34].

2.1.4.2 Metalli ftalosiyanin sentezi (MPc)

Ftalosiyaninler koordinasyon boşluklarına periyodik tablodaki hemen hemen bütün metalleri bağlayarak kompleks oluşturabilirler. Ftalosiyaninler; ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanin türevi elde edilir. Metalli ftalosiyaninler ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalimid ve türevlerinin metal veya metal tuzu varlığında DMF, DMSO, kinolin, hidrokinon gibi yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücüler içerisinde kimi zaman DBU gibi bir baz kaynağı da kullanılarak kaynatılmasıyla elde edilir. Alternatif olarak metalsiz

ftalosiyeninler metal veya metal tuzu varlığında 1-kloronaftalen, kinolin gibi aromatik çözücüler kullanılarak ısıtılarak metallendirilebilir veya lityum gibi (Li_2Pc) metal içeren ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden metalli ftalosiyeninler elde edilir (Şekil 2.11) [35].



Şekil 2. 11: Metalli ftalosiyeninlerin çeşitli başlangıç maddelerinden sentezleri [35].

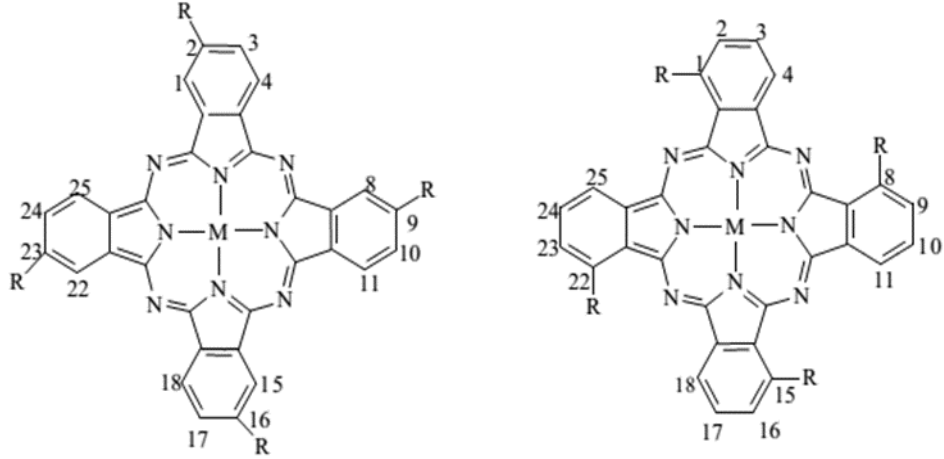
2.1.4.3 Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

-Tetra sübstitüe ftalosiyeninler

-Tetra sübstitüe ftalosiyeninler 2,(3)-tetra sübstitüe ftalosiyenin ve 1,(4)-tetra sübstitüe ftalosiyenin olmak üzere sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.13). Tetra sübstitüe ftalosiyeninler genel olarak dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler ve makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromagrafik olarak ayrılması, diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir 2,3-tetra sübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetra

sübstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak 3 -sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.12) [36-39].

Oktasübstitüe ftalosiyeninleri periferel ve nonperiferel sübstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür.



Şekil 2. 12: Periferel ve nonperiferel tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısı [39].

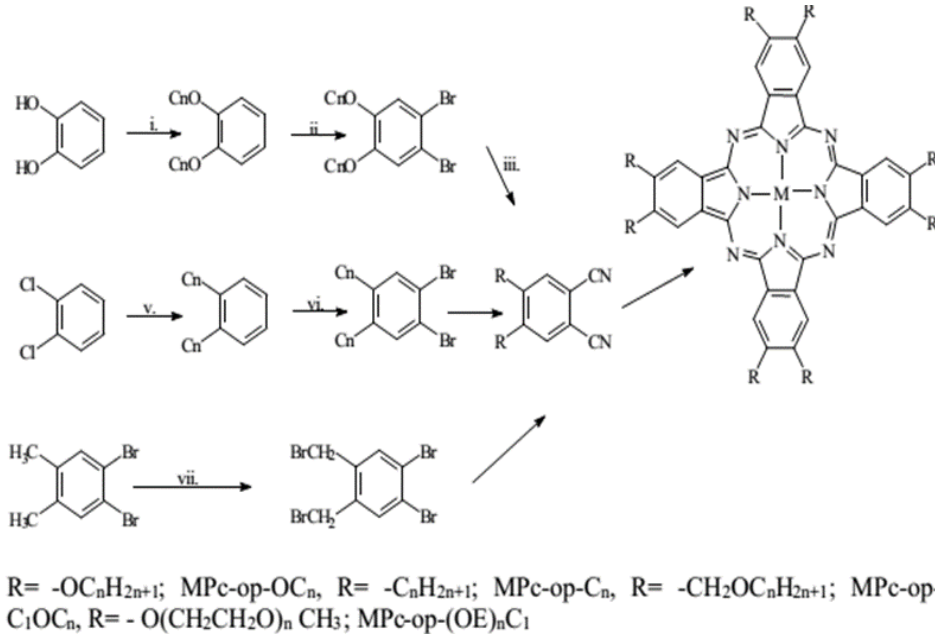
- Periferel okta-sübstitüe ftalosiyeninler

Periferel okta (op)-sübstitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Genellikle pentilden daha uzun (-C₅H₁₁) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir.

-Nonperiferel okta-sübstitüe ftalosiyeninler

Cook ve arkadaşları [40] sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-sübstitüe ftalosiyeninleri (MPconp-Cn) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.14).

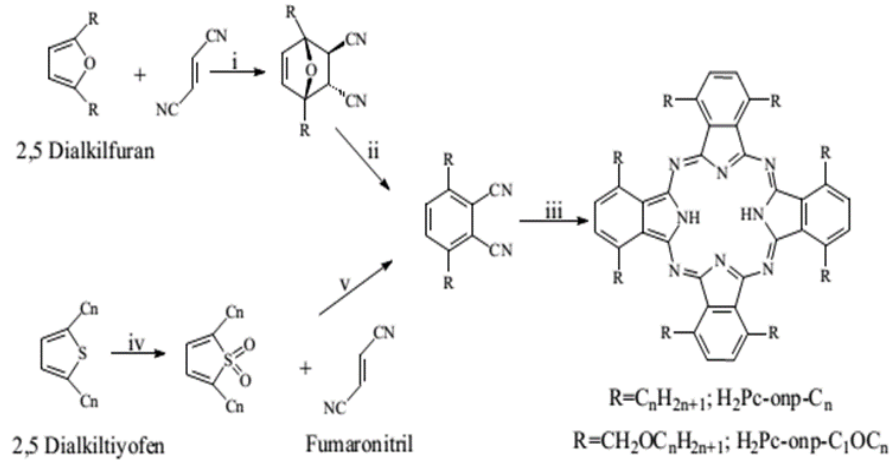
Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-Cn'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir [39].



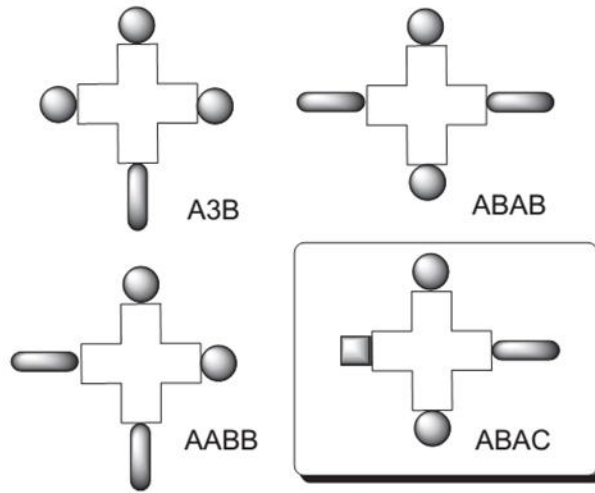
Şekil 2. 13: Periferel oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [39].

2.1.4.4 Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sentezi

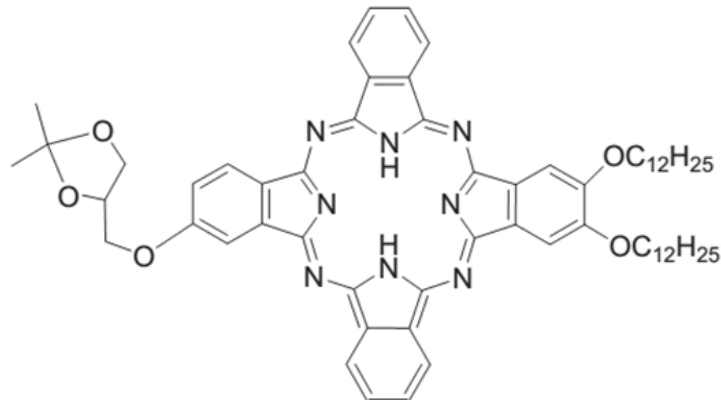
Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sentezi son zamanlarda bu tip ftalosiyaninlerin sergiledikleri kendilerine has fizikokimyasal özelliklerinin yanısıra ileri teknoloji malzemeler alanındaki olası kullanımları nedeniyle hız kazanmıştır. Simetrik olmayan ftalosiyaninler iki farklı isoindol alt ünitesinin (A ve B) kodenzasyonu ile elde edilirler. A_3B , $ABAB$ ve $AABB$ ve AB_3 olmak üzere dört farklı simetrik olmayan ftalosiyaninlerin yanında $AAAA$ ve $BBBB$ yapısında simetrik iki farklı ftalosiyanin olmak üzere altı farklı ftalosiyanin türevleri elde edilir. Bunlar yapısal olarak sınıflandırılırsa üç farklı yapıda (A_3B , $ABAB$ ve $AABB$) (Şekil 2.15) simetrik olmayan ftalosiyanin türevleri sentezlenir. Son yıllarda Ahsen ve grubu tarafından ilk defa $ABAC$ yapısında simetrik olmayan ftalosiyanin, üç farklı isoindol türevi kullanılarak % 9 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.16) [41].



Şekil 2. 14: Non-periferal oktasübstiüe ftalosiyaninlerin sentezi [39].



Şekil 2. 15: Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sınıflandırılması [41]. .



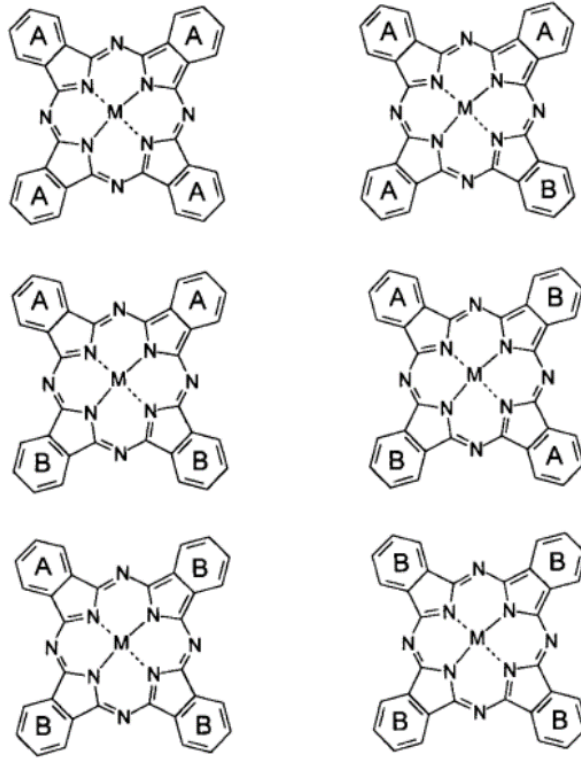
Şekil 2. 16: İlk ABAC yapısında asimetrik ftalosiyanin yapısı [41].

- A₃B tipi ftalosiyeninlerin sentezi

İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

A₃B tipi ftalosiyeninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel kondenzasyon yöntemidir.

Bu yöntemle 6 farklı üründen oluşan bir karışım elde edilmektedir (Şekil 2.17). Bu yöntemle genelde 3:1'den 9:1'e kadar değişik oranlarda A ve B isoindol üniteleri kullanılarak istenen A₃B bileşiğinin eldesi hedeflenmektedir. Bazı durumlarda süstitüentlerin farklı etkileri göz önünde bulundurularak 10:1 hatta daha yüksek oranlar (örneğin 40:1) uygulanmaktadır [42]. Benzer polaritede kimyasal yapıların oluştuğu durumlarda hedeflenen asimetrik ftalosiyenin ayrılması güçleşmektedir.

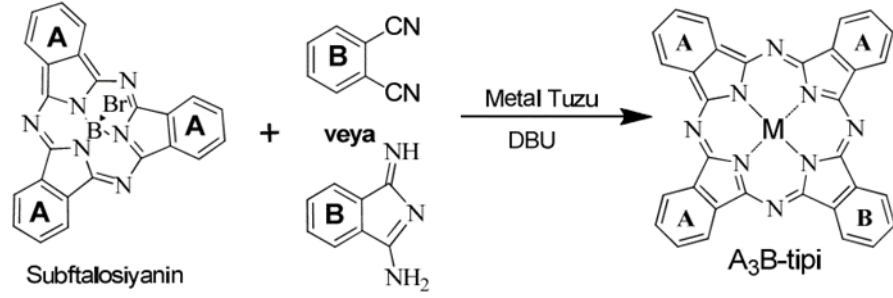


Şekil 2. 17: İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile oluşabilecek ftalosiyenler [42].

Subftalosiyenin açılması yöntemi

Subftalosiyenler, düzlemsel olmayan koni şekilli 14- π elektronuna sahip trigonal geometrilik aromatik bileşiklerdir. Subftalosiyenin en önemli uygulama alanı; süstitüe ftalonitril veya diiminoisoindolinlerin kullanıldığı halka genişlemesi yöntemiyle simetrik olmayan ftalosiyenin sentezidir (Şekil 2.18) [43]. Subftalosiyenlerin ftalonitril veya diiminoisoindolinlerle reaksiyonlarında ortamda

DBU gibi kuvvetli bazın ve metal tuzunun bulunması halka genişlemesi reaksiyonunun verimini arttırmaktadır. İstatistiksel kondenzasyona kıyasla subftalosiyenin yönteminin bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bu avantajlar; (a) daha yüksek verim (b) yüksek seçicilik (c) yüksek etkinlik (d) basit saflaştırma yöntemlerinin yeterli olmasıdır [44].

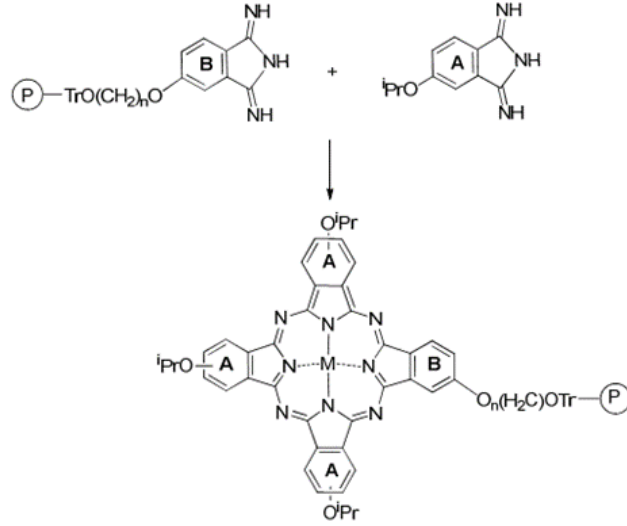


Şekil 2. 18: Subftalosiyenin yöntemiyle asimetrik ftalosiyenin sentezi [43].

Subftalosiyenin yönteminin başarısı; reaktantların çözünürlükleri ile reaktivitelerine ve deneysel koşullara bağlı olduğundan bu yöntem geniş bir uygulama alanına sahip değildir.

Polimerizasyon yaklaşımıyla sentezleri

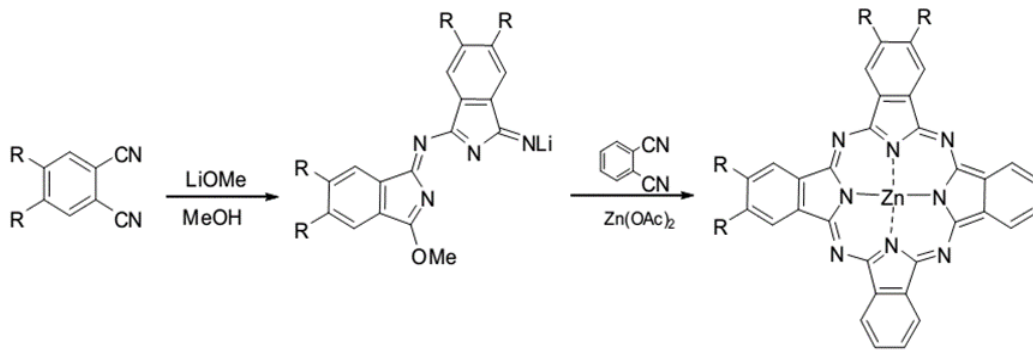
1982 yılında Leznoff ve çalışma arkadaşları A_3B tipi ftalosiyaninlerin seçimli sentezleri için polimerizasyon yaklaşımı (katı-faz sentez) yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemle öncelikle çözünmeyen polimer üzerine ftalonitril veya diiminoisoindolin bağlanır ve ardından bu başlangıç polimeri farklı bir süstitüe ftalonitril veya diiminoisoindolinin aşırısıyla muamele edilir. Son kademede A_3B -tipi ftalosiyaninin polimerden koparılaraq hedef ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.19) [45]. Bu yöntem yaygın olarak uygulanmamaktadır; sadece çok az sayıdaki çalışmada bu yöntem kullanılmıştır.



Şekil 2. 19: Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetrik ftalosiyanin sentezi [45].

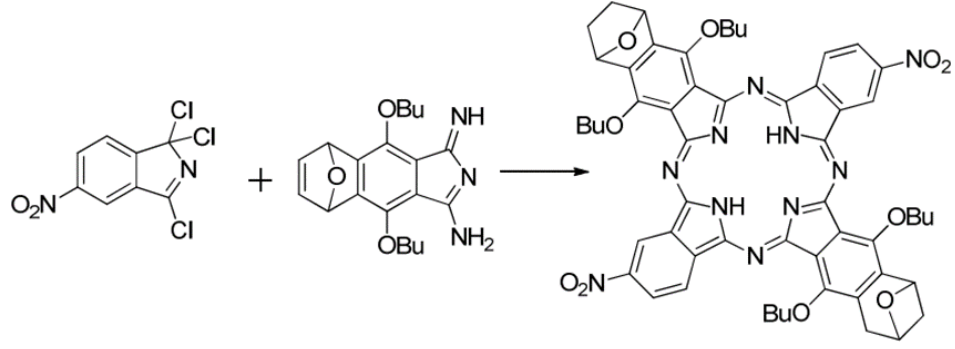
- A₂B₂-tipi ftalosiyaninlerin sentezi

A₂B₂ ftalosiyanin sınıfı bileşikler; benzo süstituentlerin dağılımına göre AABB (cis-A₂B₂) ve ABAB (trans-A₂B₂) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Benzer çözünürlük karakterleri ve kimyasal polaritelere sahip olmaları nedeniyle cis- ve trans- A₂B₂ türlerinin birbirinden ayrılabilmesi oldukça zordur. Bu nedenle sentezlerinde seçimli sentez yöntemleri uygulanmalıdır. Cis-A₂B₂ türü ftalosiyaninler reaktif arabileşikler (yarı ftalosiyanin) üzerinden sentezlenebilmektedir [46].



Şekil 2. 20: cis-A₂B₂ türü ftalosiyanin sentezi [46].

Trans-A₂B₂ türü ftalosiyaninler için direk yöntem olarak çapraz kondenzasyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntem diiminoisoindolin türevinin, 1,3,3-trikloroisoindolin veya başka bir sterik engelli iminoisoindolin ile baz ve indirgenme ajanı varlığındaki reaksiyonunu içerir (Şekil 2.21) [47].



Şekil 2. 21: A₂B₂ ftalosiyenin sentezi [47].

2.1.5 Ftalosiyeninlerin uygulama alanları

Braun ve Tcherniac tarafından 1907’de tesadüfen bir yan ürün olarak sentezlenmesinden beri ftalosiyeninler tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment ve boyar madde olarak uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Parlaklık, solmazlık, ısı, ışık gibi çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler.

Son yıllarda malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu çok yönlü makrosiklik bileşikler bugün birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara likit kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler ve organik yarı iletkenler, gaz sensörler, non lineer optik malzemeler, foto elektro kimyasal piller, fotovoltaiik piller, optik bilgi depolama ve son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı olan foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto algılayıcı olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir [48].

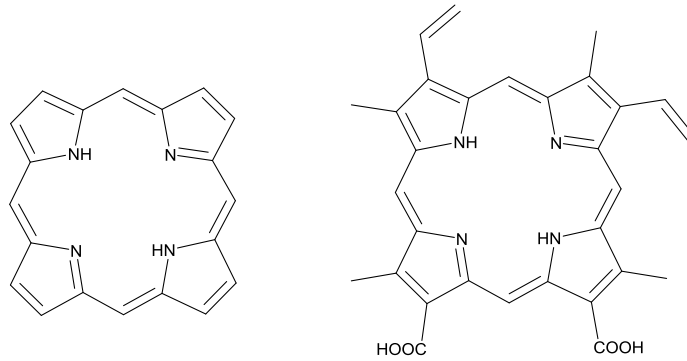
Çinko ftalosiyeninler (ZnPc) ve diğer birçok metalloftalosiyeninler, ışığa duyarlı ajanlar olarak hücresel ve hayvansal düzeyde fotodinamik terapide başarıyla kullanılmaktadırlar [49].

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyeninler, WORM (birkez yazılıp çok kez okunan disk) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır [50].

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (O₂,NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar. Genellikle floro-süstitüe ftalosiyeninler polar ve aprotik solventlerde yüksek çözünürlükleriyle bilinmektedirler ve kimyasal sensörler olarak kullanımı için iyi elektron donörüdürler [50].

2.2 Porfirinler

Porfirinler 18- π elektron sistemli düzlemsel makrohalkadan oluşan renkli moleküllerdir. Porfirin makrohalkası metin köprüleriyle birbirine bağlı dört adet pirol biriminden oluşmaktadır. İlk defa 1912 yılında Küster [51] tahmin edilen bu yapı uzun süre böyle bir büyük halkanın tahminen stabil olamayacağından kabul görmemiş, 1929 yılında Fisher ve Zeile tarafından protoporfirin demir kompleksinin total senteziyle yapı açıklanmıştır [52]. Porfirin makrohalkasının aromatik yapısı, onun kimyasal reaktivitesini, elektrofilik ve nükleofilik davranışlarını belirler. Elektrofilik ve nükleofilik yan grup reaksiyonları porfirin ve türevleri olarak bilinir. Nükleofilik tercihen mezo konumunda porfirin, florin ve porfodimetin formasyonu veya β -konumunda klorin formasyonunda olabilir [53].



Şekil 2. 22: Porfirin halkası ve protoporfirin IX yapısı [52].

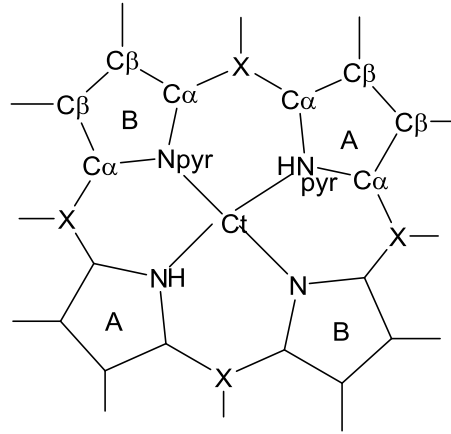
2.2.1 Porfirinler fiziksel ve kimyasal özellikleri

Porfirinler önemli kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptirler. Tetrapollerin makrohalka yapısı ve kimyasal reaktivitesi yapıya esneklik verir ve kimyasal, fiziksel ve optoelektronik parametrelerin uygun hale gelmesini sağlar. Sentetik metotlarla birleştirilmiş tetrapirrol halkanın kendine özgü optik özellikleri teorik ve spektroskopik alanda uygulanmakta ve bu alanda porfirinler hedef malzeme olmaktadır. Zengin bir fotokimya ile çeşitli organik malzemelerin konformasyonel dizaynı, moleküler simetri, metal kompleksi, moleküler dipol momentin yönelimi, π -sistemlerinin konjugasyonunun dereceleri ve uygun verici-alıcı yan gruplar aracılığıyla uyarılmış durum özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir. Son yıllarda birçok uygulamada ilgi odağı olan metaloporfirinler oldukça kararlı makrohalka π -sistemlerinden dolayı optoelektronik alanda, magnetik malzemelerde, fotoiletken malzemelerde, çizgisel olmayan optik malzemelerde ve fotodinamik terapide yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar genellikle, porfirinlerin optik spektrumunun

görünür ve yakın infrared bölgesindeki kararlı ve verimli ışık soğurabilmesiyle ilgilidir.

Porfirin ligandlarının tepkime merkezi (N_4H_2) dört azot ve iki imino hidrojen atomundan oluşur ve kompleks oluşumuna doğrudan katılır. Tepkime merkezinin yapısı, porfirin molekülünün geometrisini ve elektronik yapısını bir bütün olarak yansıtmakta olup metalloporfirin oluşumunun kinetik parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [54]. Elektronik yapısı N-H bağlarının durumunu, kararlılığını ve tepkime merkezinin solvasyonunu açıklar. Koordinasyon bölgesinin boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki sterik uyumluluk derecesini belirler.

Yaygın porfirin ligandlarının iskeleti, ana düzlemden C ve N atomlarının sapmaları 0,006 nm'yi geçmediğinden neredeyse tamamen düzlemsel sayılabilir [55]. İskeletin simetrisi çoğu durumda D_{2h} 'tır. Monoklinik H_2P [56] ve tetragonal H_2TPP için D_{4h} iskelet simetrisi bulunmuştur. Porfirin ligandlarının D_{2h} distorsiyonu, makrohalkayı oluşturan beş üyeli halkaların eşdeğer olmaması ile çok ilgilidir. Yer değiştirmiş iki adet pirol türü halka (A) içinde, $C_\alpha - C_\beta$ bağları yaklaşık 0,002 – 0,003 nm daha kısadır. $C_\beta - C_\beta$ bağları 0,002 nm daha uzundur ve azot atomunun oluşturduğu iç açı $2,5 - 4^\circ$ daha büyüktür (komşu pirolenin türü B halkasına göre) (Şekil 2.23). Aynı zamanda, C_α atomları ve iç azot atomları arasındaki bağ uzunlukları bu iki halka türünde çok az fark etmekte olup C_{mezo} atomuna sahip C_α atomunun bağlarından 0,002 – 0,003 nm daha kısadır. Simetrik alkil veya aril sübstitüsyonunun mezo veya beta konumlarında olmasının etkisi pek azdır; açı değerleri ve bağ uzunluk değişimleri 2° ve 0,002 nm'yi geçmez. Merkezi koordinasyon oyuğu (halka içindeki N_{pyr} N atomu ile makrohalka merkezi C_t arasındaki uzaklık olarak hesaplanır) boyutları 0,204 – 0,206 nm arasında hafif bir değişim gösterir. Bir heteroatoma sahip porfirinin konjuge π sistemindeki karbon atomunun bir heteroatomla doğrudan sübstitüsyonu, yani mezo konumlarında aza sübstitüsyonu, tepkime merkezinin geometrisinde oldukça büyük değişiklikler yaratacaktır ve durum gerçekten de böyledir [57].



Şekil 2. 23: Piyol ve piyolin yapısında halka yapıları [57].

Robertson [58] tarafından 1936 yılından yapılan tek X-ışını H_2Pc analizi, molekülün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir.

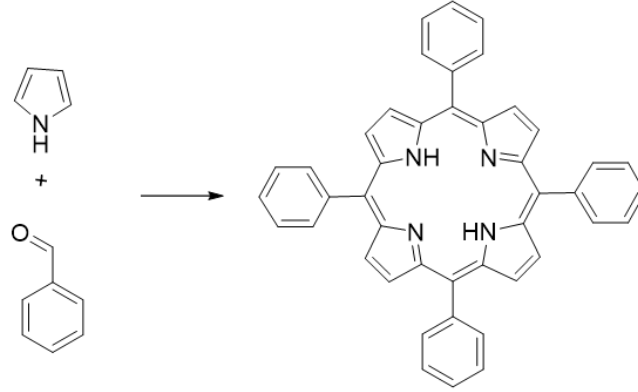
Porfirinlerden farklı olarak, iskeletin tetragonal simetrisinden bu D_{2h} bozulması, piyol halkalarının birbirine eşit olmaması ile değil, ancak komşu mezo-azot atomları ile oluşan açılarının farklılığı ile (115 ve 119°) açıklanmaktadır. H_2Pc 'de içindeki 16 üyeli makrohalkanın oluşturduğu bağlar porfirinlere göre daha kısadır. Köprüleyici atom olan mezo azot atomları tarafından oluşturulan bağlar da ciddi ölçüde kısalmıştır. Dolayısı ile iç makrohalkanın bağlarının değişmesi, porfirinlerde gözlenebilen bir olgu iken ($C_\alpha - N_{pyr}$ için yaklaşık $0,137$ nm ve $C_\alpha - C_{mezo}$ bağları için $0,139 - 0,140$ nm'dir) ftalosiyeninlerde zorlukla gözlenir ($C_\alpha - N_{pyr}$, $0,134$ nm; $C_\alpha - N_{mezo}$, $0,133 - 0,134$ nm). Köprü atomlarının katılımı ile oluşan açılarının değerleri de değişmektedir. Porfirinlerle karşılaştırıldığında, $C_\alpha - X_{mezo} - C_\alpha$ açısı 10° düşer ve $N_{pyr} - C_\alpha - X_{mezo}$ açısı 6° artar. Bağ uzunluk ve açılarındaki bu değişimler, porfirinlerle kıyaslandığı zaman merkezi koordinasyon oyuğunun $0,026$ nm küçülmesine (ciddi bir değerdir) yol açmaktadır. Hoskins ve grubu [59] tarafından bir nötron saçılma yöntemiyle elde edilen geometri verileri Robertson'un verilerinden [58] biraz daha farklılık göstermektedir. Ancak, porfirinlerden ftalosiyeninlere gidildiğinde tepkime merkezinin boyutlarındaki gözlenen değişim aynıdır. Bu değişimler şuna yorulabilir: aza süstitasyonu veya daha iyisi benzo süstitasyonunun etkisi [57].

2.2.2 Metallsiz porfirinlerin sentez yöntemleri

2.2.2.1 Adler-Longo yöntemi ile porfirin sentezi

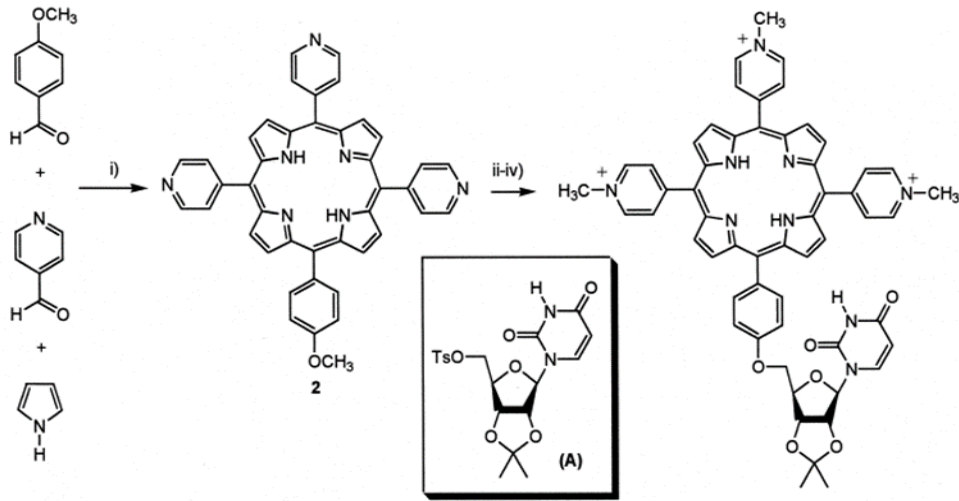
Tetrafenilporfirin sentezi ilk defa Rothemund tarafından benzaldehit ve piyol kapalı tüp içerisinde $150^\circ C$ 'de ısıtılarak yapılmıştır. Bu yöntemle verimin düşük

olmasının yanında bu koşullarda sadece birkaç aromatik aldehit porfirin vermiştir [60]. Bu yöntem 1967 yılında Adler ve Longo tarafından geliştirilmiştir [61]. Yeni yönteme göre benzaldehit ve pirol propiyonik asit içinde 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra havada okside edilir. Bu yöntemle daha fazla modifiye edilmiş benzaldehit ve pirol ile daha yüksek verimde ilgili porfirinler elde edilir. Bu yöntem halen yaygın olarak asidik şartlarda dayanıklı aldehitler kullanılara büyük ölçekli porfirin sentezinde kullanılmaktadır.



Şekil 2. 24: Tetrafenil porfirin (H₂TPP) sentezi [61].

Adler-Longo yöntemi ile simetrik olmayan porfirinler farklı süstitüent içeren aldehitler kullanılarak sentezlenmiştir. Asimetrik porfirin sentezinin dezantajı olarak altı farklı ürünün izole edilmesidir. Örneğin Czuchajowski [62] ve grubu tarafından 4-metoksi benzaldehit ve 4-piridinkarboksaldehit Adler-Longo yöntemine göre propiyonik asit içinde pirol ile kondenzasyonu sonucu üç meso pozisyonunda 3-metoksifenil ve dördüncü meso pozisyonunda ise 4-piridil içeren porfirin sentezlenmiştir. Silika ile kolon yapılaarak izole edilen ürün daha sonra metoksifenil grubu üzerinden nukletidler ile fonksiyolendirilmiştir (Şekil 2.25).

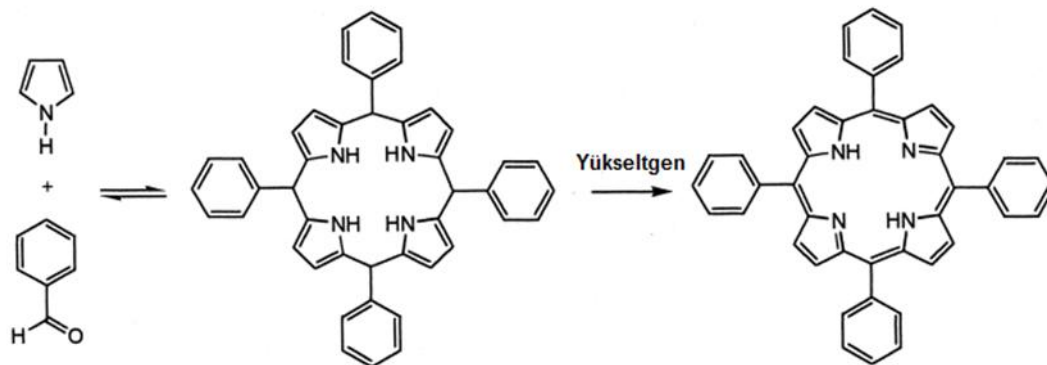


Şekil 2. 25: Simetrik olmayan porfirin sentezi (i) Propiyonik asid; (ii) Piridin hidroklorür, 220 °C, 2. 5 h; (iii) (A), Cs₂CO₃, NaH, DMF, 65 °C, 42-36h; (iv) CH₃I/CH₃NO₂ (4:3), 70 °C [62].

2.2.2.2 Lindsey yöntemi ile porfirin sentezi

Adler-Longo yönteminin en önemli problemlerinden biri klorin gibi yan ürünlerin olması ve istenilen porfirinin saflaştırılmasının zorluğudur . Diğer bir dezavantajı ise aside karşı duyarlı gruplar içeren aldehitlerin kullanılamamasıdır [63].

Daha sonra Lindsey ve grubu [63] tarafından geliştirilen yöntemle Adler-Longo yöntemindeki problemlerin üstesinden gelinmiştir. Lindsey yöntemi ile porfirin sentezi porfirinojen ara ürünün oluşumuna dayanmaktadır. Porfirinojen varlığı daha önce Dolphin [64] tarafından Adler-Longo yöntemi ile sentezlenen porfirin sentezi sırasında izole edilmiş ve ispatlanmıştır.



Şekil 2. 26: Porfirinojen yöntemi ile porfirin sentezi [63].

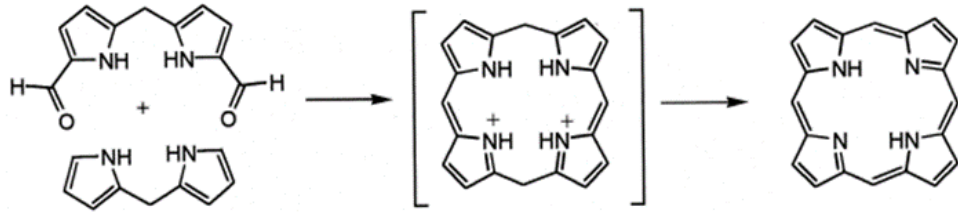
Lindsey yönteminin avantajları ise aside hassas aldehitlerden porfirin sentezinin yapılabilmesi, yüksek verimle % 40'lara kadar porfirin sentezi ve daha kolay

saflaştırma yapılabilmesidir. Dezantajı ise çok seyreltik oranlarda çalışılması olup bu yöntemin büyük ölçekli sentezlerde uygulanması zordur.

Lindsey yöntemi, pirol ve aldehitin asit katalizörlüğünde porfirinojen dengesinin oluşmasına dayanmaktadır. Uygun reaksiyon konsantrasyonun ayarlanması açık uçlu polipirolmetan oluşumundan porfirinojen dengesine kaymasında önemlidir. Porfirinojen dengesi tamamlandıktan sonra yükseltgen eklenerek geri dönüşümsüz porfirin elde edilir. Rol model olarak eşit derişimlerde pirol ve benzaldehiti trietilortoasetat ve bortriflorür katalizör varlığında oda sıcaklığında inert koşullarda 1 saat karıştırıldıktan sonra p-kloranil eklenerek geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu yöntemle Lindsey 30'un üzerinde % 40'lara verimle çeşitli aldehitlerden porfirin sentezlemiştir [60].

2.2.2.3 McDonald (2 + 2) yöntemi ile porfirin sentezi

McDonald yöntemi olarak da bilinen 2+2 yöntemi, iki dipirometanin kondenzasyonuna dayanmaktadır [65]. Bu yöntemle göre, biri alfa pozisyonunda formil olan iki dipirometanin kondenzasyonu sonucu porfirin sentezlenmiştir (Şekil 2.27).

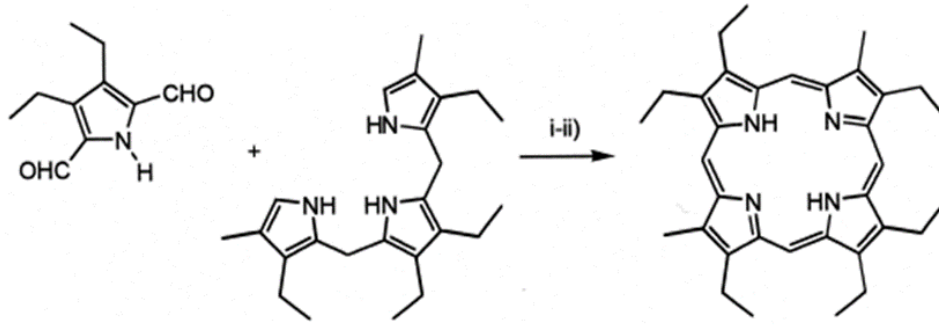


Şekil 2. 27: McDonald yöntemi ile porfirin sentezi [65].

2+2 yöntemine göre sentezlenen porfirinler, sübstitüentlere göre kabaca dört farklı gruba sınıflandırılabilir; bütün meso ve beta sübstitüe porfirinler, iki meso ve bütün beta sübstitüe porfirinler, iki meso sübstitüe ve dört meso sübstitüe porfirinler olarak ayrılırlar. 2+2 yöntemiyle porfirin sentezi ile ilgili son yıllarda bir çok makale yayınlanmıştır [61].

2.2.2.4 3+ 1 yöntemi ile porfirin sentezi

3+1 yöntemi ile porfirin sentezi ise tripiran ile diformilpirolun kondenzasyonuna dayanır. Bu yöntemle Lash ve grubu diformil pirol ve tripiran kullanarak % 60 verimle oktal alkil porfirin sentezlemiştir [66].



Şekil 2. 28: 3+1 Yöntemi ile porfirin sentezi [66].

2.2.3 Metalli porfirinlerin sentezi

Porfirinlerin büyük çoğunluğu metale ihtiyaç duyulmadan metalsiz olarak sentezlenirler. Daha sonra metalsiz porfirinlerin ve ilgili metal tuzlarının uygun çözücülerde kaynatılması ile metalli porfirinler elde edilir. Ancak bazı metaller aynı zamanda yükseltgen özelliği gösterdiğinden metal varlığında direkt metalli porfirin sentezi gerçekleştirilebilir. Örneğin Llama geçiş metallerinden vanadyum(V), titanyum(IV), ve manganez(III) tuzlarını kullanarak % 68'lere varan verimle çeşitli porfirinler sentezlemiştir [67].

2.2.4 Porfirinlerin spektral özellikleri

2.2.4.1 FTIR spektroskopisi

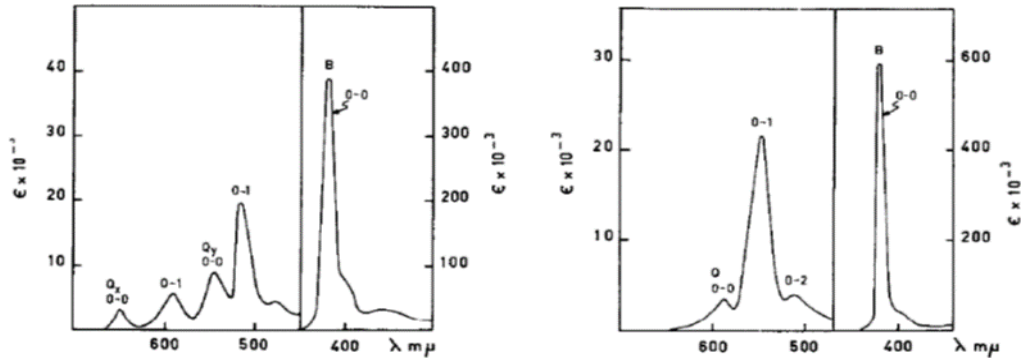
Porfirinlerin FTIR spektroskopisi hakkında Adler ve grubu tarafından bir grup metalli ile metalsiz porfirinlerin spektrumları karşılaştırarak bilgi elde edilmiştir [68]. FTIR spektroskopisi ile porfirinlerde birkaç gruba ait titreşimleri incelemek mümkündür. İki grup porfirinlerin FTIR spektrumları incelenmiş. Birinci grup porfirin halkasının meso karbonlarındaki protonların, metil veya elektron verici gruplar ile beta karbonlar üzerindeki grupların titreşimlerini içermektedir. İkinci grup olarak ise meso karbonlar üzerindeki proton içeren sübstituentler içeren porfirinler ve pirol halkasının beta karbonları üzerindeki protonların titreşimlerini içermektedir.

Buna göre tetrafenilporfirin (TPP) türevlerinin FTIR spektrumlarında $772-805\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen kuvvetli bant pirol halkasındaki beta karbonları üzerindeki protonların düzlem dışı bükülme titreşimlerinden olduğu kabul edilir. Bu bant etiyoporfirinde görülmemiştir. $835-840\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen meso-CH gruplarının düzlemdışı bükülme titreşimlerinden varsıyılmaktadır. Bu bölgedeki pik meso-sübstitüe porfirinlerin hiç birinde görülmemiştir. Düzlem içindeki CH bantlarını belirlemek oldukça zordur

fakat 1060 cm^{-1} civarında olabilir. Yine düzlem içi NH bükülme titreşim bantları $960\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ 'de, $690\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ 'de ise düzlemdışı NH titreşim bantları görülmektedir. Simetrik türevlerinde görülen $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ 'de çok şiddetli bir titreşim bandı porfirin iskeletinin halka titreşiminden kaynaklanır. $1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ ve $1350\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de ayrıca aromatik titreşimlere ait bantlar görülmektedir [68].

2.2.4.2 UV-vis spektroskopisi

Metalsiz porfirinlerin absorpsiyon spektrumları Gouterman tarafından iki HOMO ve iki LUMO orbitaller arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri 18 üyeli aromatik makrohalkalar baz alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar B ve Q bantlarının varlığını göstermektedir. Metalsiz porfirinler karakteristik bir tane S-Soret absorpsiyon bandı ve birkaç tane Q absorpsiyon bandları vermektedir. Soret bantları $300\text{-}400\text{ nm}$ arasında kuvvetli pik verirken, Q bantları $400\text{-}700\text{ nm}$ arasında zayıf pikler vermektedirler. Soret bandı $S_0 \rightarrow S_2$ geçişini, Q bantları $S_0 \rightarrow S_1$ geçişini temsil eder [69].

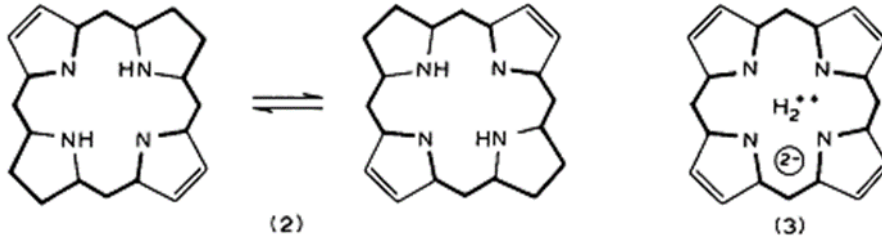


Şekil 2. 29: TPP ve ZnTPP'ye ait UV-vis. absorpsiyon spektrumları [69].

2.2.4.3 NMR spektroskopisi

Porfirin makro halkası biçimsel olarak, periferik iki izole çift bağ köprüsü içeren diaza-18-anulen veya dört izole çift bağ köprüsü içeren diaza-16-anulen dianyon yapısında olduğu kabul edilir.

Porfirinler ile diaza-16-anulen dianyonların elektronik geçişleri ve magnetik rezonans spektrumları arasında benzerlik çok belirgindir. Elektron geçişleri oldukça benzer olmasına rağmen porifirinler $18\text{-}\pi$ heteroanulenlerin özel bir yapısı olduğu kabul edilebilir.



Şekil 2. 30: Porphirinlerin diaza-16-annulen dianyonunun yapısı [70].

Porphirinlerin özellikle metalli porfirinlerin ^1H NMR spektrumları çözücü, derişim ve sıcaklığa bağımlıdır. Bunun nedeni porfirinlerin agregasyon oluşturma eğiliminde olmalarıdır ve porfirinlerin magnetik anizotropi ile kombinasyonun sonucu ^1H NMR spektrumlarını oluşturur. Metalsiz porfirinlerde π - π agregasyonu zayıftır ve metalli porfirinlerde ise agregasyon daha kuvvetli ve belirgindir. Hem π - π agregasyonu hem de kordinasyondan kaynaklanan agregasyon genellikle trifluoroasetikasit (TFA) içinde spektrum alınarak ortadan kaldırılabilir. TFA içinde spektrum alabilmek içinse porfirinlerin TFA içinde çözünmesinin yanında stabil olması da gereklidir.

Metalli porfirinlerde metal iyonlarla donör-akseptör ilişkisinden kaynaklanan agregasyonu önlemek için çok az miktarda baz eklenir ki metalin bu bazlarla kordinasyonu sağlanarak agregasyon engellenir.

^{13}C NMR spektrumlarında agregasyon ve yapının aromatikliği daha az etkilidir. ^{13}C NMR spektrumunu alırken çözünürlük ve yeterli konsantrasyon önemli rol alır.

Porfinin, porfirinlerin analogu ve ana maddesi, ^1H NMR spektrumunda zayıf alanda görülen iki pik metin ve β -protonlara aittir. Kuvvetli alanda ise NH protonlarına ait pik gözlemlenir.

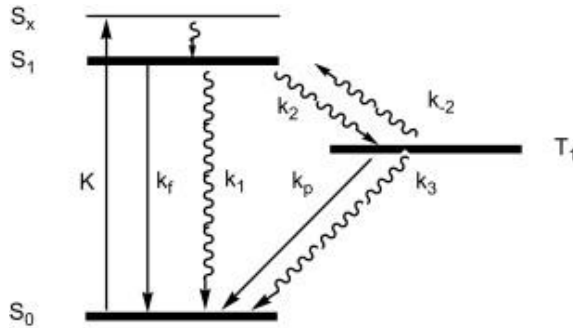
Oktaetilporfirin (H_2OEP) model bileşik olarak kullanılır bunun nedeni ise yüksek simetride olmasıdır. Hızlı N-H rezonansından dolayı (four-fold) D_{4h} simetrisine sahip ve iki proton içinde bir pik verir.

Diğer bir model porfirinse meso-tetrafenilporfirindir (H_2TPP). ^1H NMR spektrumunda porfirin halkasına ait iki pik görülür; birisi β -protonlara diğeri de NH protonlarına aittir. Fenil grubuna ait protonlar ise üç sinyal yerine iki sinyal vermektedir. Bunun sebebi olarak meso konumlarındaki fenil gruplarının düzlem dışında kaldığı ve serbestçe hareket edemediğinden para ve meta pozisyonlarındaki protonların aynı yerde pik verdiği tahmin ediliyor.

Metalli porfirinlerde NH protonlarının kaybolması metalsiz porfirinlerin metallendiğinin en önemli kanıtıdır. Metalli porfirinlerde yine süstitüentlerin bağlı olduğu yere göre porfirin halkasına ait metin protonları ve β -protonları görülmektedir [70].

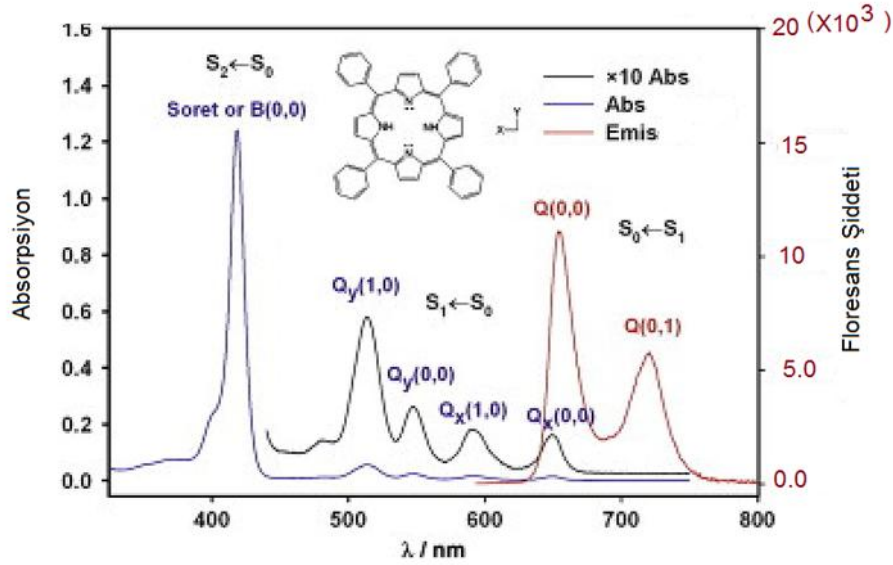
2.2.5 Porfirinlerin fotofiziksel özellikleri

Singlet temel haldeki birçok porfirinlerin ışık yayınlanmasını tanımlayan enerji diyagramı Şekil 2.31’de gösterilmektedir. Uyarılma sonucu temel halden (S_0)’dan herhangi hale uyarılan singlet S_x , en düşük uyarılmış singlet hale S_1 ’e çok hızlı ışımasız geçişe neden olur. Molekül, S_1 ’den k_F hızında floresans ışıması ($S_1 \rightarrow S_0$) yapabilir, k_1 hızında ışımasız ($S_1 \rightarrow S_0$) sönebilir veya k_2 hızında en düşük triplet hale ($S_1 \rightarrow T_1$) dönebilir. S_1 hali 10^{-12} ve 10^{-7} saniye arasında sönebilir, bundan sonra sistem halen uyarılırsa, en düşük triplet halinde T_1 kalır. Molekül fosforesans ışımasını, $T_1 \rightarrow S_0$, k_P hızında T_1 ’den yapabilir, k_3 hızında ışımasız $T_1 \rightarrow S_0$ sönmünebilir, veya ilk uyarılmış singlet hale $T_1 \rightarrow S_1$ k_2 hızında tekrar dönebilir. Böylece, sadece bekleme (relaxation) prosesi k_F hızıyla S_1 ’den S_0 ’a floresans ışıması yapabilir.



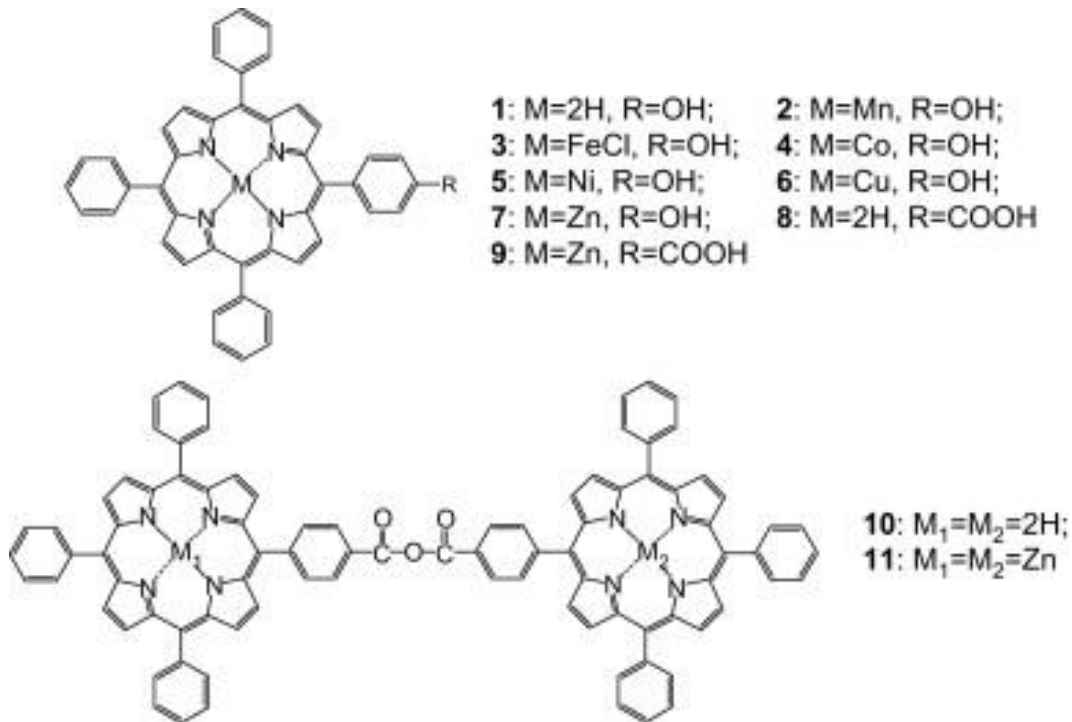
Şekil 2. 31: Singlet ve triplet sönmüleme prosesi [71].

Gözlemlenebilir emisyon spektrumu floresans ve fosforesans kuantum verimleri ile yaşama ömürlerinden oluşmaktadır. Bir porfirinin floresans özellikte kabul edilebilmesi için kuantum veriminin $0.2 > \Phi > 10^{-3}$ arasında olmalıdır. Floresans kuantum verimi merkezi atomlar ve süstitüentlere göre değişmektedir. Bütün floresans spektrumları absorpsiyon piklerinin ayna görüntüsüne karşılık ($Q(0,0)$ ve $Q(1,0)$) iki pikten oluşmaktadır ($Q(0,0)$ ve $Q(0,1)$) (Şekil 2.32) [71]. Fosforesans spektrumunda ise tek bir absorpsiyon pikine karşılık $T(0,0)$ iki keskin $T(0,0)$ ve $T(0,1)$ fosforesans piki görülür.



Şekil 2. 32: TPP ait absorpsiyon ve floresans spektrumları [71].

Wang ve grubu [72] tarafından yapılan çalışmaya göre bazı metalli porfirinler ile metallsiz porifrinlerin floresans kuantum verimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.33). Porfirinlere ait emisyon dalgalıyları ve kuantum verimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yalnızca metallsiz porfirin ile çinko porfirinlerin floresans özellik gösterdikleri görülmüştür.



Şekil 2. 33: Bazı floresant porfirinlerin yapısı [72].

Çizelge 1: Bazı porfirinlerin absorpsiyon bantları ile floresans dalga boyları ve kuantum verimleri [72].

Porfirinler	Absorpsiyon ($\lambda_{\max}/\text{nm}$)		Floresans ($\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$)	Φ_F
	Soret bant	Q bant		
1	420	515, 550, 590, 650	653, 719	0. 207
2	480	585, 620		
3	420	514		
4	415	545		
5	415	530		
6	415	540		
7	425	555	604, 654	0. 176
8	420	515, 550, 590, 650	653, 717	0. 050
9	425	555, 590	603, 653	0. 154
10	420	515, 550, 590, 650	653, 717	0. 200
11	425	555, 590	607, 653	0. 183

Zn porfirinlerin emisyon pikleri ~600 ve 650 nm'de gözlemlenir, metallsiz porfirinlerle karşılaştırıldıklarında yaklaşık 50 nm kadar maviye kaydıkları görülmüştür. Aynı zamanda floresans piklerinin şiddeti metalli porfirinlerde daha zayıf görülmektedir. Bunun nedeni metal iyonlarının olduğu düşünülmektedir. Metalli porfirinlerde metallsiz porfirinlere göre kuantum verimlerinde de azalma gözlenmektedir [72].

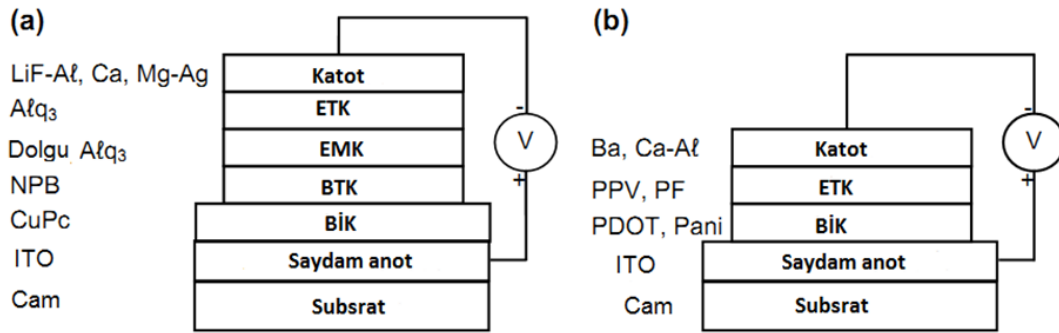
2.2.6 Porfirinlerin kullanım alanları

Porfirinler biyolojik olarak oksijenin taşınması, elektron taşınması ve ışık enerjisinin diğer enerjilere dönüştürülmesi gibi birçok biyolojik olaylardan sorumludur. Sentetik porfirinler elektron donör-akseptör sistemlerde doğal olarak bulunan klorofille benzerliğinden dolayı tercih edilmektedirler ve birçok biyolog ve biyokimyacının ilgisini çekmektedir.

Son yıllarda birçok uygulamada ilgi odağı olan metaloporfirinler oldukça kararlı makrohalka π -sistemlerinden dolayı optoelektronik alanda, magnetik malzemelerde, fotoiletken malzemelerde, çizgisel olmayan optik malzemelerde ve fotodinamik terapide yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar genellikle, porfirinlerin optik spektrumunun görünür ve yakın infrared bölgesindeki kararlı ve verimli ışık soğurabilmesiyle ilgilidir [73].

2.3 Işık Yayan Organik Diyotlar (OLED)

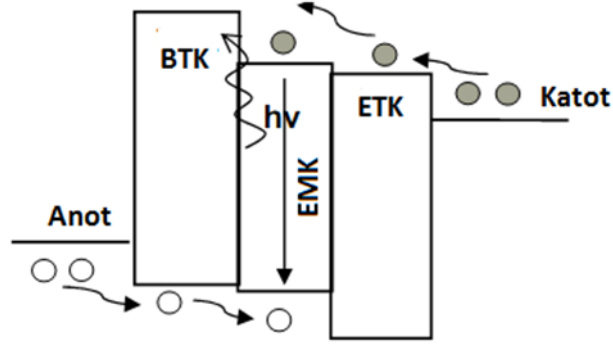
OLED insan saçından 200 kez daha incelikte 100 ile 500 nm kalınlıkta değişen ışık yayan yarı iletkenidir. Yarı iletken gibi işleyebilmesi için ışık yayan organik maddenin, konjuge π bağları olmalıdır. Tipik olarak ışık yayan organik diyotlar (OLED), şeffaf bir yüzey üzerine, anot ve katot arasına bir veya bir kaç katmandan oluşan, herbirinin kalınlığı yaklaşık 50-80 nm olan organik veya polimerik bir malzemenin sandviç gibi dizilmesi ile elde edilir. Şekil 2.34’de temel olarak OLED’lerin temel bileşenlerini gösteren şema görülmektedir [74].



Şekil 2. 34: Bazı OLED cihazının şematik görünümü a) SMOLED, b) PLED (BİK: Boşluk enjeksiyon katmanı) [74].

OLED’ler Şekil 2. 34’de görüldüğü gibi aşağıdaki temel bileşenlerden oluşur. Anot, şeffaf cam üzerine iletken tabaka olarak indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış şeffaf bir tabaka olarak kullanılır. Aktif ışık yayıcı katman (EMK) olarak bir veya birden fazla polimer içeren veya moleküler film tabakasından oluşur. Kalınlığı 1 μ m altındadır. Eğer tek katman aktif tabaka kullanılacaksa, elektron ve boşluğu aynı anda taşıyabilmeli, verimli bir şekilde taşıyıcıların yeniden bir araya gelmesi (rekombinasyon) ile ışık yayabilmelidir. Bu özelliklerin tek bir maddede toplanabilmesi zordur. Bu yüzden polimerik ve moleküler malzemelerin öncelikle boşluk (karbokasyon) taşıyıcı (BTK) veya elektron (karboanyon) taşıyıcı (ETK) olarak adapte edilerek birlikte kullanılması uygundur. Genellikle bir boyar maddenin ET veya BT maddelerine eklenmesiyle veya ET veya BT malzemelerinin kendilerinin fonksiyonlandırılması ile ışık yayılması iyileştirilebilir. Katman eklenmesi ile taşıyıcı enjeksiyonu artırılabilir. Bazı durumlarda özellikle moleküler organik cihazlarda, bir katmanları taşıyıcılara tuzaklar optimize edilerek ışık yayıcı yeniden birleşmeler (rekombinasyon) artırılabilir. Son olarak metalik tabakanın

kaplanması (katot) ile cihaz tamamlanır. Katot ETK' a elektron enjeksiyonunu sağlar (Şekil 2.35) [75].



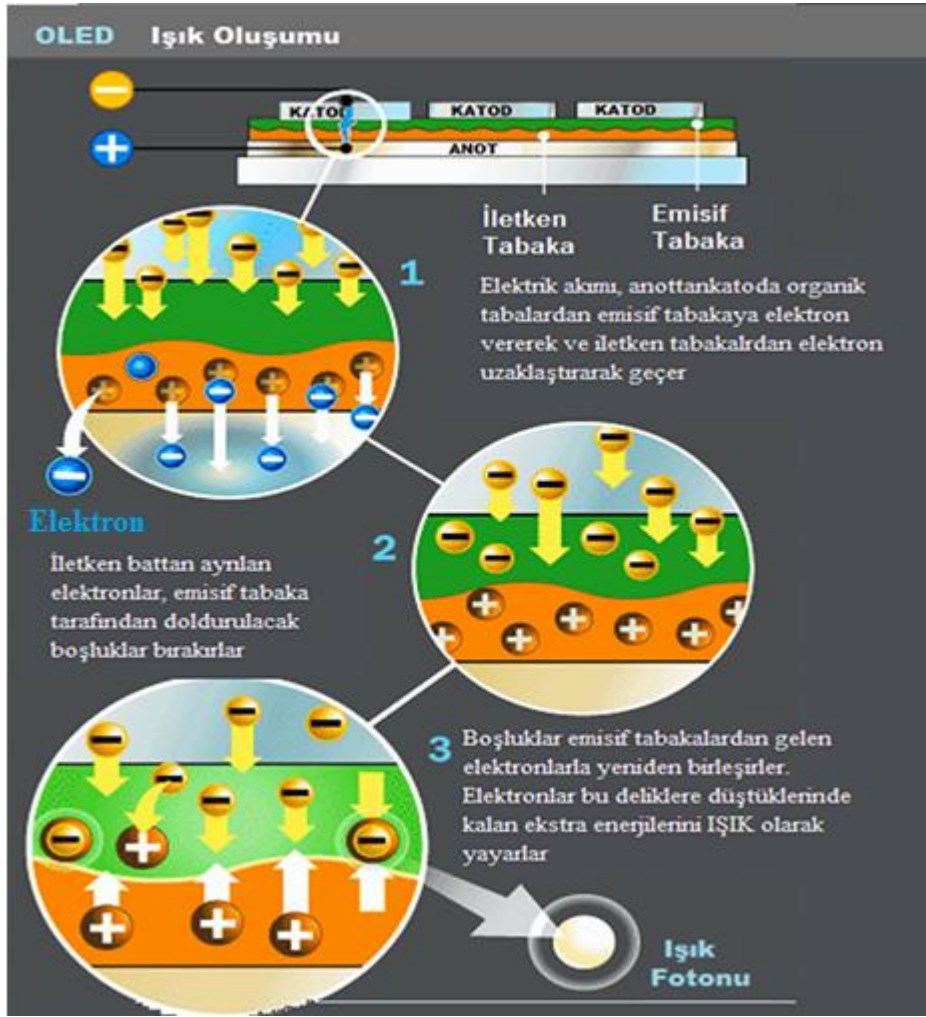
Şekil 2. 35: OLED'lerin temel enerji bandı diyagramı [75].

2.3.1 OLED'lerde ışık yayma prosesi

OLED'ler karbokasyon (boşluk) ve karboanyonların (elektron) birleşmesi ile ışımalı yada ışımasız emisyon yapan karmaşık bir prosestir. Işımalı emisyon olması için boşluk ve elektron kombinasyonlarının uygun olması gerekir. Eğer elektron ve boşluk oranları eşit olmazsa cihazdan net bir yük geçişine neden olur ki bu da istenmeyen durumdur. Işık yayma prosesinde bir çok istenmeyen veya istenen olaylar gerçekleşse de organik katmanların optimizasyonu ile istenilen ışık yayıcı proses elde edilmektedir [76].

Işık yayma prosesi basitçe aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır (Şekil 3.36) [77].

1. Bir pil veya güç kaynağı tarafından OLED cihazına voltaj uygulanır.
2. Anot ile katot arasında organik katmanlar sayesinde iletilen bir elektrik akımı oluşur. Elektrik akımı elektron akışı demektir.
3. Katot elektronları ışık yayıcı katmana (ETK) verir.
4. Anot elektronları iletken organik katmandan (BTK) uzaklaştırır. Bu da iletken organik tabakaya eşit miktarda boşluk oluşturur.
5. Işık yayıcı ve iletken katman sınırında, elektronlar boşluklarla karşılaşır. Bir elektron (yüksek enerjili) boşluk (düşük enerjili) bulduğu zaman, elektron boşluğu doldurur. Düşük enerjili orbitale geçen elektron enerjisini foton yayarak verir. Ve böylece ışık yayılması gerçekleşmiş olur.



Şekil 2. 36: OLED’lerde ışık yayma prosesi [77].

Yayılan ışığın rengi ETK’deki organik molekülün yapısına bağlıdır. Yoğunluğu ve parlaklığı ise uygulanan elektrik akımının miktarına bağlıdır. Daha fazla akım daha parlak renk elde etmektir fakat daha az akım ile daha parlak ve yoğun renk elde etmek amaçlanmaktadır.

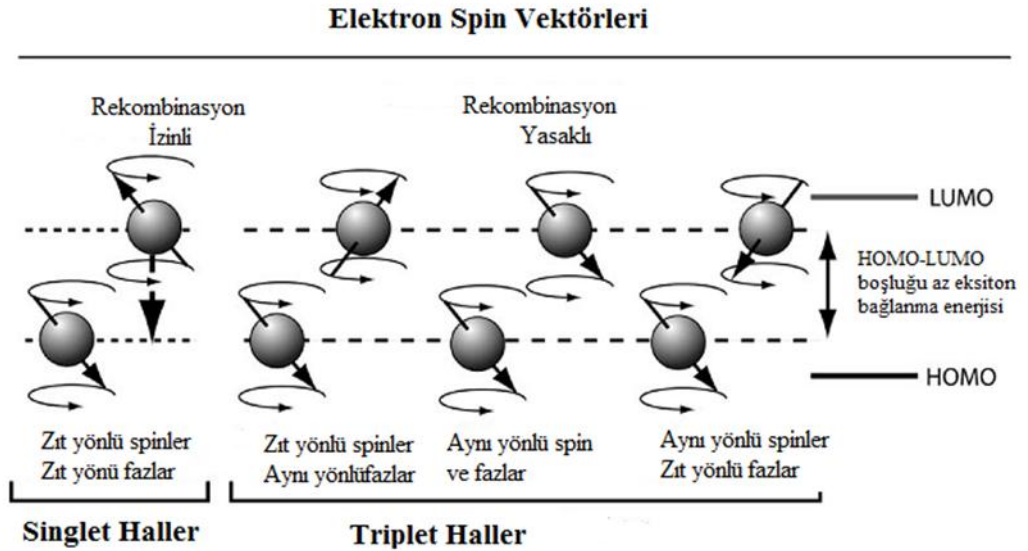
2.3.2 OLED’lerde verimliliği etkileyen faktörler

OLED cihazlarının verimi cihazdan cihaza değişir. Verimliliği etkileyen faktörleri Patel ve grubu [76] detaylı bir şekilde incelemiştir. Bunlardan verimliliği sınırlayan dört tane ana faktör vardır.

Birincisi karbokasyon (boşluk) ile karboanyon (elektron) arasındaki dengesizliktir. Bu da bir elektrottan diğerine net bir yük akışına neden olur. Bu taşınan yük ışık yaymak için yeterli değildir. Bu iki elektrodun elektriksel özelliklerinin farklı olmasından ve bu taşıyıcılar için uygun bir bariyer olmamasından kaynaklanır.

İkincisi malzemede engellenmiş eksitonların elektronik hal dağılımlarında rekombinasyon verimliliğini etkiler. Bir molekülün uyarılmış konfigürasyonunun LUMO'sunda uyarılmış elektron ile HOMO'sunda boşluk bulunur. Boşluk elektron olmadığında normalde iki tane elektron tutar. Yüksek enerjili elektron ile yarı dolu HOMO enerjisi uymalığı buraya inebilmeli. Bu yüksek enerjili elektronun düşük enerjili orbitale inebilmesi için (relaksasyon) düşük enerjili seviyedeki elektron ile zıt spine sahip olmalı ve iki elektronun spinleri zıt fazlarda olmalı. Elektronların ve fazların uyumu için dört tane olasılık vardır. (Şekil 2.37). Fakat bunlardan sadece biri izinli rekombinasyonuna izin verir. Rekombinasyon bir singlet için izin verilirken üç triplet için yasaktır. Karbokasyon (boşluk ve karboanyon (elektron) çiftinin singlet ve triplet durumlarıdaki popülasyonu rekombinasyonu kontrol eder. Bazı organik malzemelerde, elektron korralasyon etkileri triplet durumu singlete oranla stabilize eder ve bu da ışık yayıcı rekombinasyonun verimliliğini azaltacak şekilde etkiler.

Bu problemin çözümü ise nadir toprak metalleri gibi yüksek kütleli metallerin organik maddelere eklenmesi ile olabilir. Bu elementler triplet durumdaki elektron spinini ve fazını hızla döndürerek eksitonların singlet hale transfer olmalarını sağlayarak rekombinasyonu böylelikle ışık yayıcı birleşmelerinin verimliliğini artırır.



Şekil 2. 37: Elektron spin ve faz örtüşme olasılıklarının şematik gösterimi [75].

Üçüncüsü singlet durumdaki ışık yayıcı rekombinasyonların ışık yayıcı olmayanlara göre bozunması lüminesans verimliliğini etkiler. Yayıcı rekombinasyonları en fazla negatif yönde etkileyen faktör safsızlıkların organik madde içine karışmasıdır bu da genellikle elektrotlardan gelir. Eksitonların elektrotlarla birleşmesi de verimliliği

azaltır. Organik katmanın kalınlılığını arttırmak ve kontaklara difüzyon eden eksitonlara bariyer eklemek bunu iyileştirebilir.

Dördüncüsü ise istenilen ışığın cihazdan kaçmasıdır. Yayılan ışık cihazın iç kısımlarında saydam kontakta doğru yansıtılmalıdır. Saydam kontaklardan ise ışık geri yansıtılmamalı ve dışarıya doğru yansıtılmalıdır [75].

2.3.3 OLED materyalleri

OLED’lerde kullanılan malzemeler moleküler veya polimerik olabileceği daha önce de belirtilmişti. Burada moleküler maddeler ve özelliklerinden bahsedilecektir. Moleküler organik yarı iletkenler tipik olarak naftil veya fenil grupları içerirler. Elektronik yapıları molekülde farklılık gösterir. HOMO ve LUMO seviyeleri de molekülde farklılık gösterir. Bu farklılıklar elektron ve boşlukların taşınmasını sağlarlar. Bu yüzden moleküller elektron (karboanyon) ve boşluk (karbokasyon) taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Genellikle boşluk taşıyıcılar nispeten yüksek HOMO enerjili iken elektron taşıyıcılar nispeten düşük LUMO enerjilidirler. Boşluk taşıyıcılar geniş bir şekilde moleküle dağılırken elektron taşıyıcılar ise molekülde lokaldirler. Tersine ise elektron taşıyıcılar için geçerlidir. Yani elektron taşıyıcılar molekülün her yerine dağılırken boşluk taşıyıcılar lokaldirler [78].

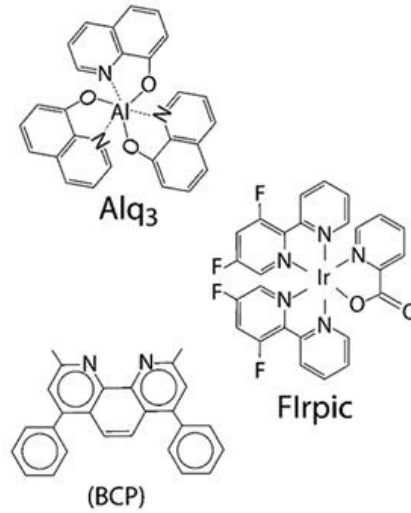
2.3.4 Elektron taşıyıcılar (ET)

En çok OLED’lerde kullanılan elektron taşıyıcı (ET) moleküller tris(8-hidroksi kinolinato)alüminyum(III) (Alq_3) kompleksidir. Alq_3 çok dayanıklı elektron taşıyıcı ve katotlarda kullanılan düşük-ışık fonksiyonlu metallerle en uyumlu malzemedir ve kimyasal kirlenmelere karşı da dayanıklıdır. Alq_3 ’ün elektronik yapılarına dair çok çeşitli teorik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar delokalize elektronların O, N ve Al atomları üzerinde bulunduğunu göstermiştir [79]. Yük dağılımının molekülün merkezi boyunca dağılımı elektronların hareketini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca LUMO seviyesine elektron eklenmesi ile Alq_3 molekülünün yapısında önemli bir değişiklik göstermemiştir. Fakat, pozitif bir yükün HOMO seviyesine eklenmesi, bağlanmada belirgin bir artışa neden olur ve pozitif yük kısmen lokalize olarak bir kinolin molekülü üzerinde bulunur. Bu sonuçlara göre boşlukların hareketi elektronların hareketine göre daha düşük olacaktır ve bu da Alq_3 ’ün neden iyi bir boşluk taşıyıcı molekül olmadığını açıklar [80].

Alq₃'den farklı olarak ETK için kullanılan maddeler öncelikle anottan enjekte edilen ve cihaz boyunca devam eden boşlukları bloke etmek için tasarlanmışlardır. Onlardan bazıları 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin (BCP), bis[2-(4,6-diflorofenil)piridil-(N,C2')]iridyum(III) pikolinattır (FIrpic) (Şekil 2.38) [80-81].

Bu maddelerin OLED'lerde kullanılmasını sağlayan en önemli özellikleri şunlardır.

- 1- ETK'in LUMO enerjisi ile katotun Fermi enerjisi arasındaki uyum ki bu da elektron enjeksiyonu için düşük bariyer özellik gösterir.
- 2- HOMO'ya boşluk taşıyımı için yüksek bariyer oluşturmaları.
- 3- Moleküllerin yapısında önemli değişikliklere neden olmayan negatif yüklerin dağılım yoğunluğu ki bu da elektronların kolayca hareketini kolaylaştırır.
- 4- Lokalize pozitif yük ve pozitif yüklü molekülün bağ yapısında önemli değişiklik boşluk hareketini azaltır.
- 5- ET molekülleri kolayca buharlaşabilmeli, diğer moleküllerle çözünmemeli ve kristalize olmamalıdır.
- 6- ET moleküller cihazda diğer moleküllerle tepkime vermemelidirler [75].



Şekil 2. 38: Alq₃ ve bazı ET moleküllerin yapıları [80-81].

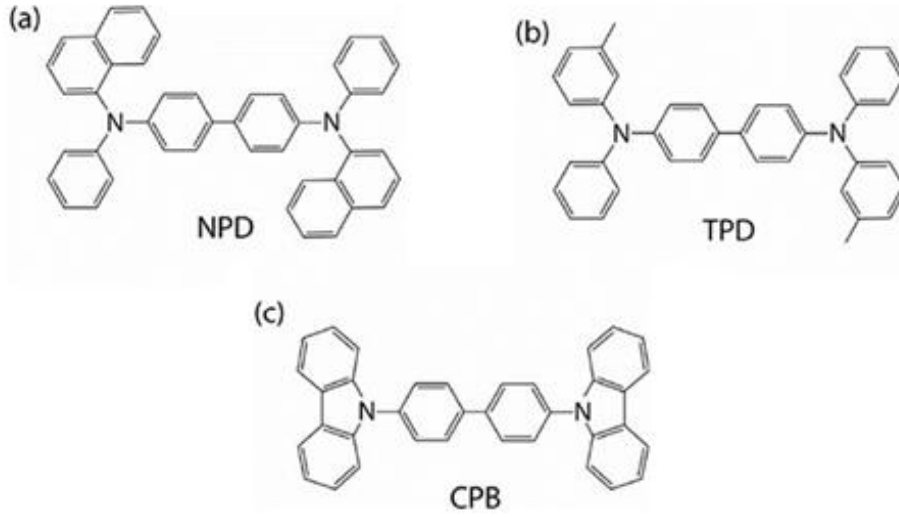
2.3.4.1 Boşluk taşıyıcılar

Boşluk taşıyıcı (BTK) moleküllerin seçimi ET moleküllerin seçimi kadar açık ve kesin değildir. Boşluk taşıyıcı moleküllere örnek olarak difenil-bifenil ve türevleri olan moleküllerin yapısı şekil 2. 39'da verilmiştir. ETK ile birlikte, BT moleküllerini tasarlarken birincil amaç boşluk yoğunluğunu pozitif yüklü molekülde delokalize olurken elektron negatif yüklü molekül üzerinde lokalize olmalıdır. Bunun yanında

vakum seviyesine nispeten düşük bağlanma HOMO ve LUMO enerjileri bu molekülleri BTK olarak kullanımıını sağlar [75].

BT moleküllerin kararlılığı kristallenme dereceleri ve kristallendikten sonraki kristal boyutuna bağlıdır. Moleküler simetriyi azaltarak, molekül ağırlığını arttırarak ve Tg sıcaklığını arttırarak kristallenme azaltılabilir.

Kristallenmenin yanında cihazın degradasyonu, anottan boşluk enjeksiyonuna karşı konulan bariyerin arttırılması ile artar ve bu OLED’lerde önemli bir problemdir. Tipik organik moleküllerin HOMO’ suna uygun Ohmic kontakt yapacak yeterince yüksek çalışma fonksiyonuna sahip metal yoktur. Saydam iletken oksitler en uygun kontakt malzemeleridir ve genellikle bunlar kullanılmaktadır.

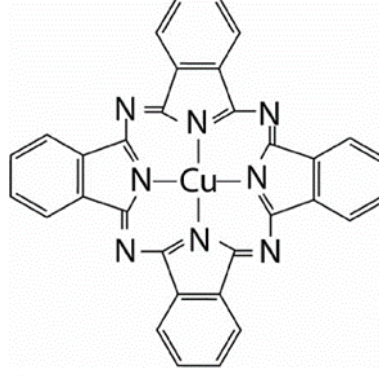


Şekil 2. 39: OLED’lerde BTK olarak kullanılan bazı moleküllerin yapısı NPD (N,N-difenil-N,N-bis(3-metilfenil), TPD (N,N-difenil-N,N-difenilbenzidin, CPB (4,4'-N,N-dikarbozolbifenil).

Yük enjeksiyonu OLED’lerde degradasyonun ana sebeplerinden biridir. Adachi ve grubu [82] yük enjeksiyonuna karşı bariyerin cihaz üzerine etkilerini incelemiştir. Yük enjeksiyon bariyerinden kaynaklanan degradasyonu azaltmak için küçük bariyerlerden oluşan cihaz yapmak büyük bariyerden daha az degradasyona neden olmaktadır.

Yük enjeksiyon bozunmalarını önlemek için en ilgi çekici materyaller metal ftalosiyanimlerdir. ITO ile BTK arasına bir veya iki metal ftalosiyanim katmanını eklemek cihazın ömrünü lüminesans verimini etkilemeden artırmaktadır. En çok kullanılan bakır ftalosiyanimidir.

Metal ftalosiyeninlerin yük enjeksiyonu bariyerleri üzerine etkisini inceleyen başka bir grup Zu ve grubudur [83]. ITO/MPc/Alq₃/Mg-Al cihazı üzerinde yaptıkları gözlemlerinin sonucuna göre cihaz çalıştırmak için gerekli voltajda kullanılan ftalosiyenin türüne göre H₂Pc>SnPc>VOPc>NiPc>FePc>CuPc>ZnPc sırasında bir azalma görülmüştür.



Şekil 2. 40: CuPc yapısı.

2.3.4.2 Boya molekülleri

OLED'lerin toplam performansı boya molekülleri kullanarak artırılabilir. Bu moleküller elektron ve boşlukları yakalarlar ve ışık yaymayan rekombinasyona oranla yüksek miktarda ışık yayıcı rekombinasyon sağlarlar. Rekombinasyonun optimizasyonu için boya molekülünün dizaynının ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. BTK ve ETK için yük taşıma, yük enjeksiyonu ve kimyasal kararlılık açısından optimizasyon yapılırken ışık yayıcı rekombinasyon endişesi duyulmaz. Bilindiği gibi bir çok molekül HOMO ve LUMO orbitallerinin uygun simetrilerinden dolayı düşük ışımalı yasaklı ve istenmeyen rekombinasyonlar gösterir. Bu problemi çözümü ise emisyon için optimize edilmiş boya moleküllerinin bir veya daha fazla taşıyıcı katmanların içinde çözülmesidir.

Bireysel cihazlarda renkli ekranlar için farklı renklerin (kırmızı, mavi ve yeşil) verimli olarak elde edilmesi önemlidir. Cihazın geri kalan bileşenlerinde değişiklik yapmadan boyar moleküllerin değiştirilmesi ile bütün renkler elde edilebilir. Bu da yüksek performanslı cihaz oluşturabilmek için diğer bütün katmanlar ışık yayma endişesi olmadan optimize edilebilir. Diğer bileşenleri değiştirmeden sadece ışık yayıcı katmanın değiştirilmesi ile değişik renkler elde etmek cihaz üretme prosesini kolaylaştırır. Boya molekülleri genelde BTK ve ETK den daha dar dalga boyunda ışık yayarlar. Dar dalga boyu ışık demek daha saf ışık demektir. Sonuç olarak boyar

moleküller ışık yayma verimliliğini arttırdığı için düşük akım gerektirir, bu da cihazın ömrünü uzatır.

Bütün bunların sonucunda boyar molekülleri seçmek ve dizayn etmek için aşağıdaki kriterlere dikkat edilmesi gerekir.

- 1- Boyar madde matrikslerden kaynaklanan serbest karbokatyon ve karboanyon deformasyonlarını önlemeli ve etkili şekilde bunları eksitonlara çevirmeli.
- 2- Bu eksitonlar tek boya molekülünün üzerinde bulunmalı yani karbokatyon ve karboanyonlar aynı molekül üzerinde durmalı.
- 3- Bu eksitonlar ışımalı olarak bozunmalı. Bunun içinde eksitonların bozunma süresi kısa olmalı.
- 4- Boya molekülleri enerjiyi luminesant triplet ve singlet haller sağlamak için kullanılmalı.
- 5- Boya molekülünün matriks içinde çözünürlüğü yüksek olmalı.
- 6- Boyanın rengi olabildiğince yoğun olmalı ve yaydığı ışık keskin olmalı.
- 7- Boyar madde uyarılmış halde de kimyasal olarak kararlı olmalı.

Yüksek verimli OLED’lerde, eksitonların oluşması ve ışık emisyonu ETK’da veya ETK ve BTK’nin özel rekombinasyonunda gerçekleşir (Şekil 2.36) Genellikle, BTK uyarılma enerjisi BTK’a kıyasla ETK’da düşük olduğundan pek tercih edilmez. Katmanların birleşmeleri gözardı edilir ve basit BTK-ETK hetero sıçrama cihazları düşünülürse, eksiton oluşma prosesi şöyledir: boşluklar BTK’dan ETK’a enjekte edilir. Bu boşluklar elektronlar kadar hareketli değildirler. Öncelikle bu boşluklar boya molekülleri tarafından tutulurlar ve bir elektronun gelmesini bekler. Daha sonra hemen eksitonlar oluşur. Bu eksitonlar hemen ışık yayıcı olarak bozunurlar. Eksitonların ışık yaymadan bozunmasını engellemek için boya konsantrasyonu yeterli olmalı ve eksitonlar boya molekülüne nüfuz etmeli ve bozulmadan önce boya molekülü tarafından tutulmalıdır. Eksitonların tutulmalarını, boya molekülünün şekline ve yük dağılımına (şekil, yük dağılımı, host-organazasyonu ve host-boya bağ ilişkileri) bağlıdır. Bu da boya molekülünün dağılımını, matriks molekülünde oryantasyonunu ve moleküller arasındaki elektronik etkileşimleri kontrol eder. Boya molekülünün taşıyıcıları tutmadaki yetersizliği ise Förster yarıçapı (çoğu boya molekülü için yaklaşık 3 nm) ile ilişkilidir. Boya molekülleri için büyük Förster yarıçapına sahip olmak avantajlıdır [84].

OLED’lerde foton yayılmasını arttıran bazı boya moleküllerinin yapıları Şekil 2. 43’de verilmiştir.

Boya konsantrasyonu ile lüminesant verimliliği arasında önemli bir ilişki vardır. Verimli bir lüminesans elde edebilmek için boya molekülünün çok yüksek konsantrasyonda ve düşük konsantrasyonda olması verimliliği düşürür. Bu yüzden boya molekülleri arasındaki ortalama boşluk Förster yarıçapına yakın olması gerekir. OLED’lerde kullanılmak için bir çok boya molekülleri dizayn edilir [84-86].

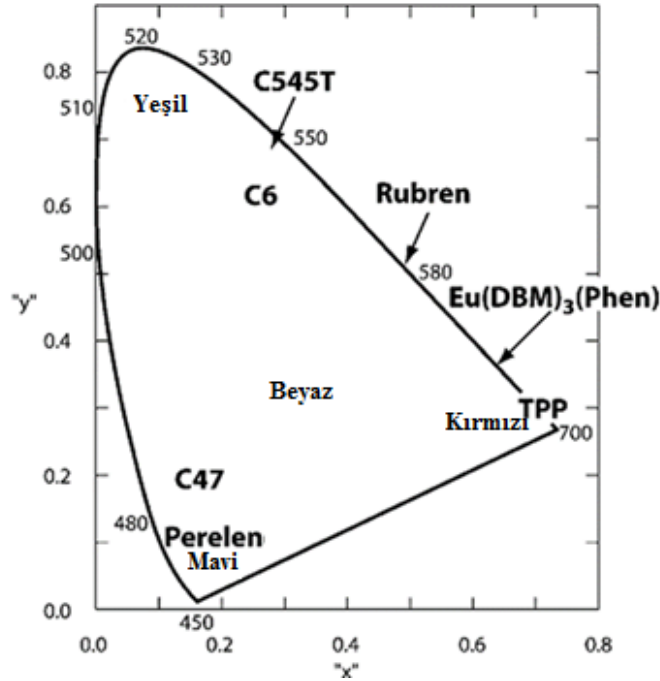
Boya moleküllerinin renklerini belirlemek için kullanılan en genel yöntem renk kromotografisi diyagramıdır (Şekil 2.40). Kromotografi diyagramında üçgensel bölgenin köşeleri üzerinde kırmızı mavi ve yeşil renkli lüminesant boyalar yer alırken, merkezinde beyaz lüminesant boyalar yer almaktadır. Bu diyagramda gösterilen boya maddelerinin yapıları Şekil 2.43’de yer almaktadır.

Son zamanlarda lüminesans verimliliğinde önemli gelişmeler nadir toprak metallerinin eklenmesiyle elde edilir. Bu da verimli fosforesans gösterir. Nadir Toprak metalindeki yüksek elektron yoğunluğu elektron spin geçişlerini yönetir ve singlet ve triplet halleri karıştırarak triplet hallerin singlet hallere geçmesine izin verir. Bu da fosforesans ve floresans özellikteki materyallerin matrisler dop edilmesiyle olur. Floresans molekülleri Şekil 2. 43’de verilen standart boya molekülleridir. Fosforesant materyal host moleküllerden yayılan eksitonları yakalar ve singlet duruma geçirir ve floresans boyalardaki singlet yoğunluğunu artırır dolayısıyla lüminesans yoğunluğu artar. Örneğin Baldo ve grubu [87] Ir(pppy)₃ kompleksini (Şekil 2.42) lüminesant özellikte fosforesans spin yönetici olarak çalışmıştır. Bugün Ir(pppy)₃ boya molekülü olarak ve triplet hal yöneticisi olarak kullanılmaktadır [81].

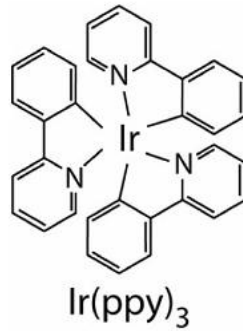
2.3.4.3 Anot ve katot kontaklar

Organik elektronik cihazların dizaynındaki ana problemlerden biri özellikle HOMO-LUMO farkı büyük olan organik yarıiletkenlere uygun kontaklardır. Bu bütün organik cihazlar için problemidir. İnorganik materyallere oranla organik materyaller için kontaklar daha da problemidirler, çünkü organik maddeler inorganik materyallere oranla daha kararsızdır ve reaktiflerdir. Mesela PPV Alq₃’e oranla oksidasyona çok daha hassas olduğundan yük enjeksiyonu sonucu yükseltgenir ve bozunmaya uğrar. Bu yüzden her bir organik materyale uygun kontak seçmek oldukça zordur.

Katod olarak genelde düşük çalışma fonksiyonlu (low-work function) metaller veya bunların kombinasyonu kullanılmaktadır. Bunlardan Ca, Li, Mg ve Al en çok kullanılanlardır. Bu metallerde yukarda bahsedilen oksidasyon problemleri özellikle Ca, Li metali gibi aktif metallerde çok görülür. Daha çok Al-Mg katot olarak kullanılır. Bu metaller Ca ve Li gör daha az aktif olduklarından daha cihaz ömrü açısından daha verimlidirler.



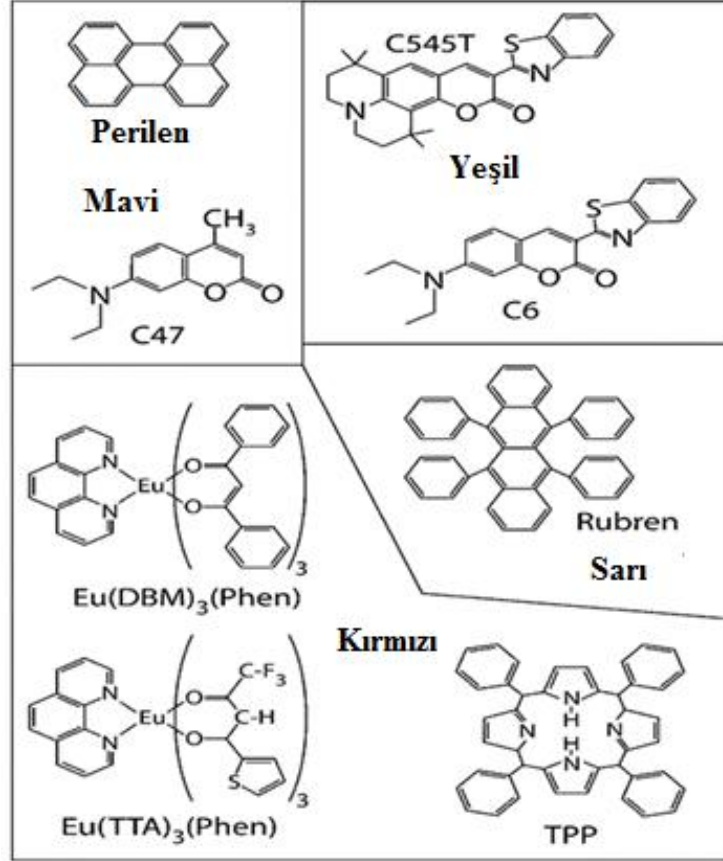
Şekil 2. 41: Renk kromotografi diyagramı [77].



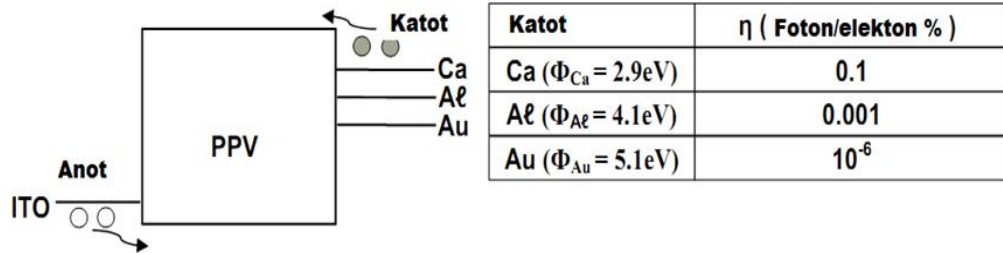
Şekil 2. 42: Ir(ppy)₃ kompleksinin yapısı [77].

Düşük çalışma fonksiyonlu metaller elektron enjeksiyon bariyerini yani ETK'ın LUMO enerjisi ile katodun Fermi seviyesini azaltarak yeterli elektron enjeksiyonuna yardımcı olurlar. Şekil 2.44'te katod metallerinin cihaz verimine etkisi görülmektedir [77,88,89].

ZrC, Sheats tarafından ilginç bir katot materyali olarak ortaya sürüldü [91]. ZrC düşük iş fonksiyonuna sahip (Ca Al arasında) ve reaktif değildir. Diğer geçiş metal karbinleri gibi iyi bir elektrik iletkenliği vardır. Bütün bunlara rağmen ZrC katot dizaynı örneğin MEH-PPV cihaz düşük lüminesans verimine sahiptir. ZrC katotlu cihazlar nispeten ucuz olması katot olarak kullanılmasını arttırmaktadır.



Şekil 2. 43: Moleküler boya olarak kullanılan maddelerinin yapıları [84].



Şekil 2. 44: Katot metallerinin cihaz verimine etkisi [90].

Tipik ışık yayan cihazda kontaktardan en azından birinin saydam olması gerekir ve bu genellikle anottur. Daha öncede bahsedildiği gibi çoğunlukla anot olarak $(\text{In}_2\text{O}_3)_x - (\text{SnO}_2)_y$ karışımı (ITO) kullanılmaktadır. Bu materyal yüksek elektrik iletkenliğine ve görünür ışık spektrumları için yüksek geçirgenliğe sahiptir. Yüksek

konsantrasyondaki taşıyıcılardan dolayı ITO kızıl ötesi bölgesindeki ışınları absorblar. ITO yüksek çalışma fonksiyona sahip olduğundan genellikle cihazın BTK tarafında kullanılır. Katot olarak kullanışlı değildir.

Metal ftalosiyanimler, ITO tarafından (BTK doğru) boşluk (karbokasyon) enjeksiyonunu efektif bir şekilde yönetir. Bazı deneyler farklı metal ftalosiyanimlerin dolayısıyla farklı HOMO enerji seviyeleri enjeksiyon bariyerini azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise büyük bariyer yerine küçük enerjili bariyer kullanarak boşlukların geçişini sağlayabilmektedir. Yani küçük engelleri kademeli olarak aşabilirken büyük bir engel olursa geçemez mantığına dayalıdır.

Polimerik cihazlar için polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerlerde anot olarak kullanılmaktadır. Bunlar doğal p-tip (boşluk iletkenler) maddelerdir. Fakat bunlar moleküler bazlı cihazlar için uygun değildir.

2.3.5 Görüntü sistemleri için OLED’lerin avantajları ve dezavantajları

Organik ışık yayan diyotlar yayıcı tabakası organik bileşik olan ince film ışık yayan diyotlarıdır. Bu aletlerin LCD ekranlarından çok daha ucuz olacağı düşünülmektedir. Yayılan elektroluminesans tabaka polimerik olduğunda, değişken miktarlarda OLED’ler sıra ve sütun şeklinde ekran üzerinde depo edilebilir. Bu da televizyon ekranlarında, bilgisayarlarda, taşınabilir ekranlarda ve reklâmcılıkta basit yazım metotları ile grafiksel renkleri oluşturmakta kullanılır. Aynı zamanda OLED’ler aydınlatıcı olarak da kullanılabilirler. OLED’ler ışığı dağıtan, LED’ler ise ışığı bir noktada toplayan kaynaklardır. OLED ekranların en önemli özelliklerinden biri, LCD ekranların tersine arkadan ışık gerektirmemeleridir. Böylece daha az güç harcarlar ve LCD’lerden daha uzun süre çalışabilirler [77]

- Kendi kendine ışık yayılımı
- Yüksek lüminesans verimi
- Bütün renkleri verebilme
- Geniş görüş alanı
- Yüksek kontrast
- Düşük enerji kullanımı
- Potansiyel geniş alanlı ekranlar
- Esneklik
- Parlaklığın üzerinden geçirilen voltajla doğru orantılı olması

OLED’lerde karşılaşılan problemler ise

1. Cihaz ömrü

- Kırmızı ve yeşil renk 46–230 bin saat kullanım ömrü varken, mavi renk 14000 saat civarındadır.

2. Nem

- Su ve yüksek nem miktarı OLED ömrünü kısaltmaktadır.

3. Pahalı maliyet

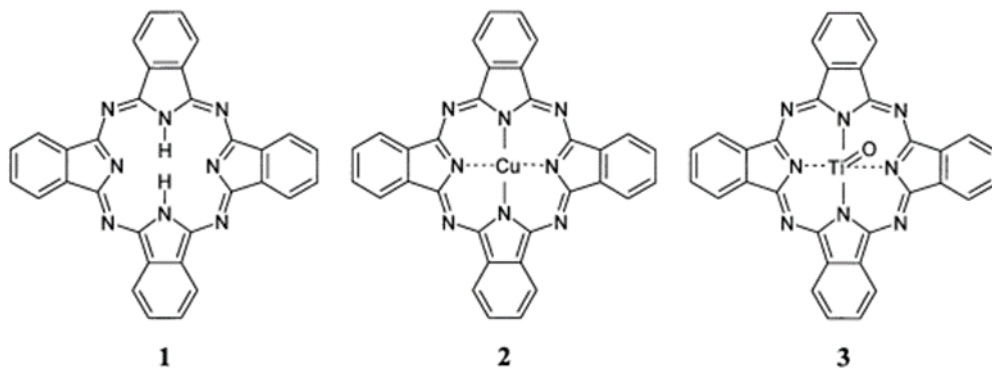
2.3.5.1 Ftalosiyanınlar ve porfirinlerin OLED çalışmaları

Ftalosiyanınlar konjuge yapıya sahip yarıiletkenlerdir. Kimyasal reaksiyonlara ve sıcaklığa karşı son derece dayanıklı olan ftalosiyanınlar hızla gelişmekte olan çok katmanlı organik ışık yayan diyotlarda (OLED) boşluk taşıyıcı ve elektron bariyeri olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyanınların OLED cihazlarında elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı olarak vakum süblimasyon yöntemi veya spin kaplama yöntemi olarak ince film şeklinde kullanılmaktadır.

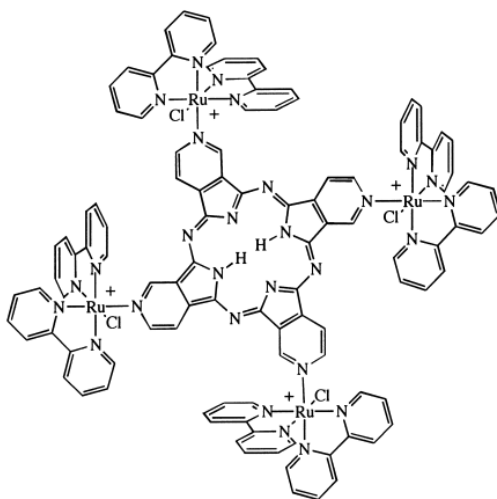
Lüminesant verimliliğin yanında diğer cihaz parametrelerinde optimize edilmesi çok önemlidir. Bunlardan cihaz kalınlığı, çalışma voltajı, cihazın ısınması, ömrü, cihaz hazırlanırken proses kolaylığı diğer parametrelerden bazılarıdır. Cihaz ömrü, cihazın lüminesant yoğunluğunun zamanla, uygulanan potansiyelle, akımla ve degradasyonlar sonucu kaybolması olarak tanımlanabilir [92].

Ftalosiyanınlar, mesala metallsiz ftalosiyanınlar (H_2Pc , 1) bakır ftalosiyanın ($PcCu$, 2) ve okso-titanium(IV) ftalosiyanın ($PcTiO$, 3) (Şekil 2. 44) sıcaklığa ve kimyasal kararlılıkları yüksek maddelerdir. Atmosferik oksijen tarafından kısmi olarak okside olurlar. Bu da doping etkisi gösterir. Bu etkiden dolayı kaynaklanan iletkenlik, ftalosiyanınların OLED'ler için kullanılabilir kararlı maddeler olmasını sağlar [93,94].



Şekil 2. 45: H₂Pc, CuPc ve TiOPc yapısı [93].

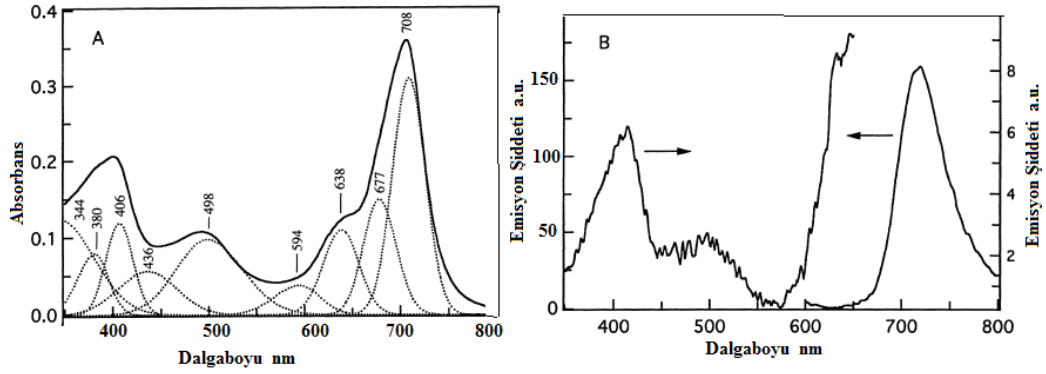
Toma ve grubunun [95] 1998'de yaptığı çalışmada tetra(3-piridil)porfirazin bileşiği dört periferel [Ru(bipy)₂Cl]⁺ grupları ile modifiye edilmiş ve yeni, koyu yeşil renkli supramoleküler türler elde edilir. Sonuç bileşiğin spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri merkez ve çevresel gruplar arasında belirgin bir elektronik etkileşimi göstermiştir. Bunun dışında, porfirazin merkezinden floresans emisyonu Soret ve Q bantlarının doğrudan uyarılması ile oda sıcaklığında veya çevrede bulunan Ru(bipy) komplekslerinin uyarılması ile bir anten etkisi gözlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Singlet oksijen türlerinin porfirazin uyarılmış triplet hallerden meydana getirilmesi de incelenmiştir.



Şekil 2. 46: μ -[(3,4-piridil)porfirazine]-tetrakisbis-bipiridin(kloro)rutenyum(II) kompleksinin yapısı (TRPz), molekülünün yapısı [95].

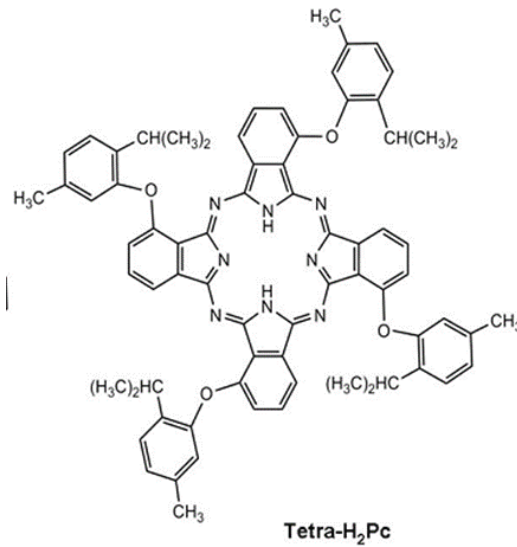
TRPz Elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumu Şekil 2. 46'da görülmektedir. Tipik porfirazin bandlarının dışında 294, 344, 436 and 498 nm'de görülen pikler sırasıyla bipy ($p\pi \rightarrow p\pi^*$) ve RuII ($d\pi \rightarrow bipy(p\pi^*)$), RuII($d\pi \rightarrow py(p\pi^*)$), ve RuII($d\pi \rightarrow bipy(p\pi^*)$), MLCT elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır. TPPz nin

720 nm deki emisyon spektrumu porfirazin lüminesansı olarak karakterize edilir (Şekil 2. 45) [95].



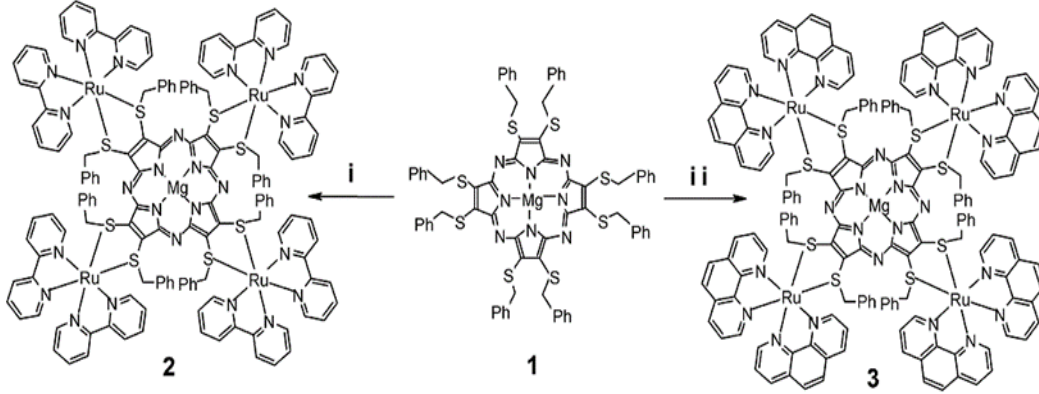
Şekil 2. 47: μ -{(3,4-pyridil)porfirazine}-tetrakisbis-bipiridin(kloro)rutenyum(II) kompleksinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları [95].

Kırmızı ve kırmızı ötesi OLED'ler için tetra(2-izopropil-5-metilfenoksi-süstitüe (Şekil 2. 48) metalsiz ftalosiyanin içeren cihaz Guotong ve grubu tarafından çalışılmıştır [96]. Cihazlar vakum-süblimasyon ve dönel-kaplama yöntemleriyle hazırlanmış. Elektrolüminesant yoğunluğu süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyaninle hazırlanmış cihaza göre 14 kez arttığı gözlenmiştir. Elektrolüminesant yoğunluğunun artmasının nedeni büyük sterik engelleme özelliğine sahip fenoksi gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumlarının aynı zamanda konsantrasyona da bağlı olduğu gözlenmiştir. Momomerik ftalosiyanin 740 nm'de emisyon verirken eksimer veya agregasyonların daha yüksek dalga boyunda emisyon verdiği gözlenmiştir (910 ve 870 nm sırayla) [97].

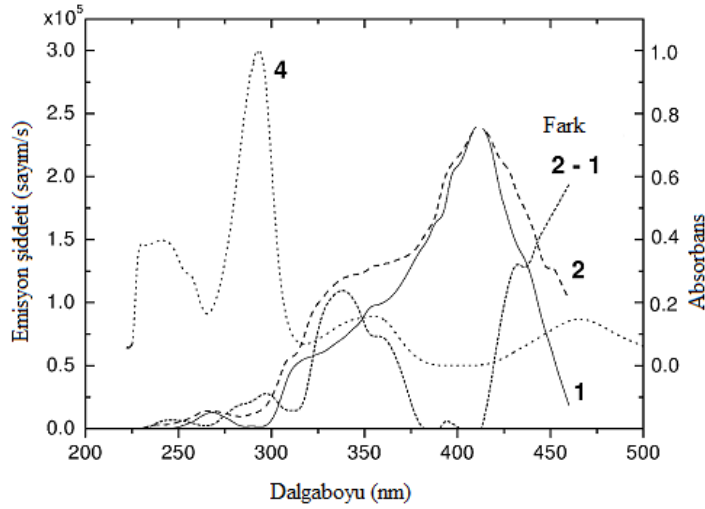


Şekil 2.48: Tetra-2-izopropil-5-metilfenoksi süstitüe H₂P yapısı.

Kanada ve Hindistan'dan araştırmacılar, ortak yürüttükleri bir çalışmada dört $(bipy)_2Ru^{II}$ ve $(phen)_2Ru^{II}$ gruplarını magnezyum tetraazaporfirin çevresine kükürt-rutenyum koordinasyon bağı ile bağlayarak beşli yapı (pentad) elde etmiştir (Şekil 2.49). İki molekül kuvvetli kromofor içi elektronik etkileşimler göstermekte olup spektral ve oksidasyon kaymalarındaki değişimler yoluyla anlaşılmıştır [98].

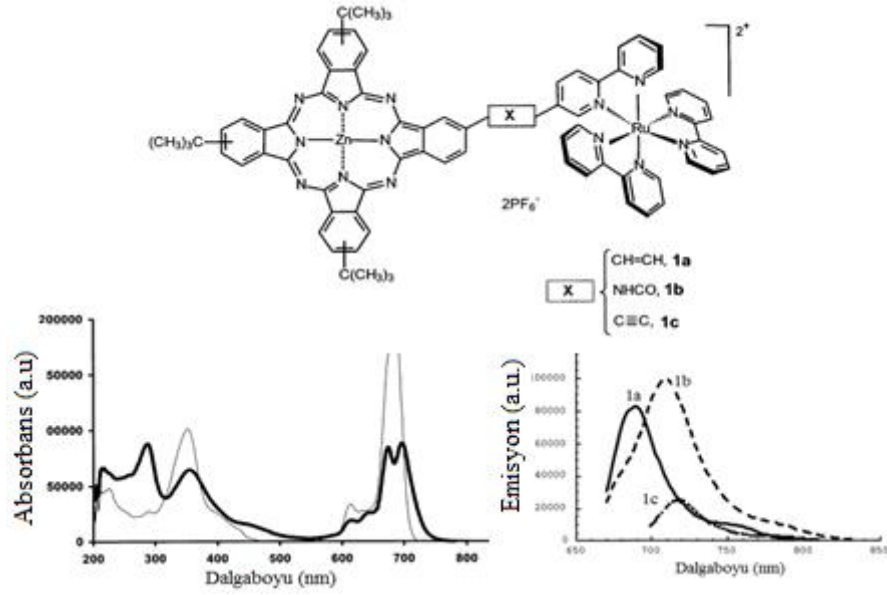


Şekil 2. 49: Dört tane $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ ve $[Ru(phen)_2]^{2+}$ süstitüe magnezyum porfirazin [98].



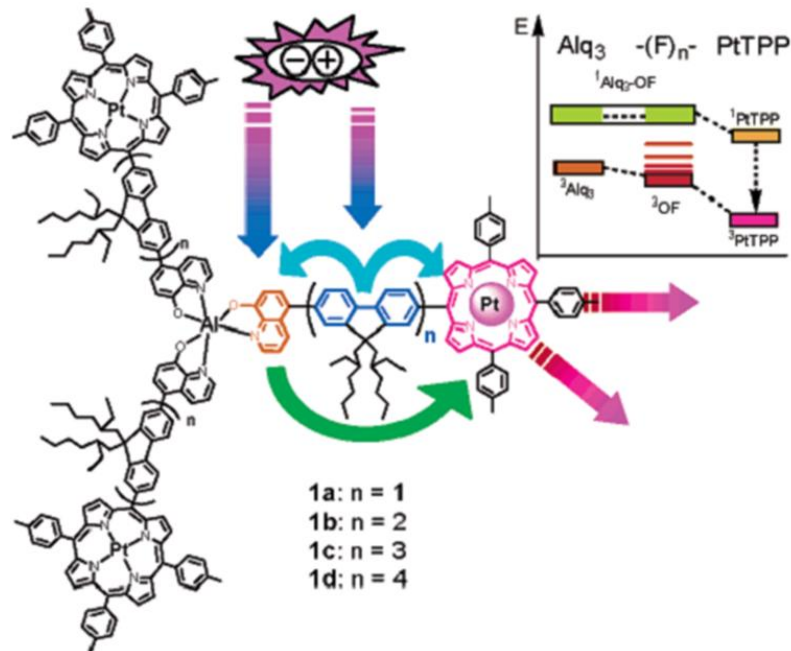
Şekil 2. 50: Magnezyum porfirazin (1), $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ süstitüe magnezyum porfirazin (2) ve model alkenik tioeter kompleksine $[(bpy)_2Ru]mnt-Bn_2$ (4) ait floresans ölçümleri [98].

Guldi ve diğerleri [99] tarafından yapılan bir çalışmada $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ kompleksi bağlı simetrik olmayan bir seri çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ kompleksi konjuge ve konjuge olmayan yapıda iki farklı şekilde bağlanmıştır (Şekil 2.51). Bu bileşiklerin foto fiziksel özellikleri incelenmiş ve rutenyum kompleksleri ile ftalosiyanın kromoforu arasındaki etkileşim incelenmiştir.



Şekil 2. 51: 1a ve ana ftalosiyanine ait absorpsiyon spektrumları ile 1a ve 1b ftalosiyaninlerine ait emisyon spektrumları [99].

Anzenbacher ve diğerleri [100] tarafından yapılan bir çalışmada porfirin-florin-Alq₃ sistemli yapının enerji transferi incelenmiştir (Şekil 2.52).

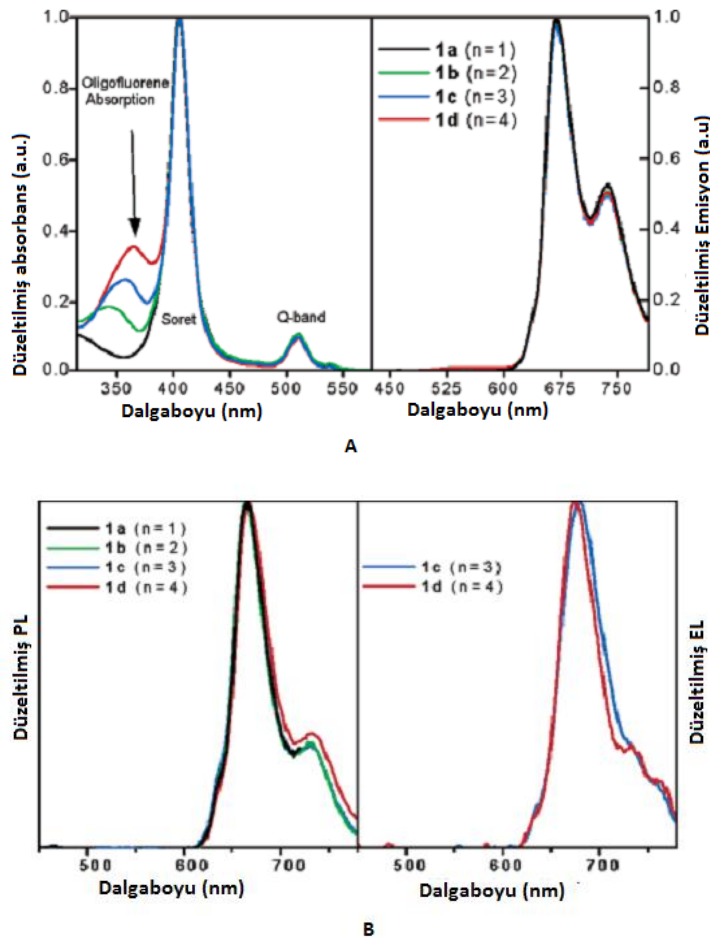


Şekil 2. 52: Platinyum (II)trifenilporfirin-oligoflorin-Alq₃ sistemli molekülün yapısı [100].

Bu grubun yaptığı çalışmada, donör-köprü-akseptör yapısında, florin grubu köprü sistemi oluşturacak şekilde Alq₃ ve PtTPP (trifenilporfirin) arasındaki enerji transferi incelenmiştir. Uv-vis. absorpsiyon spektrumunda porfirinlere ait tipik Soret ve Q

bantları sırasıyla 405 ve 510 nm'de görülmüş olup florin grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon bandı 340-370 nm'de artan florin grubu sayısına göre şiddeti de arttığı gözlenmiştir. Alq₃ absorpsiyon bandı ise 380-420 nm'de porfirin kromoforunun Soret bantı ile çakıştığı gözlenmiştir. Porfirin kromoforunun Q bandı absorpsiyonu (490-540 nm) ile Alq₃ (490-580 nm) kromoforunun emisyon bantları çakışmaktadır.

Molekülün Q bandı absorpsiyon dalgaboyunda uyarılma sonucu 670 ve 740 nm'de PtTPP'den kaynaklanan fosforesans ışıması oluşmuştur. 420 nm'de uyarıldığı zaman Alq₃ emisyonu PtTPP'e ait emisyon tarafından oluşan emisyonun baskın olduğu **1c**-ve **d**'de çok az (% 1den küçük) bir emisyonun görülmesi enerji transferinin neredese tamamının gerçekleştiğini gösterir (Şekil 2.53).



Şekil 2. 53: 1a-d bileşiklerine ait UV-vis. absorpsiyon spektrumları ve onların 420 nm'de uyarıldıkları zaman normalize edilmiş emisyon spektrumları (A), 1a-d bileşiklerine ait fotoluminesans (% 1 polisitiren film tabakasında) ve elektroluminesans (OLED) spektrumları (B) [100].

3. TEZİN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmada luminesant yapıda grupların bağlı olduğu tetrapirrol türevi olan ftalosiyeninler ile porfirin sentezleri üzerinde durulmuştur. Bu çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde literatürde luminesant özellik gösteren örneğin 8-hidroksi kinolin veya fenantrolin gibi maddelerin ftalosiyenin çekirdeğine konjuge olacak şekilde bağlanması için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için tetraaminoftalosiyenin bileşiği üzerinden gidilerek Schiff bazı reaksiyonu ile imin köprüsü oluşturarak tetrasüstitüe hidroksikinolin, fenantrolin, terpiridin gibi metal kompleksleri yapabilen grupların bağlanması üzerine çalışılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise 4,8-dihidroksi kinolin bileşiğinin 8 konumundaki hidroksil grubu tosilklorür ile korunduktan sonra 4 konumundaki hidroksil grubu halojenlenmiştir. Florin bileşiğine Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile tek taraftan bağlanmıştır. Daha sonra 8-tosilokskinolin bileşiği bağlı florenil bileşiğinin boronik ester türevi elde edilmesinin ardından meso konumlarında iki tane florin grubu içeren porfirin molekülüne yine Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile bağlanmıştır. Sonuçta, meso konumlarında luminesant gruplar ihtiva eden yeni platin porfirin türevi sentezlenip karakterize edilir.

Üçüncü bölümde ise tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde problem olan çözünürlüğü arttırmanın yanında metal kompleks yapısında luminesant gruplar içeren ftalosiyeninler elde edebilmek için asimetrik ftalosiyenin yaklaşımından yararlanılmıştır. Çözünürlüğü arttırıcı grup olarak hekziltiyol grupları içeren ftalonitril türevi ile diğer fonksiyonel grup olan 4-nitrofenoksi ftalonitril bileşiğinin reaksiyonu sonucu A₃B yapısında asimetrik ftalosiyenin sentezlenmiştir. Daha sonra nitro grubu, amino grubuna indirgenmiştir. Elde edilen asimetrik ftalosiyenin türevi ile 4-formil-1,10-fenantrolin bileşiği Schiff bazı reaksiyonu sonucu imin fenoksi-imin-köprüsü ile fenantrolin grubu ftalosiyenin molekülüne bağlanmıştır. Son olarak elde edilen bu ftalosiyenin türevi rutenyum(II)bis(bipiridin)diklorür bileşiği ile kompleks oluşturarak luminesant metal kompleks yapısında gruplar içeren asimetrik çinko ftalosiyenin sentezlenmiştir. Elde edilen ara ve ana ürünler karakterize edilmiş

ve spektral özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar hedeflenen ftalosiyanın yapısının oluştuğunu desteklemektedir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Cihazlar ve Kimyasallar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Scinco S-3100 UV/ Vis spektrometre
¹ H NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz spek. : Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz spek.
¹³ C NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 125 MHz spek. : Bruker Ultra Shield Plus 100 MHz spek.
Elementel Analiz	: Thermo Flash EA 1112.
Floresans Spektrometresi	: Pelkin-Elmer LS55 spek.
Kütle Spektrometresi	: Bruker Daltonics Omnicflex LT spectrometer : (MALDI-TOF), JEOL AccuTOF electrospray instrument (ESI).

4.2 Kimyasallar

% 32'lik amonyak, asetik asit, aseton, çinko(II)asetat, 1,8-diazabisiklo [5. 4. 0] undek-7-en (DBU), diklorometan (CH₂Cl₂), 2-(dimetilamino)etanol (DMAE), dimetil formamid (DMF), dietileter, dimetil sülfoksit (DMSO), dimetoksifenol, 1,4-diokzan, dumanlı nitrik asit (HNO₃), etil alkol, etilasetat, ftalimid, hekzan, kalsiyum klorür (CaCl₂), kloroform (CHCl₃), magnezyum sülfat (MgSO₄), metil alkol, 3 Å ve 4 Å moleküler elekler, 1-pentanol, potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄), sülfirik asit (H₂SO₄), tiyonil klorür (SOCl₂), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), toluen, tetrahidrofuran (THF), p-nitrofenol, n-hekziltiyol, n-bromosüksinimit (NBS), benzoil peroksit tetrabütilamonyum bromür (TBAB), paladyumasetat (PdOAc), Pd(Ph₃)₄, platin(II)asetilasetonat, benzoik asit, tetrametildioksoborolan, triisopropilborat.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 4-Nitroftalimid (1) Sentezi

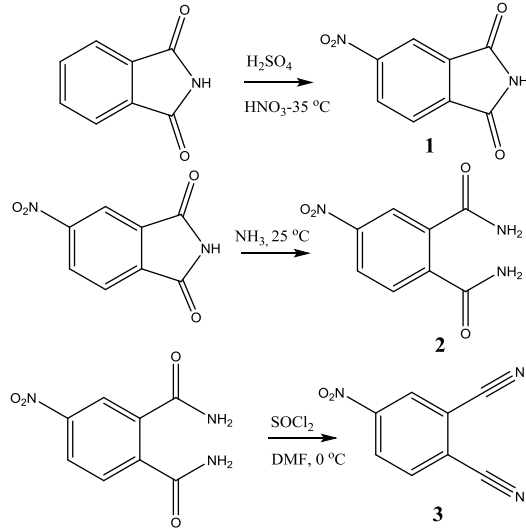
Sülfat asidi (200 mL) ve dumanlı nitrat (50 mL) asidi buz banyosunda 0°C'ye soğutulur ve üzerine ftalimid (40 g, 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde eklenir. Yarım saat daha bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir ve 1 saat karıştırıldıktan sonra karışım 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 litre buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve kurutulur. Etil alkolde yeniden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C'de kurutulur [101]. $C_8H_4N_2O_4$; Verim: 36,5 gr (% 70), E. N. 195 °C. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu ekteedir.

5.2 4-Nitroftalamid (2) Sentezi

4-Nitroftalimid (30 g, 0,156 mol) % 32 lik amonyak (190 mL) içerisinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır, süzülür, önce soğuk su ile sonra THF ile yıkanır. Reaksiyon sırasında ftalimidin rengi sarı iken amid oluşukça beyazlaşır [101]. $C_8H_7N_3O_4$; Verim: 25 g (% 76), E. N. 197 °C. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu ekteedir.

5.3 4-Nitroftalonitril (3) Sentezi

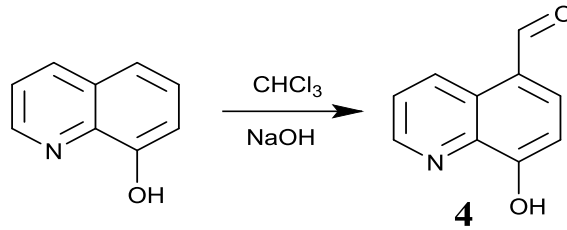
Kuru DMF (70 mL) 0 °C'ye soğutulur, üzerine azot gazı ortamında $SOCl_2$ (7 mL) eklenip 15 dakika boyunca karıştırılır. Karışım üzerine 4-nitroftalamid (10 gr, 47 mmol) iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde porsiyonlar halinde eklenir ve $CaCl_2$ borusu takılarak 45 dakika süreyle bu sıcaklıkta karıştırılır. Karışım oda sıcaklığında 2 saat süreyle daha karıştırılır ve karışım buzlu suya (500 mL) dökülür. Elde edilen ürün filtre edilir, % 5'lik $NaHCO_3$ (250 mL) çözeltisiyle yıkanır. Elde edilen ürün CH_2Cl_2 ile yeniden kristallendirilir [101]. $C_8H_3N_3O_2$; Verim: 7,4 g (% 90), E. N. 141 °C.



Şekil 5. 1: 4-Nitro ftalonitril bileşiğinin sentez basamakları.

5.4 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) Sentezi

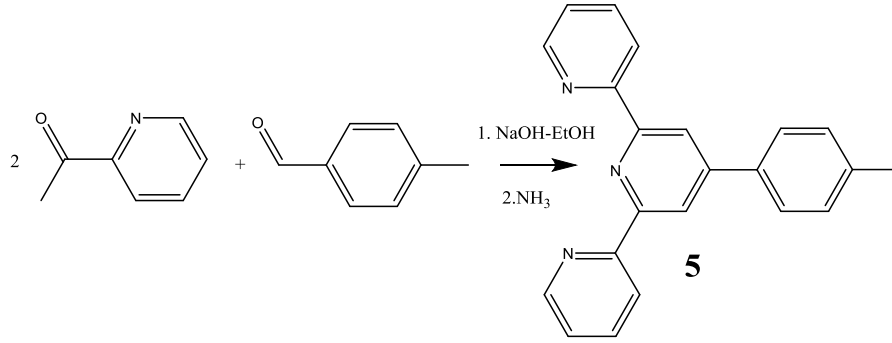
NaOH (50 g, 125 mmol), etil alkol-su (160 mL, % 60 v:v) karışımında çözülür ve oda sıcaklığına soğutulur. 8-Hidroksikinolin bileşiği (25 g, 172 mmol) bu çözeltiye eklenir ve limon sarısı karışım elde edilir. Karışımın üzerine kloroform (25 mL) bir saat içinde damla damla eklenir ve 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Koyu kahverengi karışım soğutulduktan sonra etil alkol ve fazla kloroform vakum altında uçurulur. Kalan karışım 1 litre buzlu suya dökülür ve derişik HCl eklenerek pH'ı 2'ye ayarlanır. Oluşan katı süzöldükten sonra kurutulur. Daha sonra Soxhlet ekstraksiyon sistemi ile petrol eterde (100-140^olık) 24 saat boyunca ekstraksiyon yapılır. Petrol eteri uçurulduktan sonra, etil alkolde yeniden kristallendirilir. Elde edilen veriler literatür değerleri ile uyumludur [102]. Verim 4,5 g (% 15). ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: 10,05, 9,596, 8,78, 7,92, 7,57, 7,197. ¹³C NMR (CDCl₃) δ , ppm: 192,08, 157,86, 147,76, 140,50, 137,84, 134,781, 126,60, 124,74, 123,560, 109,05, [M+1]⁺:174 g. mol⁻¹



Şekil 5. 2: 5-Formil-8-hidroksikinolin bileşiğinin sentez şeması.

5.5 4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (5) Sentezi

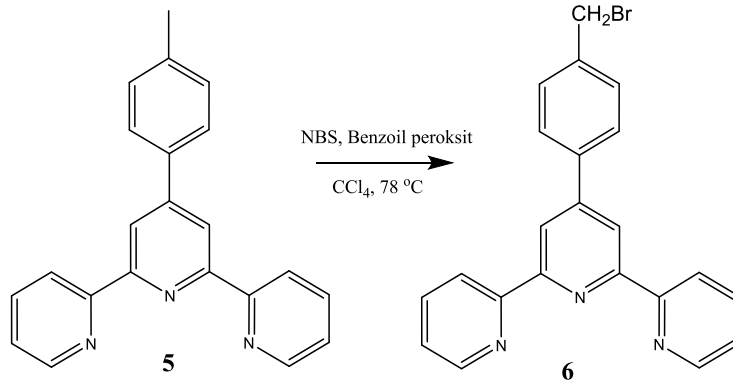
2-Asetilpiridin (3 mL, 24 mmol), etil alkole (2 mL) eklenir ve NaOH (4 mL, % 20'lik) ile karıştırılır. Elde edilen karışım, önceden -15 °C'ye soğutulmuş p-tolilaldehit (1 mL, 0,12 mmol) çözeltisine (4 ml etil alkolde) damla damla eklenir. Çözelti, -15 ile -10 °C arasında 3 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilip üzerine 4 gr (0,05 mol) amonyum asetat eklenerek 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığına getirilen karışım süzülerek sırasıyla su ve etil alkol ile yıkanır. Elde edilen ürün kloroformda yeniden kristallendirilir [103]. Verim 1 g, (% 40). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 2,43 (s, 3H), 7,31-7,36 (m, 4H), 7,82 (d, 2H), 7,87 (t, 2H), 8,67 (d, 2H), 8,78 (m, 4H). C₂₂H₁₇N₃ (323,43 g/mol).



Şekil 5. 3: 4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin bileşiğinin sentez şeması.

5.6 4'-(p-Bromo-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (6) Sentezi

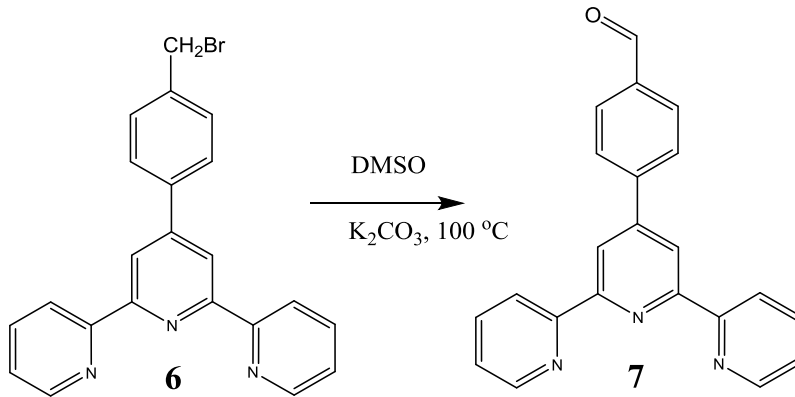
4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (5) (2 g, 6,19 mmol), NBS (1,12 g, 6,3 mmol) ve benzoil peroksit (0,025 g, 0,1 mmol) CCl₄ (20 mL) içerisinde azot gazı atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti 40 °C'ye soğutulduktan sonra oluşan katılar süzülerek CHCl₃ ile yıkanır. Çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürün 3:1 (v:v) etanol: aseton karışımında kristallendirilir [103]. Verim 995 mg, (% 40). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 4,57 (s, 2H), 7,38 (dd, 2H), 7,55 (d, 2H), 7,91 (dd, 4H), 8,68 (dd, 2H), 8,74- 8,75 (m, 4H). C₂₂H₁₆BrN₃ (402,29 g/mol).



Şekil 5. 4: 4'-(p-Bromo-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin molekülünün sentez şeması.

5.7 4'-(4-Formilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (7) Sentezi

4'-(4-Bromo-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (6) (2,01 g, 5 mmol) kuru DMSO içinde çözülür ve üzerine sonra fazla miktarda K_2CO_3 (4 gr, 29 mmol) eklenir. Karışım 15 saat 100 °C'de karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 100 mL su-buz karışımına dökülür ve oluşan katı süzülüp suyla nötrallene kadar yıkanır ve kurutulur [104]. Verim 1,20 g (% 71). 1H NMR ($CDCl_3$) δ , ppm: 7,39 (m, 2H), 7,91 (m, 2H), 8,05 (m, 4H), 8,69 (d, 2H), 8,75 (d, 2H), 8,78 (s, 2H), 10,12 (s, 1H). $C_{22}H_{15}N_3O$ (337,38 g/mol).

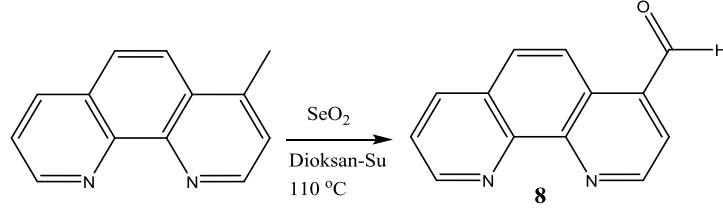


Şekil 5. 5: 4'-(4-Formilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin molekülünün sentez şeması.

5.8 4-Formil-1,10-fenantrolin (8) Sentezi

SeO_2 (2,5 g, 23 mmol) % 96'lık dioksan: su karışımında (40 mL) ısıtılarak çözülür ve üzerine 60 mL % 96'lık dioksan: su karışımında çözülen 4-metil-1,10-fenantrolin (2 g, 10,4 mmol) yavaş yavaş eklenir ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve 10 gr 540'lık selit üzerinden geçirilir. Çözücü uçurularak elde edilen katı ürün kloroform ile ekstraksiyon yapıp Na_2SO_4 üzerinde

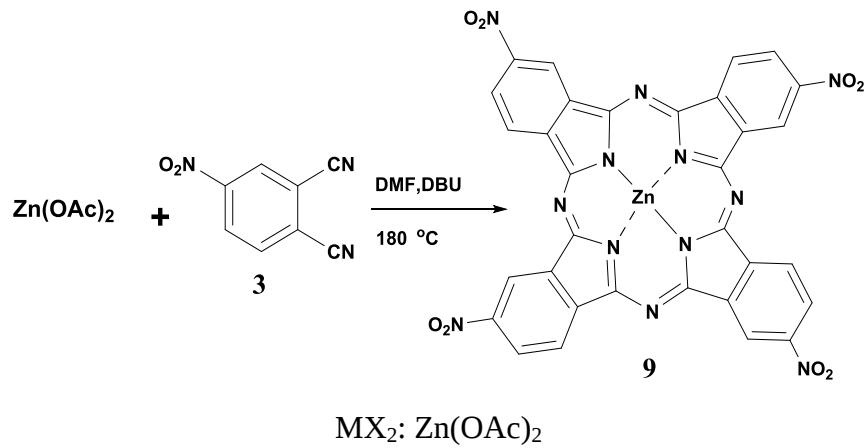
kurutulur. Elde edilen ürün yeniden 5 gr selit üzerinden geçirilir. Çözücü uçurulup beyaz renkli ürün elde edilir [105]. Verim 1,3 g (% 60). E. N: 121-123 °C. FTIR (cm⁻¹): 3021, 2843, 2739, 1698, 580. ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm; 10,53, 9,43, 9,18, 8,96, 8,24, 8,22, 7,95, 7,93, 7,65, 7,63. C₁₃H₈N₂O (208,22 g/mol).



Şekil 5. 6: 4-Formil-1,10-fenantrolin (4) bileşiğinin sentez şeması.

5.9 Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) Sentezi

4-Nitroftalonitril bileşiği (3 g, 17 mmol) ve susuz çinko asetat tuzu (1,4 g, 8 mmol) katalitik miktarda DBU varlığında kuru DMF (15 mL) içinde 12 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 12 saat sonra oda sıcaklığına soğutulan koyu mavi karışım metil alkol üzerine eklenerek çöktürülür. Metil alkol içinde karışım bir saat kadar ısıtılarak karıştırılır. Daha sonra karışım sıcakken filtre edilir. Koyu mavi katı sırasıyla etil alkol, su, etil alkol ve dietil eter ile yıkanarak kurutulur. Ürün derişik sülfürik asitte yeniden çözülerek tekrar suda çöktürülür ve filtre edilir önce suyla iyice yıkandıktan sonra % 10'luk NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanır ve tekrar su ile nötrale olana kadar yıkanır. Süzüntü nütürlendikten sonra etil alkol veya metil alkol ile yıkanır ve kurumaya bırakılır [106]. Verim 2,29 g (% 70). FTIR (cm⁻¹): 3186, 1601, 1489, 1400, 1336. UV-vis (nm) 351, 620-689. C₃₂H₁₂N₁₂O₈Zn (757,90 g/mol).

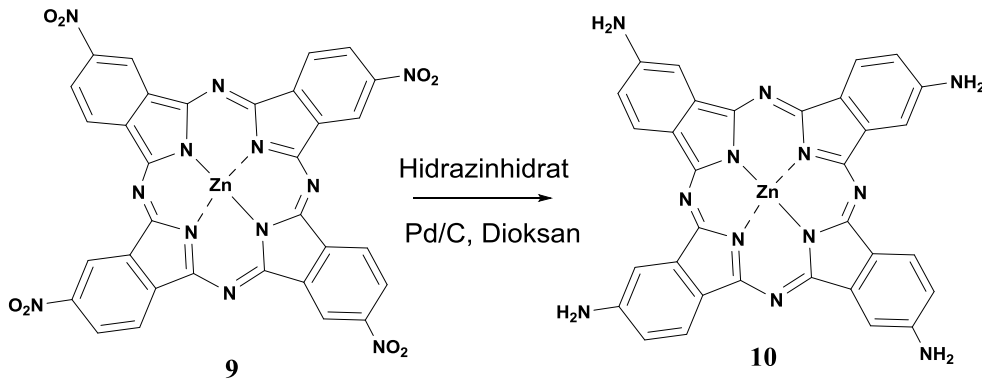


Şekil 5. 7: Tetranitroftalosiyanoçinko (9) bileşiğinin sentez şeması.

5.10 Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) Sentezi

Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) bileşiği iki yöntemle sentezlenmiştir. İlk yöntemle göre tetranitroftalosiyanoçinko(II) (1 g, 1,3 mmol) 25 mL su içerisinde $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5 g, 6,6 mmol) eklenerek 50 °C'de 5 saat karıştırılır. Daha sonra ürün filtre edilir ve önce 0,5 M H_2SO_4 (50 mL) ile daha sonra 0,1 M'lık NaOH (100 mL) ile yıkanır. Koyu yeşil renkli ürün nötralize olana kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün nötral alümina üzerinde THF ile kolon yapılarak saflaştırılır. Verim 500 mg (% 60) [106].

Diğer bir yöntemle göre, tetranitroftalosiyanoçinko(II) bileşiği (1 g, 1,3 mmol) hidrazinmonohidrat (% 100) (40 mL) ile % 10 Pd-C katalizörlüğünde dioksan (70 mL) içerisinde azot gazı altında geri soğutucu altında 3 gün boyunca kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım dikkatlice filtre edilerek katalizör uzaklaştırılır. İki faz halinde bulunan karışımın yeşil renkli dioksan fazı ayrılarak çözücünün onda biri kalana kadar uçurulur ve karışım metil alkolde çöktürülerek filtre edilir. Koyu yeşil renkli katı önce suyla sonra metil alkol ile iyice yıkanır ve kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün nötral alümina üzerinde THF ile kolon yapılarak saflaştırılır. Verim 420 mg (% 50). FTIR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları alınmıştır [107]. ^1H NMR(d_6 -DMSO) δ , ppm: 8,98 (dd, 1H) 8,48 (d, 1H) 7,43 (d, 1H), 6,30 (s, 1H), UV-vis; λ_{max} (nm): 351, 636, 708. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{Zn}$ (637,98 g/mol).



Şekil 5. 8: Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) bileşiğinin sentez şeması.

5.11 2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol (11) Sentezi

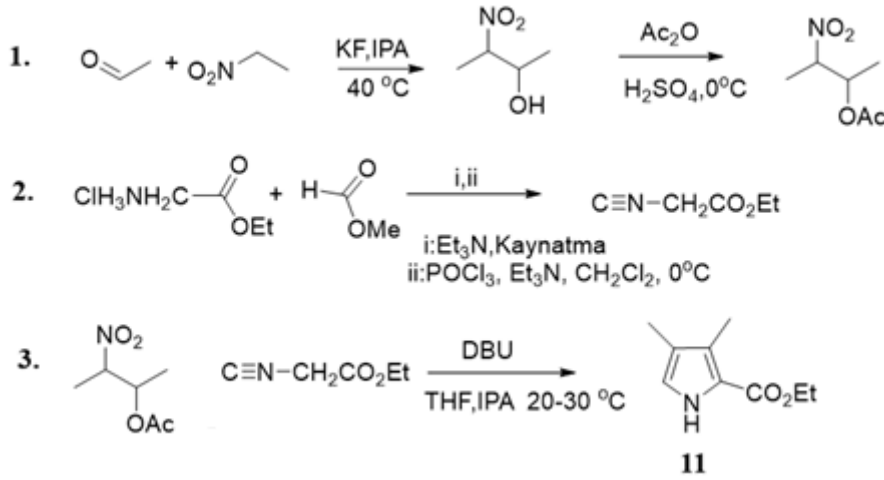
2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol bileşiği bilinen yöntemlerle aşağıdaki gibi sentezlenmiştir.

1. Asetaldehit (44 g, 1 mol) ve KF (10 g, 0,17 mol) isopropil alkol (150 mL) 1 litrelik balona eklenir ve üzerine 1-nitroetan (75,03 g, 1 mol) damlatma hunisi ile sıcaklık 40 °C'nin altında kalacak şekilde damla damla eklenir ve karışım 24 saat karıştırılır. Daha sonra KF süzülerek ayrılır ve çözücü uçurulur ve kalan karışım 500 mL suya dökülür, daha sonra detil eter (3x100 mL) ile ekstraksiyon yapılır. Dietil eter fazları birleştirilip Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra uçurulur. Yağımsı ürün bir sonraki aşamada analiz edilmeden direkt kullanılır. Verim 71 g (% 60). 3-Nitrobutan-2-ol (71g, 0,6 mol) ve katalitik miktarda derişik H₂SO₄ bir balona eklenir. Karışımın üzerine asetik anhidrit (58 ml, 0,61 mol) damla damla sıcaklık 60 °C'yi geçmeyecek şekilde bir saat içinde eklenir ve bir saat daha karıştırılır. Daha sonra asetik asit ve asetik anhidrit vakum altında uzaklaştırılır. Verim 78 g (% 80) [108].

2. Glisin etil ester monohidroklörür (69,5 g, 0,495 mol) ve metil format (250 mL) üç boyunlu balona alınır ve geri soğutucu altında kaynatılırken damlatma hunisi ile trietilamin (55 g, 0,544 mol) eklenir ve 20 saat kaynatılmaya devam edilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışım filtre edilir ve fazla metil format uçurulur. Elde edilen sarımtırak yağımsı ürün bir sonraki aşamada direkt olarak kullanılır. Verim 61 g (% 92). N-formilglisin etil ester (61 g, 0,46 mol), trietilamin (62,5 g, 0,62 mol) ve DCM (500 mL) 1 L'lik balona alınır ve buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. Üzerine POCl₃ (76,5 g, 0,5 mol) damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş sıcaklık 0°C'yi geçmeyecek şekilde eklenir. Karışımın rengi kahverengiye döner ve bu sıcaklıkta bir saat daha karıştırılır. Karışımın üzerine sodyum karbonat çözeltisi damla damla (% 25'lik, 400 mL) eklenir ve sıcaklık 25-30 °C arasında yarım saat daha karıştırılır. Karışım DCM ile ekstraksiyon yapılır ve organik faz kurutulur. Çözücü uçurulur ve elde edilen kahverengi sıvı ürün bir sonraki aşamada direkt kullanılır. Verim 45 g (% 80) [109].

3. 2-Asetoksi-3-nitrobutan (50 g, 0,31 mol) ve etilisosiyanoasetat (34 g, 0,3 mol) 1 L'lik balona alınır ve THF (160 mL) ve IPA (75 mL) eklendikten sonra DBU (76 g, 0,5 mol) damla damla iç sıcaklık 20-30 °C'yi geçmeyecek şekilde eklenir. DBU eklendikten sonra 4 saat karıştırılır. Daha sonra THF ve IPA uçurulur ve kalan karışım suya dökülür. Oluşan katı süzülür ve suyla yıkanır ve kurutulur. Elde edilen koyu renkli karışım silika üzerinden kloroform veya DCM ile saflaştırılır. Verim 30 g (% 60). ¹H NMR(CDCl₃) δ, ppm: 1,35 (t, 3H), 2,0 (s, 3H), 2,27(s, 3H), 4,3 (q, 2H),

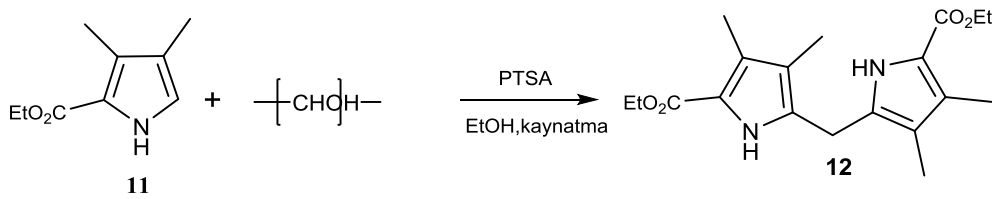
6,65 (s, 1H), 9,0 (s, 1H) ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm): 10,29, 9,93, 14,54, 59,84, 119,23, 120,29, 120,46, 161,95 [108].



Şekil 5. 9: 2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol bileşiğinin sentez basamakları.

5.12 5',5'-Bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (12) Sentezi

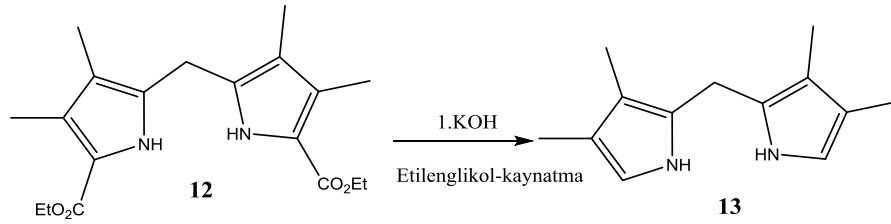
2-(Etoksikarbonil)-3,4-dimetilpirol (2 g, 11,8 mmol) ve paraformaldehit (2 g) 250 mL'lik etanol (25 mL) içerisine alınır ve azot gazı geçirilir. Reaksiyon karışımına 0,135 mL derişik HCl eklenir ve kademeli olarak ısıtılır. Yarım saat geri soğutucu altında kaynatılır ve ara sıra kloroform yürütücüsünde silika ince tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyon takip edilir. Reaksiyon tamamlanmamışsa yarım ekivalent miktarda para formaldehit ilavesi yapılır ve yarım saat daha geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon tamamlanınca soğumaya bırakılır. Çöken beyaz katı süzülür ve sırasıyla soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkanır 50 °C'de kurutulur [110, 111]. Verim 1,6 g (% 80). ^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm: 1,31 (t, 6H), 1,97 (s, 6H), 2,26 (s, 6H), 4,27 (q, 4H), 3,87(s, 2H), 9,19 (br, 2H). ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm): 8,85, 10,68, 14,04, 59,86, 117,25, 11,67, 127,50, 129,60, 162,04. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (346,19 g/mol) : Bulunan 346.



Şekil 5. 10: 5',5'-Bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (12) bileşiğinin sentez şeması.

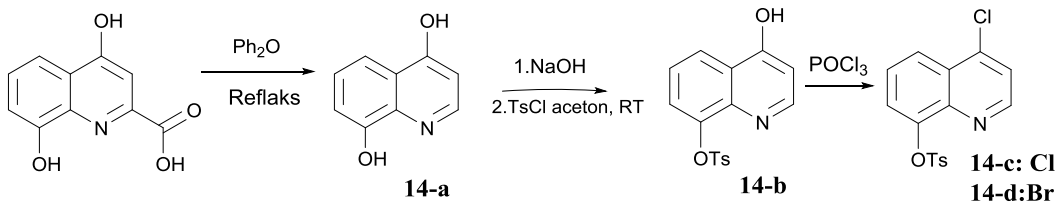
5.13 3,3',4,4'-Tetrametildipirometan (13) Sentezi

5',5'-Bis(etoksikarbonil)-3,3',4,4'-tetrametilpirometan (1 g, 2,8 mmol) üç boyunlu balona eklendikten sonra 30 mL etilenglikol ilave edilir ve iyice karıştırılır. Üzerine KOH (1 g, 18 mmol) eklenir ve yaklaşık yarım saat dikkatlice azot gazı geçirilir. Daha sonra H₂O (0,1 mL) ve hidrazinmonohidrat (% 100) (0,1 mL) azot gazı altında eklenip bir süre daha azot gazı geçirilir. Sistem kapatılıp azot gazı balonu bağlanır. Reaksiyon bir gece geri soğutucu altında karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve iki saat karıştırılır. Çöken katı süzülür ve suyla iyice yıkandıktan sonra kuruması için uzun süre vakum uygulanır. Azot gazı altında -20 °C'de muhafaza edilir [112]. Verim 400 mg (% 70). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 1,97 (s, 6H), 2,01 (s, 6H), 3,70 (s, 2H), 6,24 (s, 2H), 7,14 (br, 2H). ¹³C (CDCl₃) δ, ppm 8,87, 10,44, 22,79, 113,46, 114,33, 118,58, 125,12. (C₁₃H₁₆N₂: 202,30, Bulunan: 202).



Şekil 5. 11: 3,3',4,4'-Tetrametildipirometan bileşiğinin sentez şeması.

5.14 4,8-Dihidroksikinolin, 4-Hidroksi-8-tosiloksikinolin, 4-Kloro-8-tosiloksi kinolin ve 4-Bromo-8-tosiloksikinolin (14-a,b,c,d) Sentezi



Şekil 5. 12: 8-Dihidroksikinolin, 4-hidroksi-8-tosiloksikinolin ve 4-kloro-8-tosiloksi-kinolin bileşiklerinin sentez şeması.

4,8-Dihidroksikinolin [113]: 4,8-Dihidroksikinolin-2-karboksilik asit (2 g, 9,75 mmol) önceden 230 °C'ye ısıtılmış ve azot gazı geçirilmiş difenileter (15 g) üzerine hızlı bir şekilde eklenir ve sıcaklık 240-250 °C'ye yükseltilip 3 saat kaynatılır. Oda sıcaklığına getirilen karışıma petrol eteri (60-70°) (100 mL) eklenir ve karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür ve petrol eteri ile difenileter uzaklaştırılana kadar yıkanır. Elde edilen ürün etil alkolde yeniden kristallendirilir. Verim 1,4 g (% 89). ¹H NMR

(CDCl₃) δ , ppm: 2,36 (s, 3H), 6,02 (d, 1H), 7,06 (dd, 1H), 7,12 (t, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,76 (t, 1H) 10,76 (s, 1H). ¹³C (CDCl₃) δ , ppm: 21,62, 109,12, 114,65, 115,19, 123,45, 127,40, 130,94, 139,19, 147,19, 177,42. (C₉H₇NO₂:161,16).

4-Hidroksi-8-tosiloksikinolin [114]: 4,8-Dihidroksikinolin (1,4 g, 8,7 mmol) bileşiği NaOH (8,7 mL, 1M) içerisinde çözülür. Hazırlanan çözeltiye, paratoluen-sülfoniklorür (1,66 g, 8,7 mmol) asetonda (10 mL) çözülür ve yavaş yavaş eklenir. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve oluşan katı ürün süzülür. Krem renkli katı etil alkolde çözülerek yeniden kristallendirilir. Elde edilen ürün bir sonraki aşamada direkt olarak kullanılır. ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: 2,43 (s, 3H), 6,07 (d, 1H), 7,28 (t, 1H), 7,42 (m, 4H), 7,73 (d, 1H), 7,77 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 11,55 (br, 1H). ¹³C (CDCl₃) δ , ppm: 109,8, 123,07, 124,39, 124,44, 127,58, 129,15, 130,53, 130,90, 133,46, 138,44, 140,42, 146,91. (C₁₆H₁₃NO₄S: 315,34)

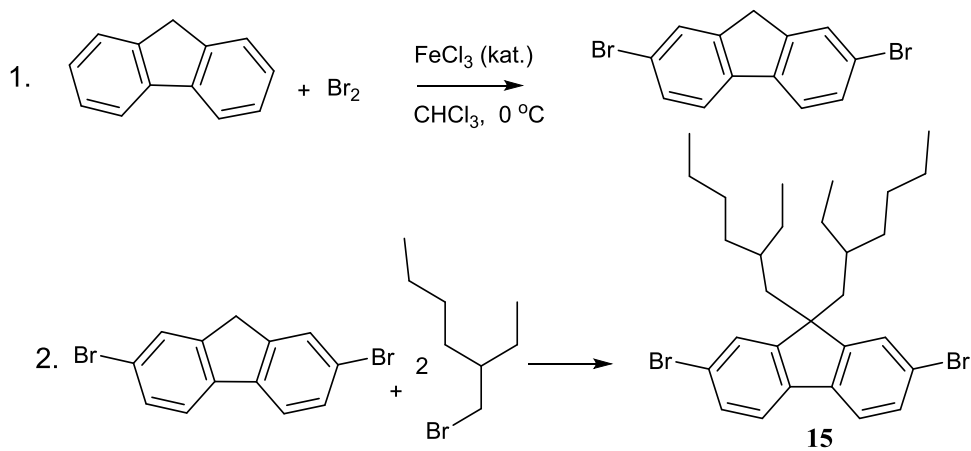
4-Kloro-8-tosiloksikinolin [115]: 4-Hidroksi-8-tosiloksikinolin (1 g, 3 mmol) POCl₃ (10 mL) içerisinde 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu amonyum hidroksit çözeltisine yavaş yavaş eklenir ve 2 saat karıştırılır. Oluşan beyaz renkli çökelti süzülerek suyla yıkanır ve kurutulur. Ürün kısa silika üzerinden kloroform ile kolon yapılarak saflaştırılır. ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: 2,33 (s, 3H), 7,17 (s, 1H), 7,18- (s, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,50 (t, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 8,06 (dd, 1H), 11,31 (s, 1H). ¹³C (CDCl₃) δ , ppm: 21,77, 122,12, 123,41, 123,48, 127,06, 127,93, 128,83, 129,61, 133,03, 142,58, 145,33, 145,73, 150,23.

4-Bromo-8-tosiloksikinolin sentezi [115]: 4-Hidroksi-8-tosiloksikinolin (1 g, 3 mmol) ve POBr₃ (1 g, 3,4 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 1 saat 90 °C'de karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu amonyum hidroksit çözeltisine yavaş yavaş eklenir. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek suyla yıkanır ve kurutulur. Ürün kısa silika üzerinden kloroform ile kolon yapılarak saflaştırılır. ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: 2,43 (s, 3H), 7,29 (s, 2H), 7,61 (t, 1H), 7,65 (dd, 1H), 7,69 (d, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 8,14 dd, 1H), 8,56 (d, 1H). ¹³C (CDCl₃) δ , ppm: 123,39, 125,94, 126,04, 127,16, 128,79, 129,21, 129,54, 132,99, 133,88, 142,42, 145,23, 145,54, 150,07. (C₁₆BrH₁₂NO₃S(m/z): 376,97).

5.15 2,7-Dibromo-9H-florin ve 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (15) Sentezi

1. Florin (25 g, 150 mmol) kloroform (450 mL) içinde çözülür ve üzerine (0,358 g, 2,25 mmol) FeCl_3 eklenir ve 0 °C'ye soğutulur. Reaksiyon kabının etrafı alüminyum folyo ile kaplanır. Daha sonra üzerine 15 dakika içinde elementel brom (7 mL, 300 mmol) yavaş yavaş eklenir ve reaksiyon kabı buz banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. 3 saat sonra 100 mL % 5'lik $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklenir ve kloroform ile ekstrakte edilir. Daha sonra organik faz suyla yıkanır ve sodyumsülfat üzerinde kurutulup çözücü uçurulur. Beyaz renkteki ham ürün etil alkolde yeniden kristallendirilir. Verim 46 g (% 95). En. 161–164,8 °C (lit. en. 163,5–165,58). ^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm: 7,68 (s, 2H), 7,62-7,60 (d, 2H), 7,51-7,52 (d, 2H), 3,88 (s, 2H) [116].

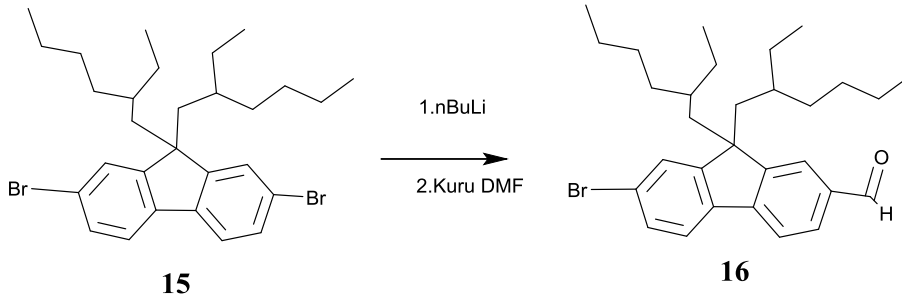
2. 2,7-Dibromoflorin (10,93 g, 33,73 mmol) ve tetrabutylamonyum bromür (3,62 g, 11,25 mmol) NaOH (% 50, 75 mL) çözeltisi içerisinde 60 °C'de 15 dakika karıştırılır. Elde edilen kırmızı renkli karışıma 2-etilhekzil bromür (13,68 g, 70,84 mmol) eklenir ve bir gece bu sıcaklıkta karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım dietil eter ile ekstraksiyon yapılır (3x75 mL) ve organik fazlar toplanıp sırasıyla seyreltik asit su ve tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutulur ve çözücü uçurulur. Yağimsı ham ürün silika üzerinde hekzan ile kolon yapılarak saflaştırılır ve şeffaf ürün elde edilir. Verim 15,7 g (% 85). FTIR (cm^{-1}): 2956, 2923, 2856, 1456, 1378, 1061, 808, 739. Hesaplanan ($\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{Br}_2$ (m/z): 548,43, bulunan: 548 [117, 118].



Şekil 5. 13: 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiğinin sentez şeması.

5.16 7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16) Sentezi

2,7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (5 g, 9,15 mmol) kuru dietil eter (50 mL) içinde -78 °C'ye soğutulduktan sonra azot gazı altında n-bütillityum (3,6 mL, 2,5 M hekzanda) damla damla eklenir ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına ısıtılır ve yarım saat kadar oda sıcaklığında karıştırılır. Sıcaklık yeniden -78 °C'ye düşürüldükten sonra kuru DMF (1,1 mL) eklenir ve bir gece oda sıcaklığında azot gazı altında karıştırılır. Reaksiyon karışımına seyreltik HCl (100 mL, 1M) eklenir ve 2 saat karıştırılır. Karışım dietil eter (3x50 mL) ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar toplanıp Na₂SO₄ üzerinde kurutulur ve dietil eter uçurulur. Elde edilen yağmsı ürün kısa ve geniş silika jel kolonundan önce hekzan ile geçirilerek reaksiyona girmemiş 2,7-bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin uzaklaştırılır. Sonra dietil eter: hekzan (1:1) karışımıyla ürün toplanır. Çözücü uçurulur ve şeffaf yağmsı ürün elde edilir [119, 120]. Verim 4 g (% 88). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 10,06, 7,92, 7,89, 7,82, 7,63, 7,60, 7,52, 2,02, 0,92-0,73, 0,48. FTIR (cm⁻¹): 2956, 2923, 2856, 1696, 1456, 1378, 1061, 808, 739. C₃₀H₄₁BrO (m/z): 497,54, Bulunan: 498.

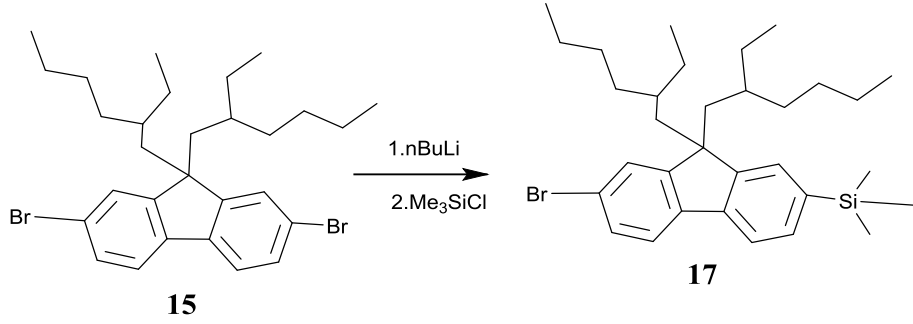


Şekil 5. 14: 7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit bileşiğinin sentez şeması.

5.17 2-Bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17) Sentezi

2,7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (5g, 9,15 mmol) kuru dietileter (50 mL) içinde -78 °C'ye soğutulduktan sonra azot gazı altında n-bütillityum (3,6 mL, 2,5 M hekzanda) damla damla eklenir ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına ısıtılır ve yarım saat kadar oda sıcaklığında karıştırılır. Sıcaklık yeniden -78 °C'ye düşürüldükten sonra TMSCl (1,325 mL, 9,15 mmol) eklenir ve bir gece oda sıcaklığında azot gazı altında karıştırılır. Reaksiyon karışımına seyreltik HCl (100 mL, 1 M) eklenir ve 2 saat karıştırılır. Karışım dietileter (3x50 mL) ile

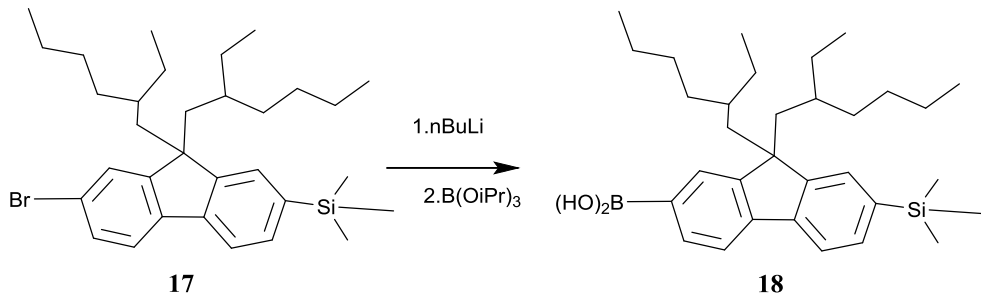
ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar toplanıp Na₂SO₄ üzerinde kurutulur ve dietileter uçurulur. Elde edilen yağimsı ürün kısa ve geniş silika jel kolonundan önce hekzan ile geçirilerek reaksiyona girmemiş 2,7-bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin uzaklaştırılır. Sonra CH₂Cl₂:hekzan (1:1) karışımıyla ürün toplanır. Çözücü uçurulur ve şeffaf yağimsı ürün elde edilir [119,120]. Verim 4 g (% 88). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 8,29 (d, 2H), 7,88 (d, 1H), 7,77 (d, 1H) 7,60 (d, 1H) 7,53 (d, 1H) 7,51 (d, 1H) 2,11 (m, 1H) 0,88- 0,88 (m, 22H) 0,32 (s, 12H) 7,88 (d, 1H) (C₃₉H₄₉BrSi (m/z): 541,72, bulunan 540.



Şekil 5. 15: 2-Bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiğinin sentez şeması.

5.18 (9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik Asit (18) Sentezi

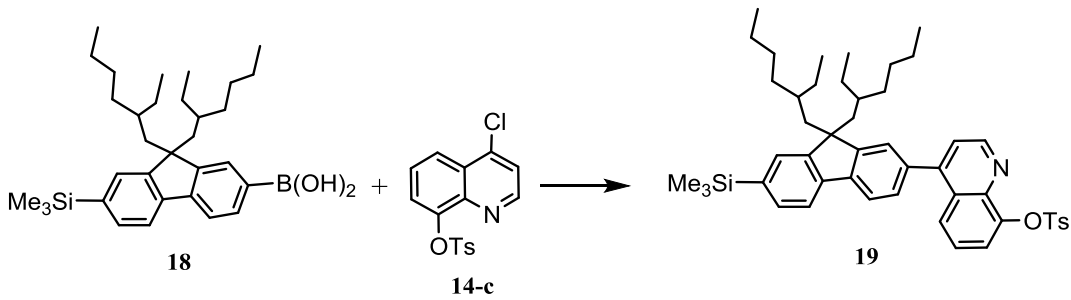
2-Bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17) (5 g, 9,15 mmol) kuru dietileter (50 mL) içinde -78 °C'ye soğutulduktan sonra azot gazı altında n-bütillityum (3,6 mL, 2,5 M hekzanda) damla damla eklenir ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına ısıtılır ve yarım saat kadar oda sıcaklığında karıştırılır. Sıcaklık yeniden -78 °C'ye düşürüldükten sonra triisopropilborat (5 mL, 18 mmol) eklenir ve bir gece oda sıcaklığında azot gazı altında karıştırılır. Reaksiyon karışımına seyreltik HCl (100 mL, 1 M) eklenir ve 2 saat karıştırılır. Karışım dietileter (3x50 mL) ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar toplanıp Na₂SO₄ üzerinde kurutulur ve dietil eter uçurulur. Elde edilen yağimsı ürün kısa ve geniş silika jel kolonundan önce hekzan ile geçirilerek reaksiyona girmemiş 2-bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17) uzaklaştırılır. Sonra CH₂Cl₂:hekzan (1:1) karışımıyla ürün toplanır. Çözücü uçurulur ve şeffaf yağimsı ürün elde edilir [120]. Verim 3,75 g (74%). C₃₉H₄₉BrSi (m/z): 506,642.



Şekil 5. 16: (9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiğinin sentez şeması.

5.19 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (19) Sentezi

4-Kloro-8-tosiloksikinolin (1 g, 3 mmol) ve : (9,9-bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) (1,5 g, 3 mmol) vidalı reaksiyon kabına THF (15 mL) içinde çözülerek alınır ve üzerine NaHCO₃ (0,2 M, 5 mL) eklenir. Karışımdan 15 dakika azot gazı geçirilir ve Pd(PPh₃)₄ (35 mg, 0,03 mmol) azot gazı altında eklenir. 5-10 dakika daha gaz geçirilir ve kapak hava almayacak şekilde kapatılır. 90 °C'de üç gün karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı uçurma balonuna alınıp THF uçurulduktan sonra kloroform ile ekstraksiyon yapılır ve sodyum sülfat üzerinde kurutulur. Çözücü uçurulur ve ürün 3:1 heptan:kloroform yürütücü sisteminde silika üzerinde kolon yapılarak saflaştırılır. Verim 1,7 g (74%). ¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm: 8,88, 7,96, 7,90, 7,85, 7,75, 7,54, 7,47, 7,42, 7,34, 2,46, 2,04, 0,91-0,77, 0,56-0,53, 0,33. C₄₈H₆₁NO₃SSi (m/z): 769,41.

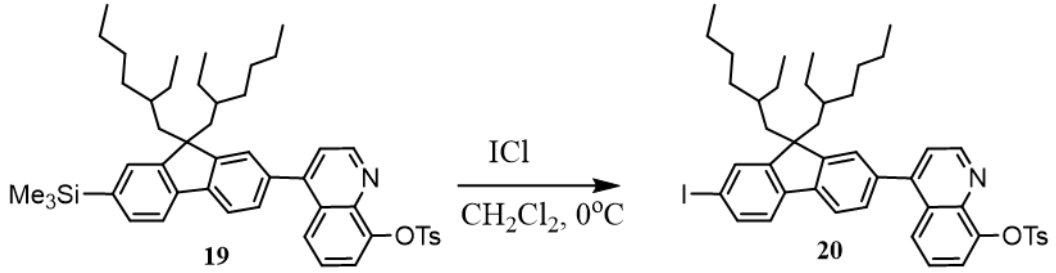


Şekil 5. 17: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (19) bileşiğinin sentez şeması.

5.20 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) Sentezi

2-(8-Tosiloksikinolin)-7-trimetilsil-9,9-bis-2-etilhekzilflorin (1 g, 1,2 mmol) DCM (30 mL) içinde çözülüp 0 °C'ye soğutulur ve üzerine 1,1 ekivalent miktarda 0,5 M'lık ICl çözeltisi damla damla eklenir sonra reaksiyon kabı kapatılıp etrafı

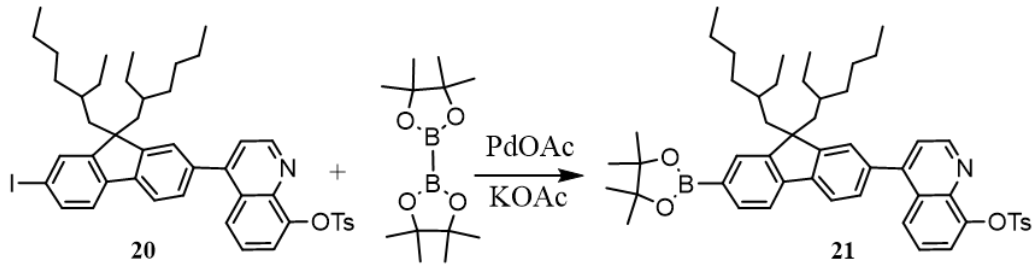
alüminyum folyo ile kaplanır ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınıp NaHSO₃ (0,5 M, 50 mL) ile reaksiyona girmemiş fazla ICl su fazına alınır ve organik faz sırasıyla su ve tuzlu-su ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra sodyum sülfat üzerinde kurutulur ve çözücü uçurulur. Elde edilen yağımsı ürün silika jel üzerinde hekzan: kloroform yürütücü istemiyle kolon yapılarak saflaştırılır [121]. Verim 0,88 g (% 90). ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: 8,89, 7,96, 7,90, 7,85, 7,75, 7,57, 7,54, 7,47, 7,42, 7,34, 2,46, 2,01, 0,91-0,77, 0,54-0,58. C₄₆H₅₂INO₃S (m/z) (813,27).



Şekil 5. 18: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) bileşiğinin sentez şeması.

5.21 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-(4,4,5,5-tetrametildioksoboran-2-il)-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (21) Sentezi

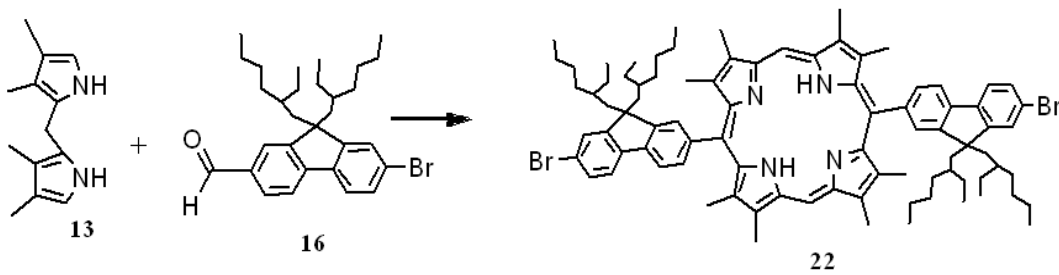
2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) (813 mg, 1 mmol) ve bis(pinakolato)diboron (4,4,4',4',5,5,5',5'-oktametil-2,2'-bi-1,3,2-dioksaborolan)(1 g, 4 mmol) ve 2 ekivalent potasyum asetat kuru DMF içinde çözülür ve karışımdan yarım saat azot gazı geçirilir. Daha sonra PdOAc (40 mg, 0,11 mol) katalizörü eklenir ve 10 dakika daha azot gazı geçirildikten sonra 90 °C'de bir gece karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etil asetat eklenir ve süzülür. Süzüntü ayırma hunisine alınır ve üzerine su eklenerek birkaç defa ekstraksiyon yapılır. Son kez tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır ve etil asetat fazı sodyum sülfat üzerinde kurutulur. Çözücü uçurulduktan sonra elde edilen yağımsı ürün DCM: hekzan (2:1) karışımında silika jel ile kolon yapılarak saflaştırma yapılır [122]. Verim 560 mg (% 70). C₅₁H₆₄BNO₅S (m/z) 813,94. ¹H NMR (CDCl₃) δ , ppm: .



Şekil 5. 19: 2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-(4,4,5,5-tetrametildioksoboran-2-il)-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (21) bileşiğinin sentezi şeması.

5.22 Meso-bis(bromoflorin)porfirin (22) Sentezi

Tetrametildipirolmetan (500 mg, 2,5 mmol) ve 7-bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16) (1,25 g, 2,5 mmol) metil alkol (50 mL) içinde çözülür ve 0 °C'ye soğutulur. Karışımdan azot gazı geçirilir ve katalitik miktarda PTSA eklenir. Reaksiyon kabının dışı alüminyum folyo ile kaplanır ve 1 saat karıştırılır. Oluşan beyaz katı süzülüp soğuk metil alkol ile iyice yıkanır. Kurutulan ürün (1 g) direkt olarak THF içinde çözülerek DDQ (6 ekivalent) eklenir ve oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır. Çözücü uçurulduktan sonra ürün NaHCO₃ (% 10, 50 mL) eklenir ve karıştırılır. Koyu kahve renkli ürün süzülür ve süzüntü renksiz gelene kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Ürün THF'de çözülür, kısa alümina üzerinden geçirilir, THF uçurulur ve metil alkol ile iyice yıkanır. Tekrar ikinci bir kolon yapılarak açık turuncu renkte madde elde edilir [123-125]. Verim 678 mg (% 40). C₈₆H₁₀₈Br₂N₄ (m/z): 1357,61, bulunan: 1358,97.

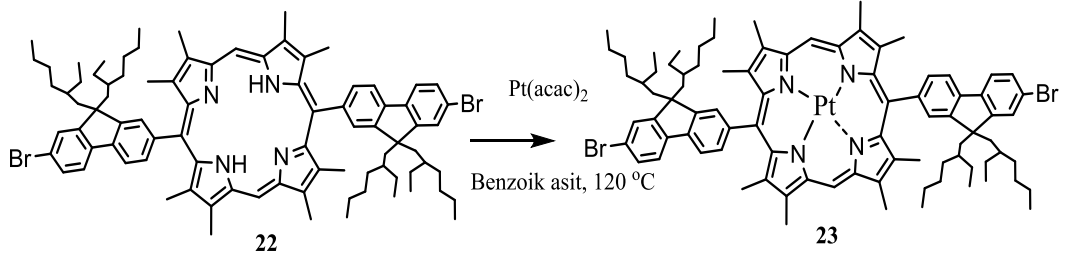


Şekil 5. 20: Meso-bis(bromoflorin)porfirin (22) bileşiğinin sentez şeması.

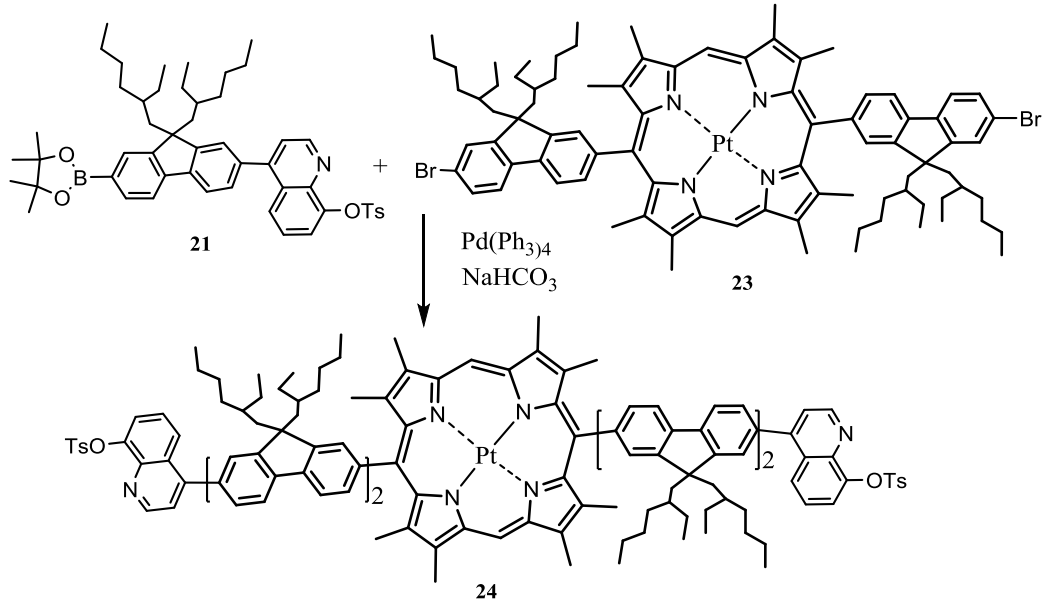
5.23 Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) Sentezi

Benzoik asit (20 g) eritilir ve üzerine metalsız porfirin (22) (500 mg, 0.37 mmol) eklenir ve koyu yeşil renkte karışım oluşur. Bu karışıma Pt(acac)₂ eklenir (145 mg, 0,37 mmol) ve bir saat 125-130 °C'de karıştırılır ve karışımın rengi pembeye döndüğü zaman durdurulur. Benzoik asit NaOH ile (2 M, 100 mL) ile çözüldükten

sonra koyu kırmızı katı süzülür ve önce suyla sonra metil alkol ile iyice yıkanır kurutulur. Elde edilen koyu kırmızı ürün silika üzerinde diklorometan ile kolon yapılarak saflaştırılır [119]. Verim 400 mg (70%). $C_{86}H_{106}Br_2N_4Pt$ (m/z):1550,67, bulunan: 1550,37.



Şekil 5. 21: Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) bileşiğinin sentez şeması.



Şekil 5. 22: Tosiloksikinolinil-oligoflorin-Pt(II)porfirin (24) bileşiğinin sentez şeması.

5.24 Tosiloksikinolinil-oligoflorin-Pt(II)porfirin (24) Sentezi

Sentez şeması Şekil 5. 22'de gösterilen 24 bileşiği kısaca şöyle sentezlenmiştir. THF-Su (20 mL (3:1, v:v) karışımında 22 (100 mg, 0,064 mmol) ve 23 (110 mg, 0,135 mmol) ve $NaHCO_3$ (16 mg, 0,135 mmol) ilave edildikten sonra septumla kapatılır ve 15 dakika azot gazı geçirilir. Azot gazı altında $Pd(Ph_3)_4$ (15 mg, 0,0135 mmol) ilave edilir ve 10 dakika daha azot gazı geçirilir. Reaksiyon kabının ağzı parafin ile sarılır ve 3 gün 90 °C'de karıştırılır. Daha sonra çözücü uçurulup diklorometan ile ekstraksiyon yapılır ve sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra çözücü uçurulur.

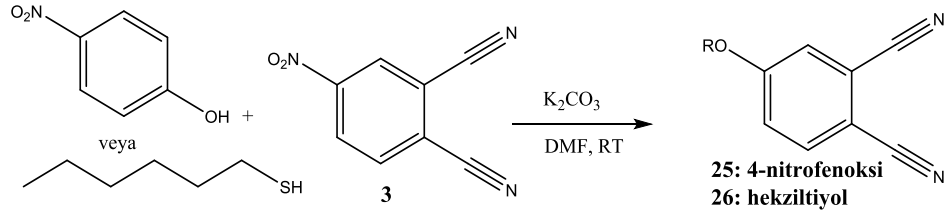
Elde edilen ürün silika üzerinden önce kloroform ile önden gelen 23 ayrılır. Daha sonra THF: DCM (1:1) geçirilerek saflaştırılır [119]. Verim 80 mg (% 45). $C_{176}H_{210}N_6O_6PtS_2$ (m/z) 2763,54. Bulunan 2761,38.

5.25 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) Sentezi

4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril bileşiği bilinen metotlarla aşağıdaki gibi sentezlenir [40]. 4-Nitroftalonitril (1,900 g, 11,00 mmol) ve p-nitrofenol (1,500 g, 11,00 mmol) 50 mL kuru DMF içinde çözüldükten sonra, susuz K_2CO_3 (4,550 g, 33,00 mmol) porsiyonlar halinde iki saat içinde eklenir ve 60 °C'de 24 saat azot gazı altında karıştırılır. Reaksiyon TLC ile kontrol edilir ve tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı 250 mL su-buz karışımına dökülür ve karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür ve suyla iyice yıkanır ve 50 °C'de kurutulur [101]. Verim: 1,7 g (% 59); Sentez şeması Şekil 5. 23'de verilmiştir. E. n. 160 °C. FTIR ν_{max} (cm^{-1}): 3076, 3041, 2233, 1582, 1345, 1569, 1481, 1248, 1214, 1166, 1084, 948, 850, 760, 694; 1H NMR ($CDCl_3$) δ , ppm: 7,38–7,40 (d, 2H), 7,65 (d, 1H), 8,03 (s,1H), 8,21 (d,1H), 8,32–8,33 (d, 2H). $C_{14}H_7N_3O_3$ (m/z) 265,224, bulunan: (100%) 265 $[M]^+$.

5.26 4-(Hekziltiyo)ftalonitril (26) Sentezi

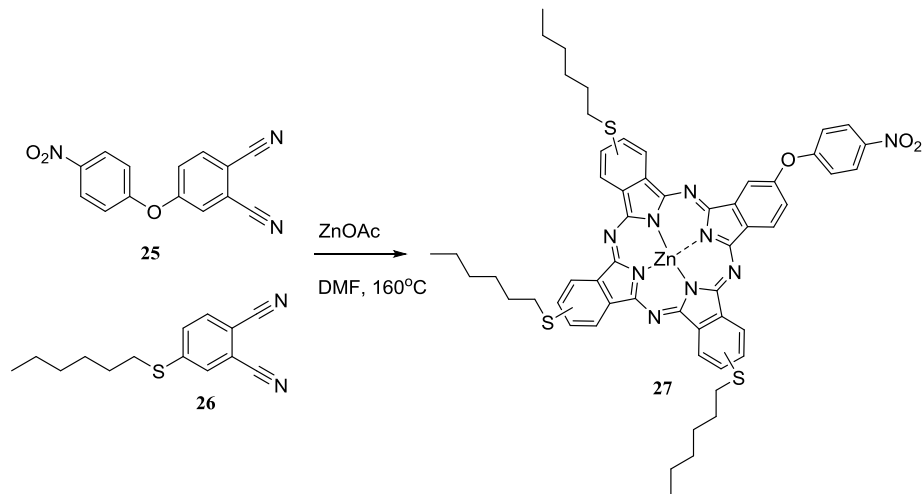
4-Nitroftalonitril (2,5 g, 14,45 mmol) ve 1-hekzantiyol (2,1 g, 14,45 mmol) 10 mL DMSO içinde çözülür ve susuz K_2CO_3 (4,550 g, 33,00 mmol) porsiyonlar halinde iki saat içinde eklenir ve oda sıcaklığında 24 saat azot gazı altında karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı 50 mL su-buz karışımına dökülür ve bir süre karıştırılır. Diklorometan ile (3 x 50 mL) ekstraksiyon yapılır ve organik fazlar birleştirilip Na_2SO_4 üzerinde kurutulduktan sonra çözücü uçurulur. Elde edilen ürün minimum etil alkol içinde çözülerek yeniden kristallendirilir [101]. Verim 2,8 g (80 %). Sentez şeması Şekil 5. 23'de verilmiştir. E. n. 1 EN: 68 °C. FTIR ν_{max} (cm^{-1}): 3068, 2917, 2855, 2232, 1568, 1474, 1453, 1422, 1297, 1198, 1155,857, 833, 796, 728, 555. 1H NMR ($CDCl_3$) δ , ppm:7,64, 7,55, 7,50, 3,01, 1,72, 1,47, 1,37, 0,91. $C_{14}H_{16}N_2S$ (m/z) 244,36, bulunan: 267,10 $[M+Na]$.



Şekil 5. 23: 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiklerinin sentez şeması.

5.27 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) Sentezi

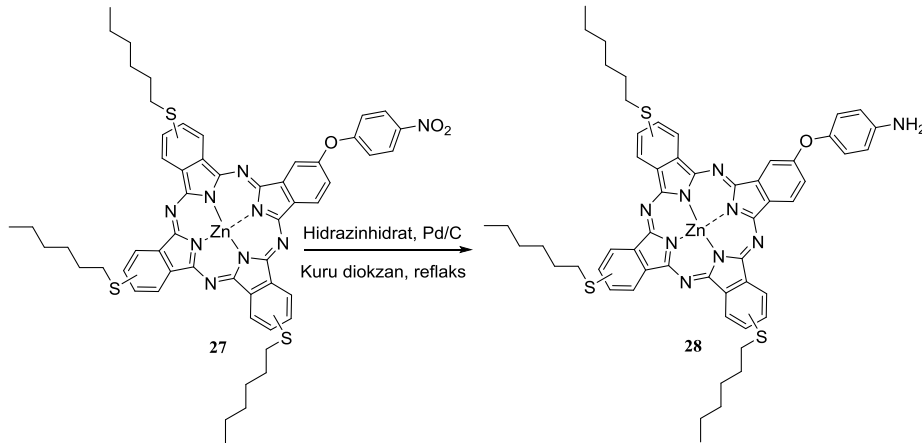
4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) (0,508 g, 1,915 mmol), 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) (1,404 g, 5,746 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,351 g, 1,915 mmol) kuru DMF içinde çözülür ve katalitik miktarda DBU eklendikten sonra argon gazı geçirilir ve 24 saat 160°C 'de karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım metil alkol eklenerek çöktürülür ve filtre edilir. Yeşil renkteki katı metil alkol ve etil alkol ilave edilerek iyice yıkanır. Ürün hekzan: THF = 1:6 (v/v) yürütücü karışımında silika jel ile kolon ayrılması yapılır ve ikinci fraksiyon istenilen ürün olarak toplanır [126]. Verim 368 mg (18,7%), e. n. $>200^\circ\text{C}$. Aseton, THF, CHCl_3 , DMF ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Elde edilen ürünün kütle spektroskopisi hesaplanan kütle ile örtüşmektedir. FTIR $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3071, 2923, 2853, 1605, 1586, 1513, 1487, 1338, 1233, 1109. ^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm: 0,96 (t, 9H), 1,31-1,69 (br, 24 H), 3,49-3,71 (t, 6H), 7,15-8,30 (m, 16H). UV-Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 690 (5,15), 615 (4,37), 356 (4,70). $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{N}_9\text{O}_3\text{S}_3\text{Zn}$ (m/z) 1063,698, bulunan: 1063,405 $[\text{M}]^+$, (1103,210) $[\text{M}+\text{K}]^+$.



Şekil 5. 24: 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) bileşiğinin sentez şeması.

5.28 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (28) Sentezi

9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) (1g, 0,940 mmol), hidrazinmonohidrat (40 mL, %100) ve katalitik miktarda 10% Pd/C kuru dioksan (70 mL) içinde 72 saat argon gazı altında kaynatılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra hemen süzülür. Çözelti uçurulduktan sonra metil alkol ve etil alkol ile yıkanır. Elde edilen ürün silika jel üzerinde $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (0. 1/10 v/v) çözücü karışımında kolon yapılarak saflaştırılır. Ürün THF, aseton, DMF, DMSO ve kloroform içinde çözünmektedir [127]. Verim 0,678 g (% 69,7). E. n. $>200^\circ\text{C}$. FTIR $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3327, 3196, 2919, 2852, 1601, 1504, 1480, 1386, 1333, 1218, 1089, 1035. ^1H NMR(d_6 -DMSO) δ , ppm: 0,85 (t, 9H), 1,23-1,60 (br, 24H), 3,49 (br, 6H), 5,32(br, 2H), 6,62- 8,26 (m, 16H). UV-Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log\epsilon$): 690 (5,15), 615 (4,25), 356 (4,67). $\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{N}_9\text{OS}_3\text{Zn}$ (m/z) 1033,715, bulunan: 1033,1911 [M] $^+$.

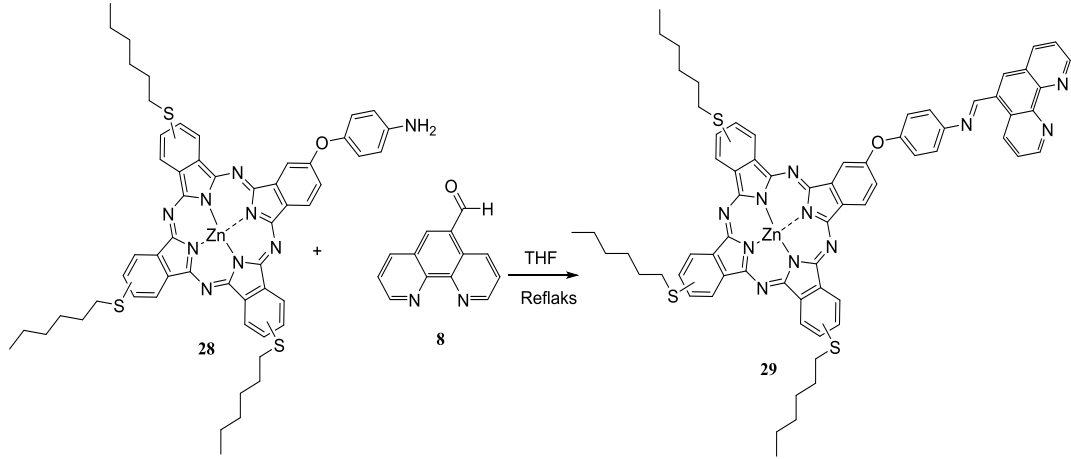


Şekil 5. 25: 9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil]) ftalosiyano Çinko(II) (28) bileşiğinin sentez şeması.

5.29 [9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[(E)-(1,10-fenantrolin-4-ilmetilidin)-iminfenoksil]) ftalosiyanoçinko(II)] (29) Sentezi

9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (28) bileşiği (0,50 g, 0,484 mmol), 15 mL kuru THF içinde çözülür 4-formil-1,10-fenantrolinin (8) (0,100 g, 0,484 mmol) 10 mL kuru THF çözeltisine yavaş yavaş eklenir ve karışım 15 saat argon altında kaynatılır. Çözücü 1/10'u kalana kadar uçurulur ve metil alkol ile çöktürme yapılır. Yeşil ürün filtre edilir ve metil alkol ve etil alkol ile yıkanır. Ürün minimum THF içerisinde çözülür ve yeniden metil alkole damlatılarak çöktürülür. Katı süzülür ve metil alkolle yıkanır. Bu işlem birkaç defa yapılarak

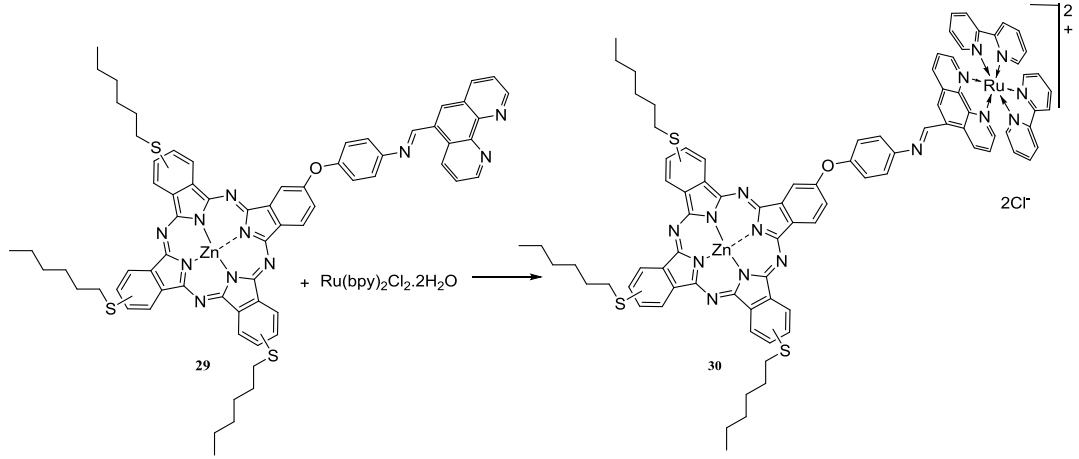
temizlenir [127]. Verim: 0,427 g (72%); m. p. >200 °C. FTIR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3327, 3196 (NH), 2919, 2852 (Al-CH), 1601 (-NH), 1504, 1480, 1386, 1333, 1218 (C-O-C), 1089, 1035. ^1H NMR (CDCl_3): 0,89 (t, 9H), 1,27 -1,90 (br, 24H), 3,64 (t, 6H), 7,05-8,30 (m, 16H), 8,70-9,49 (m, 8H). UV-Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\log\epsilon$): 690 (5,15), 615 (4,25), 356 (4,67). $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{N}_{11}\text{OS}_3\text{Zn}$ (m/z) 1223,916, bulunan: 1033,1911 $[\text{M}]^+$.



Şekil 5. 26: [9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[(E)-(1,10-fenantrolin-4-ilmetilidin)-iminfenoksil]) ftalosiyanaçoçinko(II)] (29) bileşiğinin sentez şeması.

5.30 Çinkoftalosiyanın-rutenyum Kompleksi (30) Sentezi

$[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,054g, 0,103 mmol) ve (29) (0,192 g, 0,157 mmol) THF (40 mL)- DMF (10 mL) içinde çözülür ve 60 °C’de 24 saat karıştırılır. Çözücü onda biri kalacak şekilde uçurulur ve metil alkole dökülerek çöktürülür ve süzülür. Elde edilen katı metil alkol, etil alkol, su ve tekrar metil alkol ile iyice yıkanarak kurutulur [99]. Verim: 0,427 g (72%); m. p. >200 °C. FTIR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3327, 3196, 2919, 2852, 1601, 1504, 1480, 1386, 1333, 1218, 1089, 1035. UV-Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\log\epsilon$): 686 (4,27), 469 (4,01), 358 (4,18), 255 (4,04). ^1H NMR(d_6 -DMSO) δ , ppm: 0,85 (br, 8H), 1,23 (br, 24H), 1,96 (br, 6H), 5,32 (br, 2H), 6,64 (br, 3H), 7,13 (br, 3H), 7,65 (br, 3H), 8,00 (br, 2H), 8,29 (br, 3H). $\text{C}_{89}\text{H}_{79}\text{Cl}_2\text{N}_{15}\text{ORuS}_3\text{Zn}$ (m/z) 1708,352, bulunan: 1673,7 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 1638,7 $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$.



Şekil 5. 27: Çinkoftalosiyenin-rutenyum kompleksi (30) bileşiğinin sentez şeması.

6. SONUÇLAR

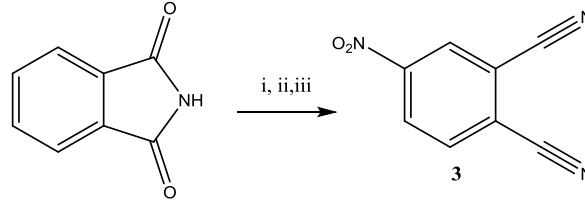
Bu tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinden biri olan 4-nitro ftalonitril (3), ftalimid maddedisinin önce nitrolanması (1) sonra amonyak ile 4-nitroftalamide (2) dönüştürülmesinden sonra tiyonil klorür ile dehidrasyonu sonucu elde edilir. Daha sonra tertanitroftalosiyanoçinko(II) (9) sentezine ve nitro gruplarının indirgenmesiyle tertanitroftalosiyanoçinko(II) (10) elde edilir. Tertaaminoftalosiyanoçinko(II) (10) ile imin köprüsü ile bağlanması düşünülen 5-formil-8-hidroksikikolin (4), 4-formil-1,10-fenantrolin (8) bir kademede ticari olarak alınan başlangıç maddelerinden sentezlenmiştir. 4-Formil-p-fenilterpiridin (7) bileşiği ise p-tolilaldehit ve 2-asetilpiridin başlangıç maddelerinden üç kademede elde edilir. Bütün maddeler literatürde var olup burada sentezlenen maddeler karakterize edilir ve literatür değerleri ile uyumludur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise bir tetrapireol türevi olan di-meso süstitüe porfirin türevleri (22, 23 ve 24) ve öncülleri (11-21) sentezlenip karakterize edilir.

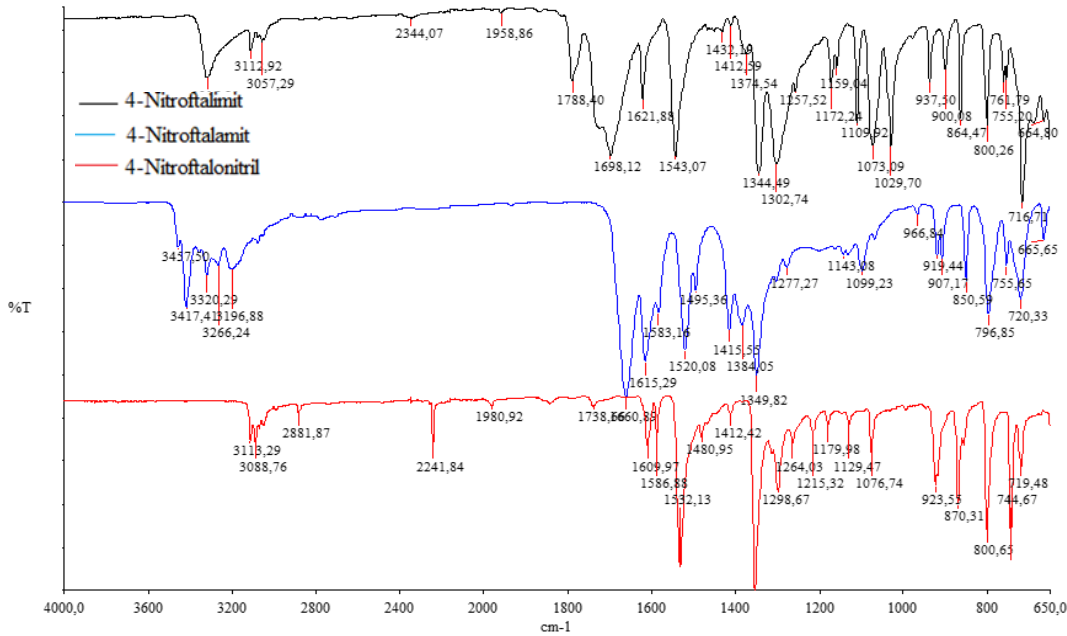
Üçüncü kısımda ise bazı asimetric ftalosiyenin türevleri ve öncülleri sentezlenmiş ve karakterize edilir. Burada asimetric ftalosiyenin sentezi için öncül olarak 4-(nitro-4-fenoksi)ftalonitril (25) ve 4-hekziltiyoftalonitril (26) literatüre göre sentezlenmiş daha sonra bu iki öncül kullanılarak asimetric ftalosiyenin sentezlenmiştir (27). 27 bileşiğinin nitro grupları indirgenerek 28 bileşiğine geçilmiştir. 28 bileşiği daha önce sentezlenen 8 bileşiği ile Schiff bazı reaksiyonu yardımıyla 29 elde edilir. Daha sonra ticari olarak sağlanan Ru(bpy)₂Cl₂ ile kompleksleştirme reaksiyonu ile 30 nolu bileşik elde edilir. Bütün maddeler NMR, UV-vis, FTIR ve kütle analizleri ile karakterize edilir. Son olarak 29 ve 30 bileşiklerinin floresans ölçümleri alınmıştır.

6.1 Simetrik Ftalosiyeninler ve Öncüllerinin Karakterizasyonu

6.1.1 4-Nitroftalonitril (3) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu



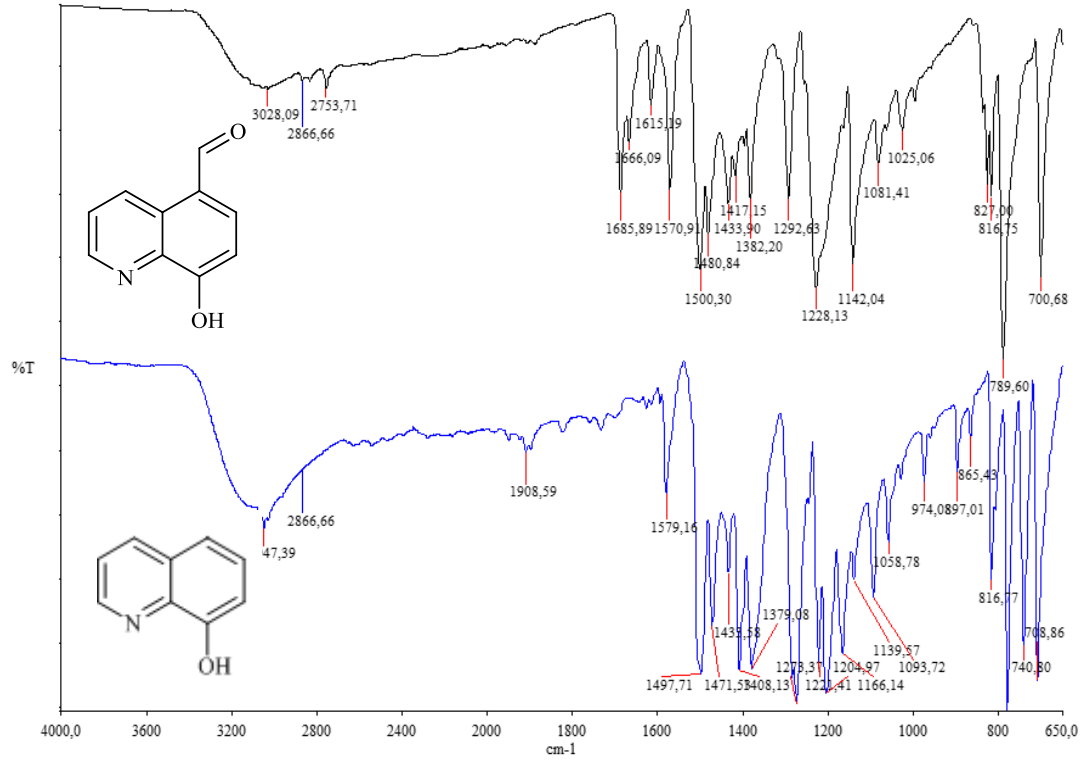
Ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan 4-nitroftalonitril (3) bileşiği bilinen yöntemlere göre üç aşamalı sentez sonucu elde edilmiştir. Öncelikle ftalimid bileşiğinin sülfat asidi ve dumanlı nitrat asidi karışımı içerisinde nitrolanması sonucu 4-nitroftalimid (1) elde edilir. Daha sonra elde edilen ürün derişik amonyak içerisinde reaksiyona sokulması ile 4-nitroftalamid (2) elde edilir. Son aşamada 4-nitroftalamid tiyonül klorür varlığında dehidrasyon sonucu 4-nitroftalonitril (3) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen FTIR spektrumunda görülen karakteristik piklerin varlığı 4-nitroftalonitril bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir. 2233 cm^{-1} 'de $-\text{CN}$ üçlü bağ titreşim bandı ve 1582, 1345 cm^{-1} 'de $-\text{NO}_2$ grubuna ait titreşim pikleri görülmektedir.



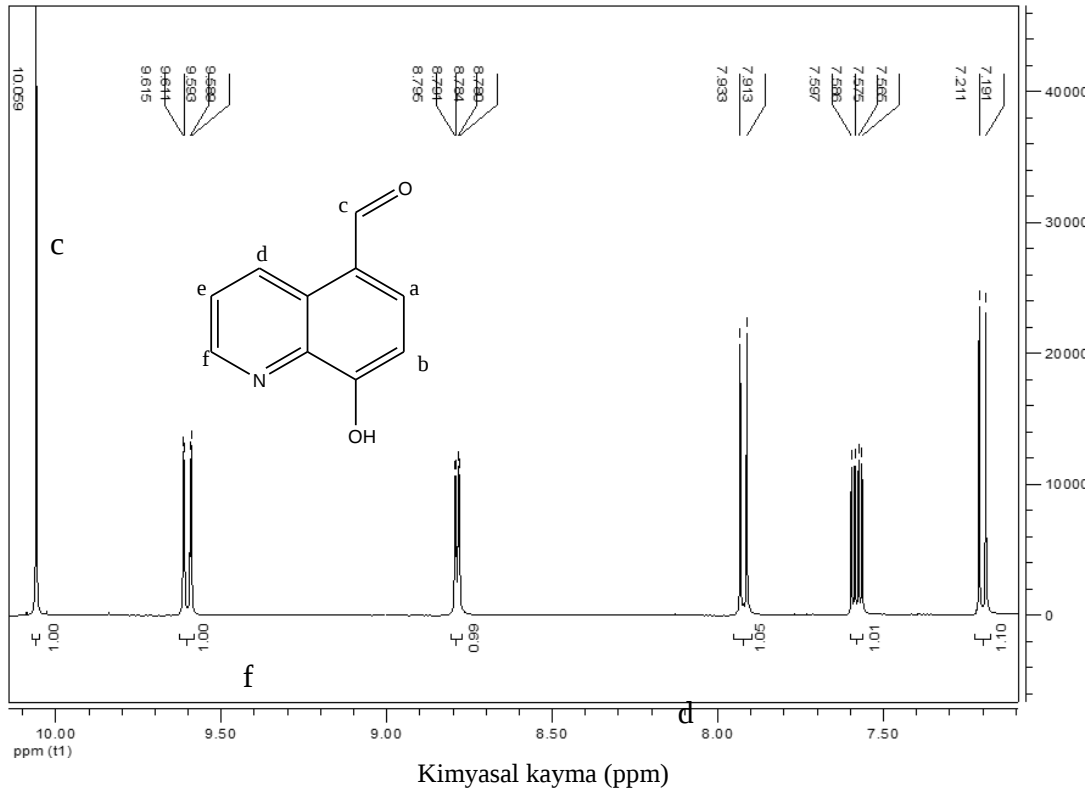
Şekil 6. 1: 4-Nitroftalimid (1), 4-nitroftalamid (2), ve 4-nitroftalonitril (3), bileşiklerine ait FTIR spektrumları.

6.1.2 5-Formil-8-hidroksikinolin bileşiğinin (4) sentezi ve karakterizasyonu

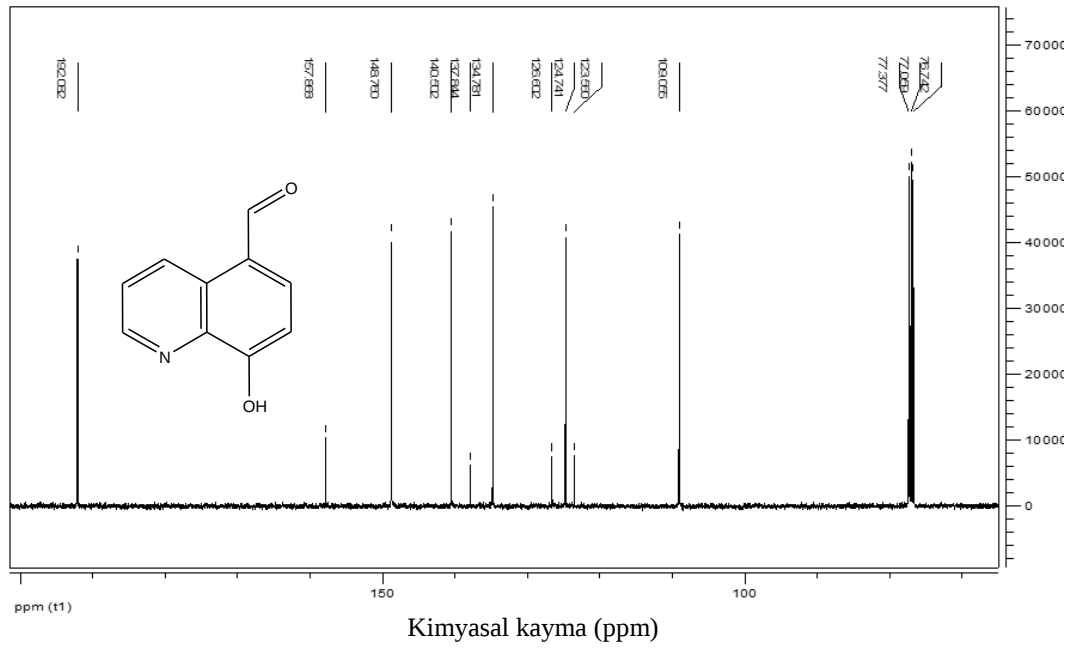
5-Formil-8-hidroksikinolin bileşiği, 8-hidroksikinolin bileşiğinin bazik ortamda elektrofilik katılma reaksiyonu ile birlikte bazik ortamda alkilhalojenürlerin aldehite yükseltgenmesi sonucu elde edilir. Elde edilen ürüne ait FTIR spektrumunda aldehit grubuna ait karbonil gerilme pikinin 1685 cm^{-1} 'de görülmesi 8-hidroksikinolinin formillendiğini destekler. Aynı zamanda ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında karbonil gruplarına ait proton ve karbon pikleri sırasıyla 10.05 ve 192 ppm'de görülmesi istenilen ürünün oluştuğunu gösterir. Diğer protonların integrasyonu ise bileşiğe ait proton sayısı ile örtüşmektedir. Elde edilen tüm veriler literatür değerleri ile uyumludur ve bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Ürüne ait FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 6.2-4'de verilmiştir.



Şekil 6. 2: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) ve 8-hidroksikinolin bileşiklerine ait FTIR spektrumları.

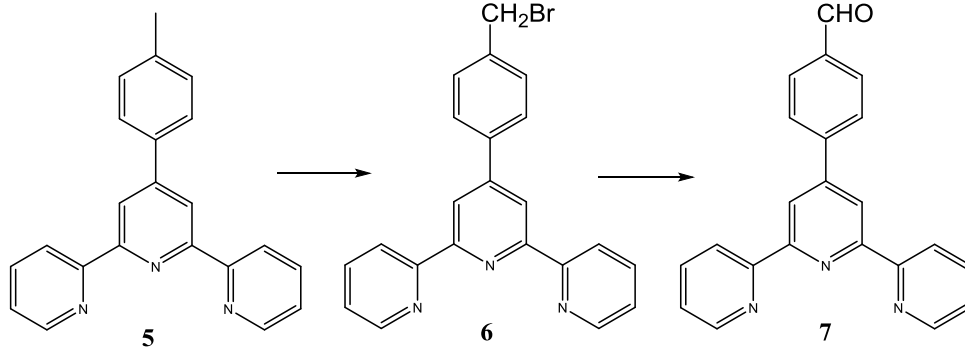


Şekil 6. 3: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) bileşigine ait ^1H NMR spektrumu.



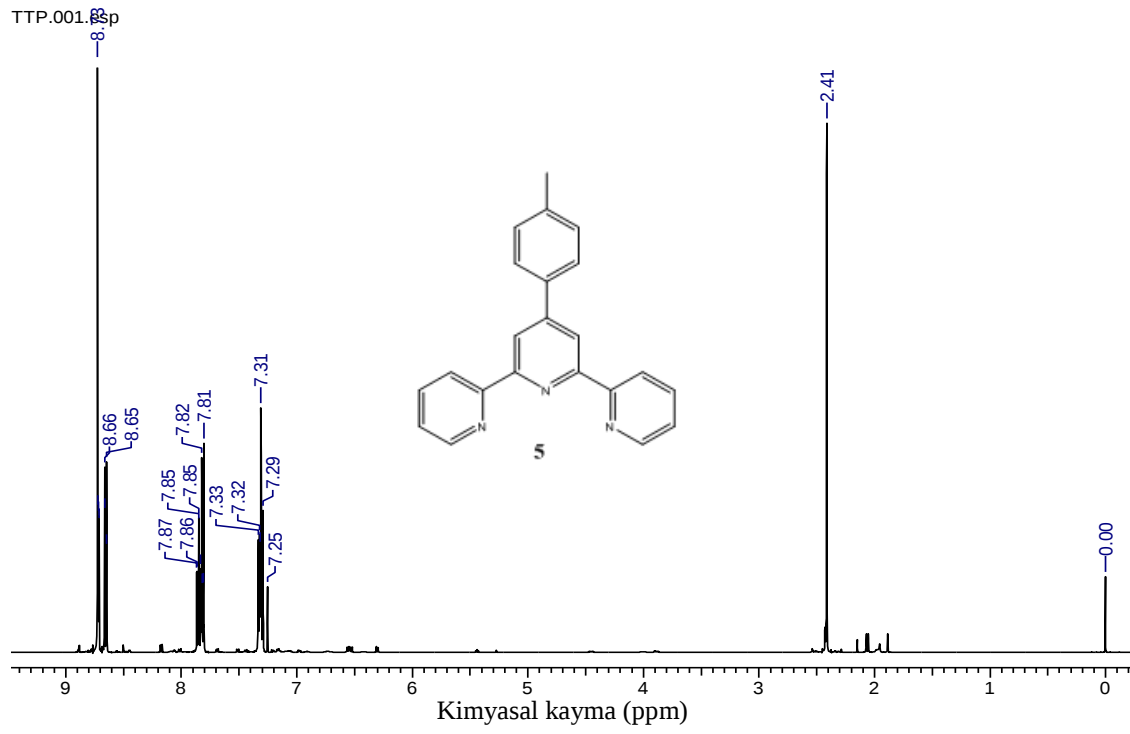
Şekil 6. 4: 5-Formil-8-hidroksikinolin (4) bileşigine ait ^{13}C NMR spektrumu.

6.1.3 4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin(5),4'-(p-bromo-metilfenil),2':6',2''-terpiridin (6) ve 4'-(4-formilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (7) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu

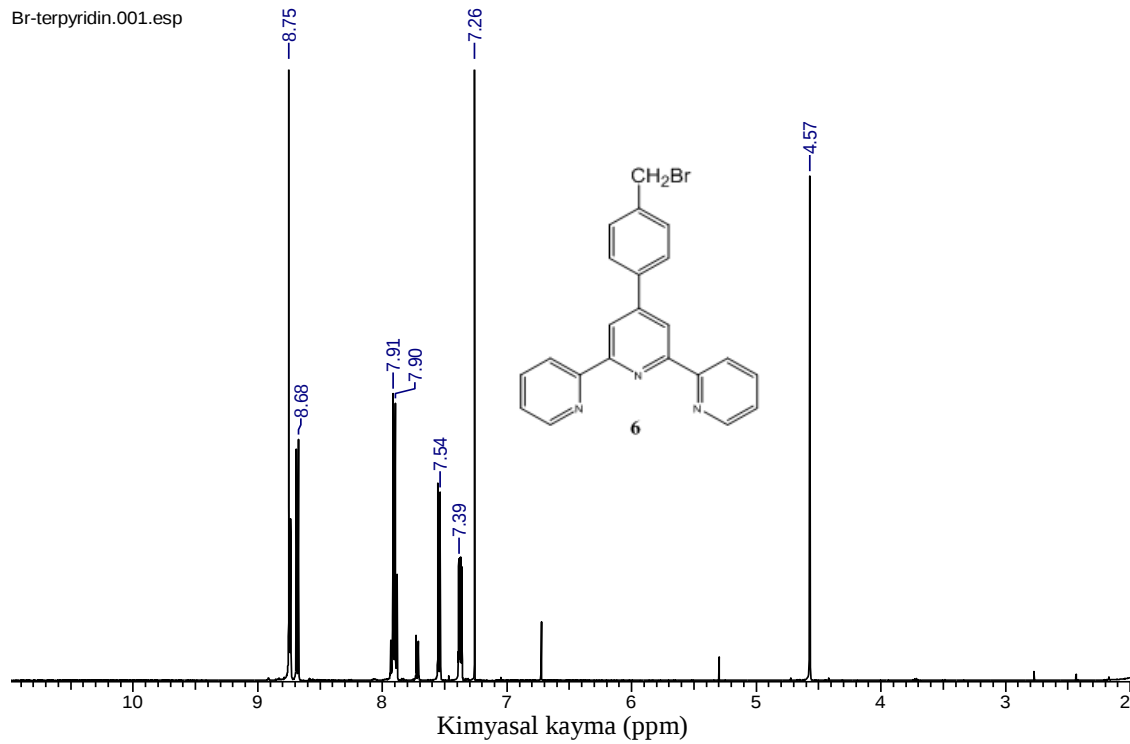


4'-(4-Metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (5) bileşiği literatürde bilinen yöntemle 2-asetilpiridin ve paratolilaldehitin bazik ortamda kondenzasyonu sonucu elde edilir. Gerekli saflaştırma işlemi yapıldıktan sonra karakterize edilen 5 bileşiği n-bromosüksinimid (NBS) ve HBr ile metil grubunun bromlonması sonucu 4'-(p-bromo-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (6) elde edilir. 6 bileşiğinin de saflaştırılması ve karakterizasyonundan sonra DMSO içinde K₂CO₃ ile metil grubunun aldehite yükseltgenmesiyle 4'-(4-formilfenil)-2,2':6',2''-terpiridin (7) elde edilir.

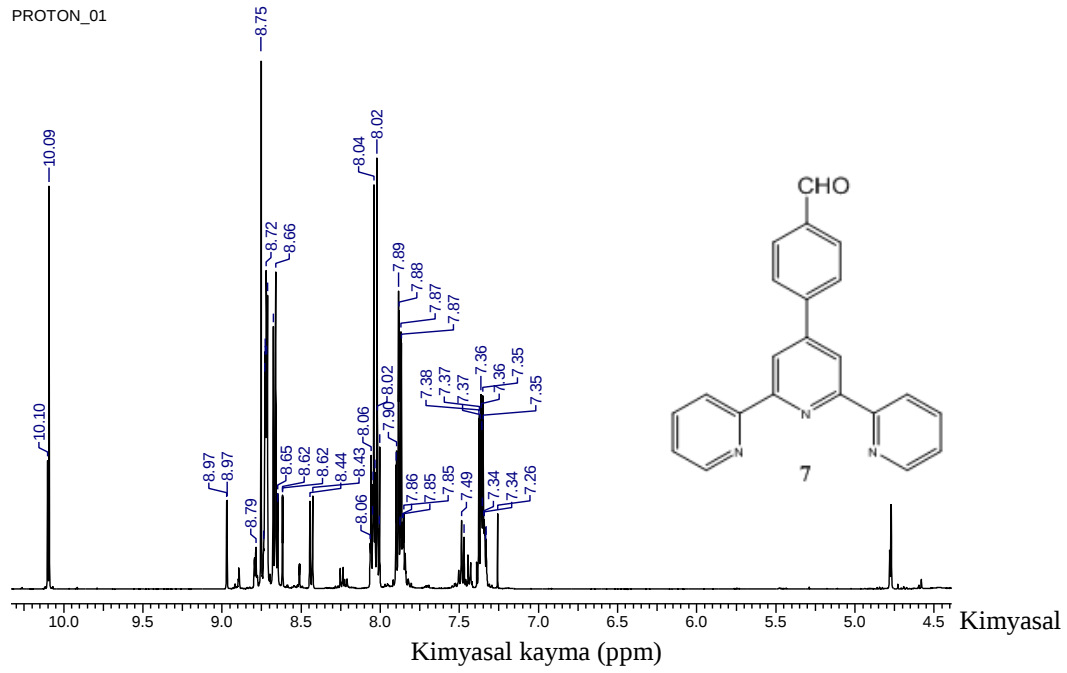
Elde edilen ürünlere ait ¹H NMR spektrumları literatürdeki değerler ile uyuşmaktadır. 5 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 2.43 ppm'de görülen CH₃ protonları, bromlanma sonucu 4.57 ppm'e kaymıştır. 6 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda CH₂Br grubuna ait protonların kaybolması ve 7 bileşiğinin ¹H NMR 10,19 ppm'de aldehit grubuna ait proton pikinin ortaya çıkması istenilen ürünün elde edildiğini göstermektedir. Aromatik gruba ait pikler 7-9 ppm arasında görülmüştür. 5, 6 ve 7 maddelerine ait ¹H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 6.5- 7'de verilmiştir.



Şekil 6. 5: 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

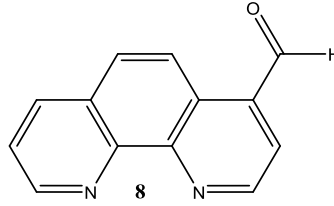


Şekil 6. 6: 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

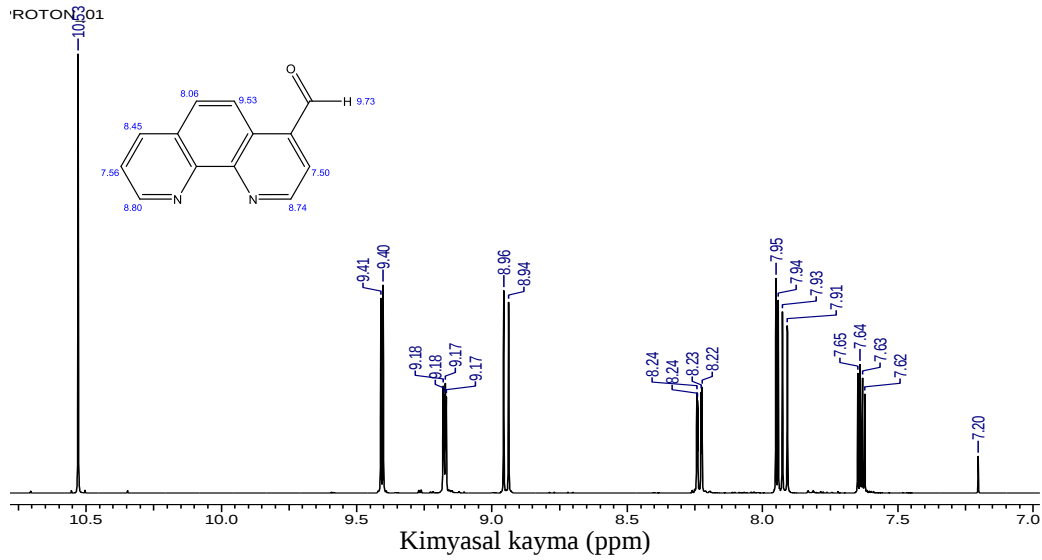


Şekil 6. 7: 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

6.1.4 4-Formil-1,10-fenantrolin (8) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

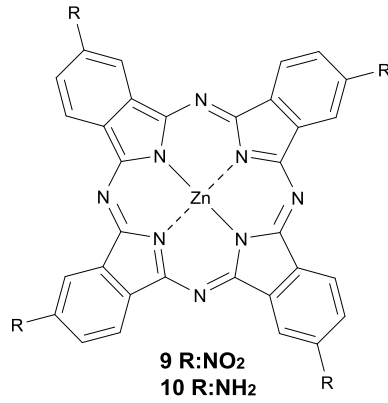


4-Formil-1,10-fenantrolin bileşiği bilinen yöntemlerle 4-metil-1,10-fenantrolin maddesinden metil gruplarının SeO_2 varlığında yükseltgenerek elde edilir. Elde edilen ürünün FTIR ve ^1H NMR spektrumları literatür değerleri ile örtüşmektedir. FTIR spetrumunda 1698 cm^{-1} 'de görülen aldehit grubuna ait pikin görülmesi ve alifatik CH gruplarına ait pikin kaybolması metil gruplarının yükseltgendiğini desteklemektedir. Ayrıca alınan ^1H NMR spektrumunda aldehit grubuna ait proton pikinin $10,53\text{ ppm}$ 'de görülmesi ve $-\text{CH}_3$ protonlarına ait herhangi bir pikin görülmemesi ürünün oluştuğunu desteklemektedir. Aromatik bölgedeki protonlara ait piklerin integrasyonu istenilen ürünün protonları ile uyumludur ve oluştuğunu desteklemektedir. Ürüne ait ^1H NMR spektrumu Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6. 8: 4-Formil-1,10-fenantrolin ^1H NMR spektrumu.

6.1.5 Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) ve tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu

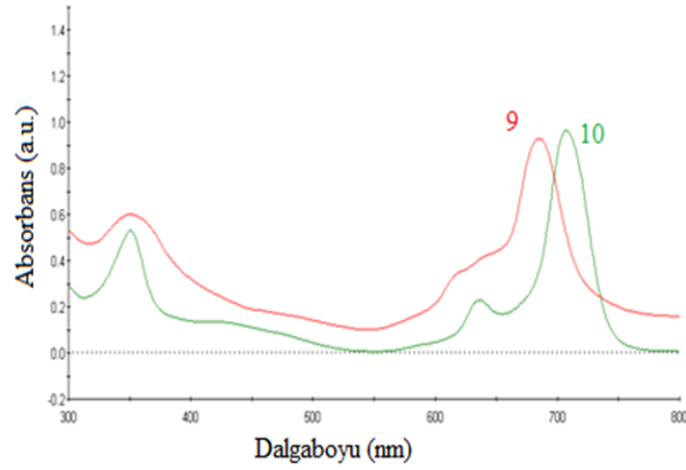


Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) bileşiği 4-nitroftalonitril maddesinin çinko asetat ve DBU varlığında DMF içinde tetramerizasyonu sonucu elde edilir. Elde edilen koyu lacivert renkli ürün çözünürlüğü az olduğundan sadece FTIR, UV-vis ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır ve elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile örtüşmektedir.

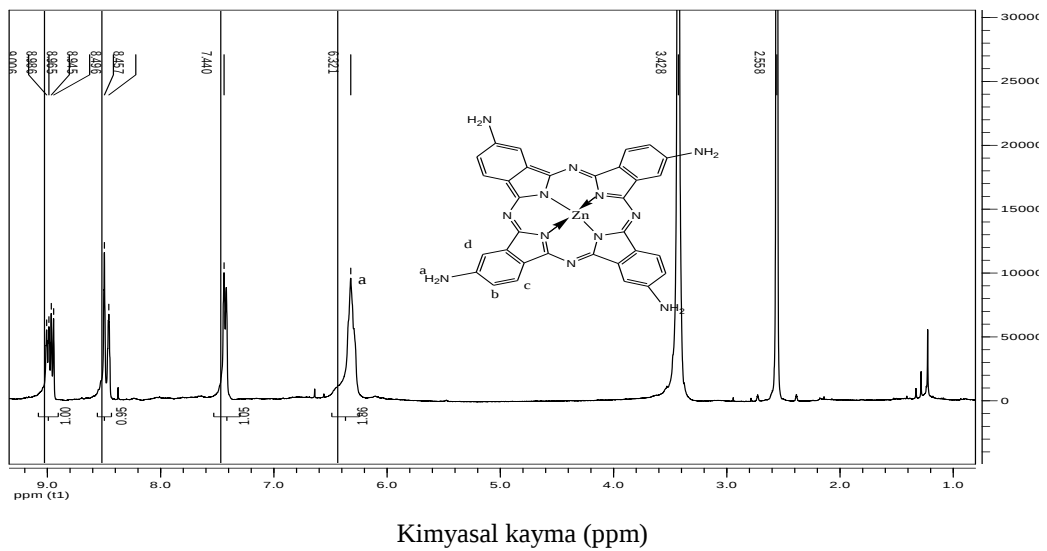
Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) bileşiği, tetranitroftalosiyanoçinko(II) bileşiğinin nitro gruplarının indirgenmesiyle elde edilir. Tetranitroftalosiyanoçinko(II) bileşiği hidrazinmonohidrat ile % 10 Pd-C katalizörlüğünde nitro gruplarının amin gruplarına indirgenmesiyle tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) elde edilir.

Elde edilen ürünün FTIR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir. 10 bileşiğinin FTIR spektrumunda nitro gruplarına ait 1328 ve 1518 cm^{-1} deki piklerin kaybolması ve primer aminler

için önemli ipucu olan 3210 ve 3325 cm^{-1} 'deki piklerin ortaya çıkması indirgenmenin olduğunu gösterir. Aynı zamanda nitro ftalosiyanın bileşiğinin rengi mavi iken aminoftalosiyanın bileşiğinin rengi yeşile kaymıştır. 9 ve 10 bileşiklerinin UV-vis spektrumları karşılaştırılırsa 9 bileşiğinin spektrumunda 688 nm'de görülen Q bandının, 10 bileşiğinin spektrumunda 708 nm'ye doğru batokromik bir kayma olduğu görülür (Şekil 6.9). Alınan ^1H NMR spektrumunda da görülen pikler indirgenmenin gerçekleştiğini desteklemektedir. 10 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda görülen ftalosiyanın halkasının haricinde 6,3 ppm'de iki adet proton pikleri amin piklerinden gelmektedir. 9 ve 10 bileşiklerine ait FTIR spektrumu olarak verilmiştir (EK A.1).

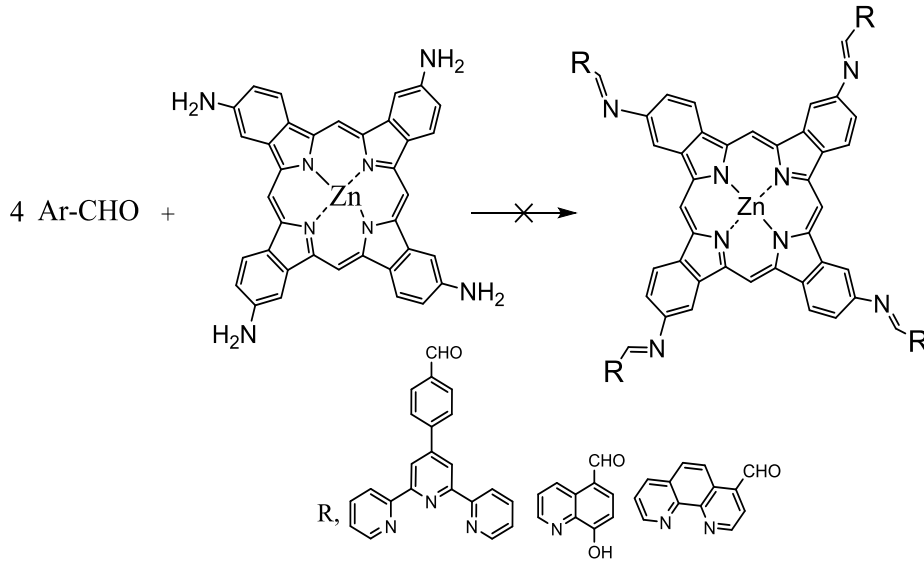


Şekil 6. 9: Tetranitroftalosiyanoçinko(II) (9) ve tetraaminoftalosiyanoçinko(II) (10) bileşiklerine ait Uv-vis. spektrumları.



Şekil 6. 10: 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

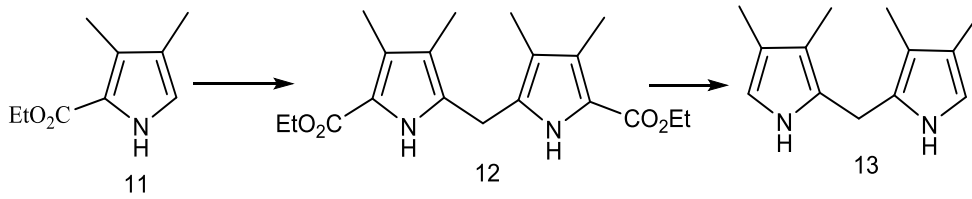
6.1.6 Ftalosiyenin denemeleri



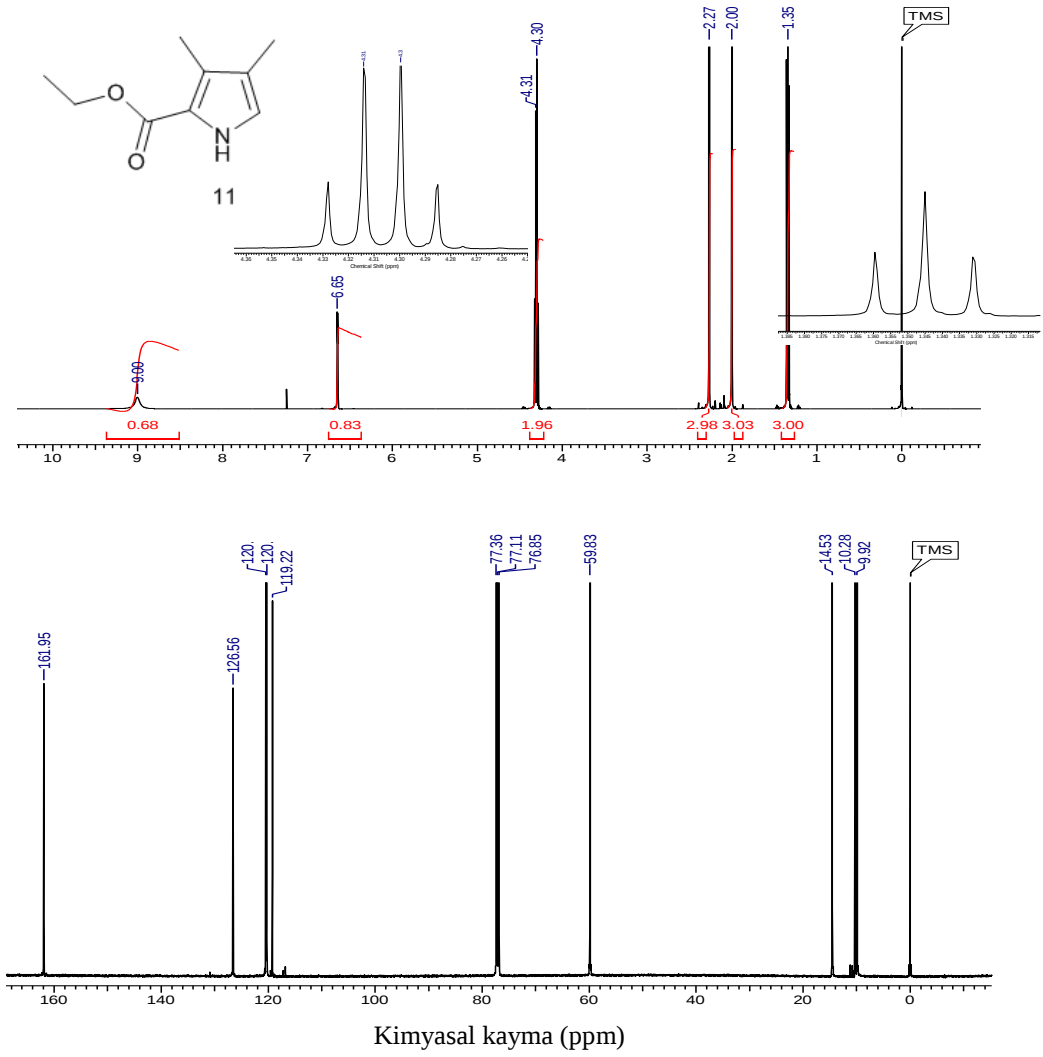
Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) maddesinin sentezlenme amacı; luminesant özellikte metal kompleksleri bilinen hidroksikinolin gibi bileşikleri aldehit grubu ile fonksiyonlandıktan sonra Schiff bazı reaksiyonu sonucu imin köprüsü ile bağlanması daha sonrada metal kompleksleri oluşturulması hedeflenmiştir. Ancak ancak yapılan denemeler sonucu istenilen ürünler elde edilememiştir.

6.2 Porfirinlerin ve Öncüllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

6.2.1 11, 12 ve 13 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu



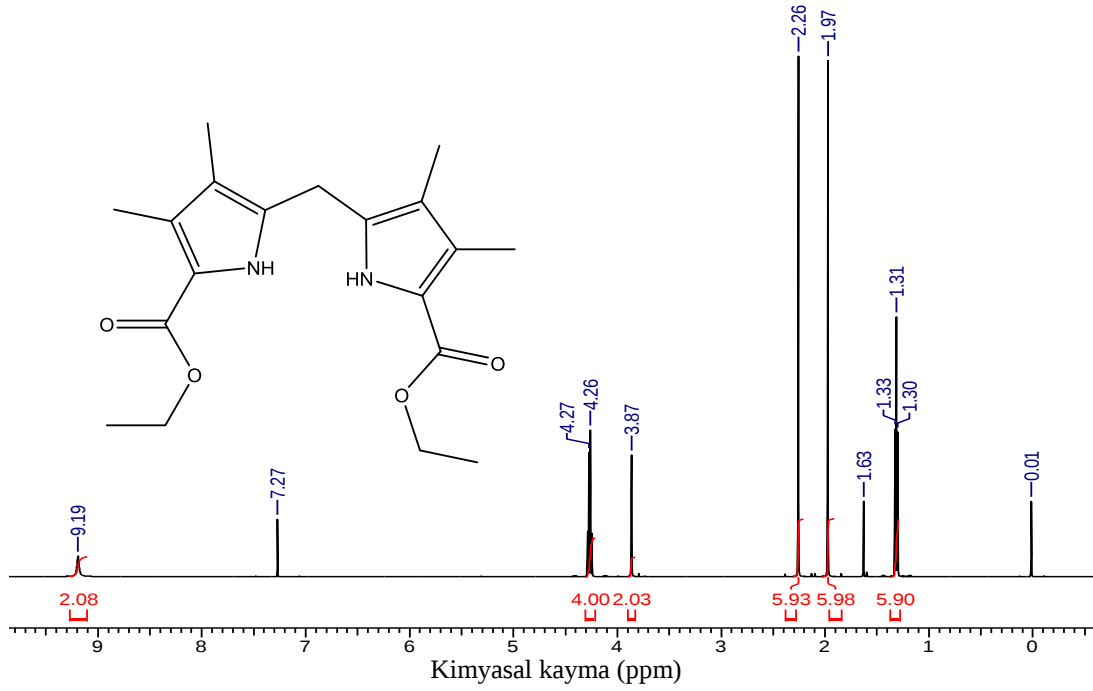
3,4-Dimetil-5-karboksietilpirol (11) bileşiği bilinen yöntemle göre etilsosiyanoasetat ile 2-asetoksi-2-nitrobütanın DBU varlığında silkozasyonu sonucu elde edilir. Elde edilen ürün kloroform ile kısa silika üzerinden geçirilerek saflaştırıldıktan sonra ^1H NMR ve ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilir. Sonuçlar literatür değerleri ile örtüşmektedir (Şekil 6.11).



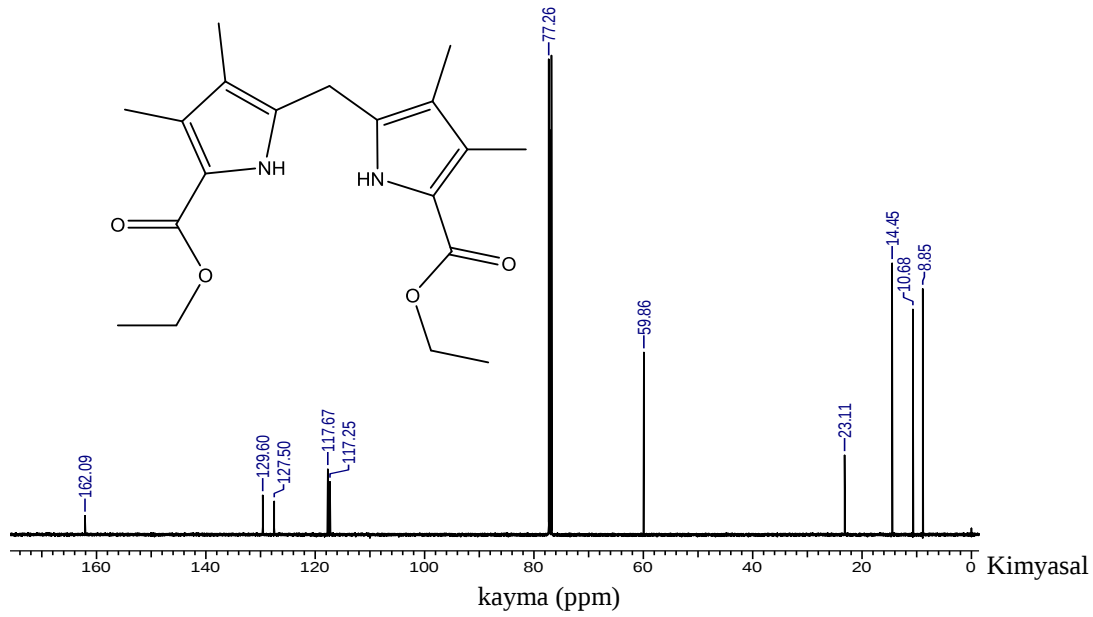
Şekil 6. 11: 11 bileşiğinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

3,3',4,4'-Tetrametil-5,5'-dikarboksietildipirrolmetan (12) bileşiği, 11 bileşiğinin paraformaldehit ve katalitik miktarda derişik HCl asidi varlığında dimerleştirilmesi ile elde edilir. Reaksiyon çözücüsü soğutulduğunda çöken ürün süzülerek ve soğuk çözücü ile yıkanarak saflaştırılır. Beyaz renkli ürünün ¹H, ¹³C NMR (Şekil 6.12) ve kütle spektrumları ile analiz edilmiş olup sonuçlar literatür değerleri ile uyushmaktadır. Prol halkasından gelen NH pikleri 9,01 ppm de görölmektedir. ¹H NMR spektrumuna görölen dipiranlara ait metil köprüsünün protonları 3,87 ppm de görölmektedir. 6,85 ppm'de 11 bileşiğinde görölen α -karbonuna ait protonların görölmemesi dimerleşmenin olduğunu destekler. Prol halkasında β -karbona bağı metil grupları ise iki farklı pik olarak 2,02 ve 2,29 ppm'de görölmektedir. Karboksilik estere ait -CH₂ ve -CH₃ protonları ise sırasıyla 1,30 ppm'de singlet ve 4,34 ppm'de kuartet yarılma ile görölmektedir. Ayrıca ürünün ¹³C NMR spektrumunda görölen 161,95 ppm'deki pik karbonil grubuna ait karbon atomunun

pikidir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 6.12 ve 13'de verilmiştir. Kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.2).



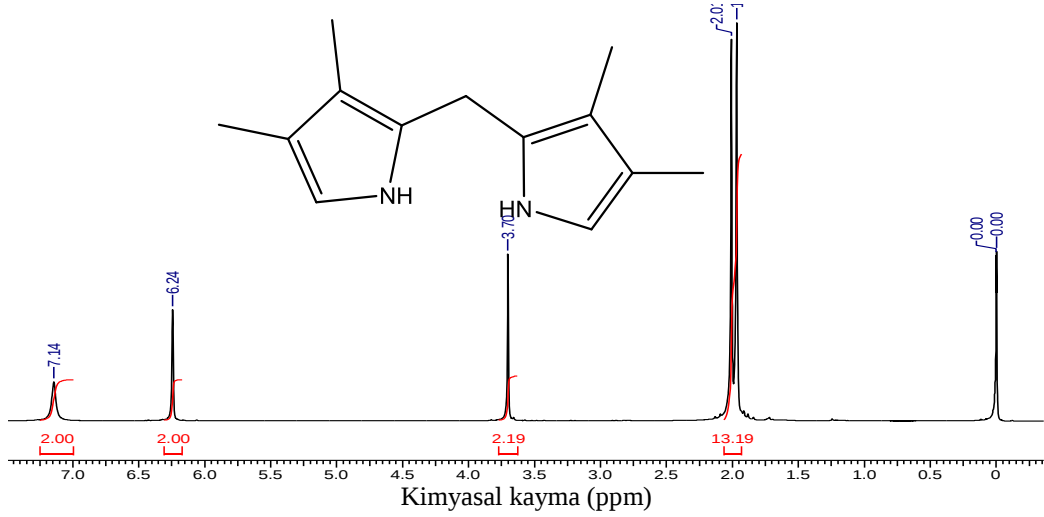
Şekil 6. 12: 12 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



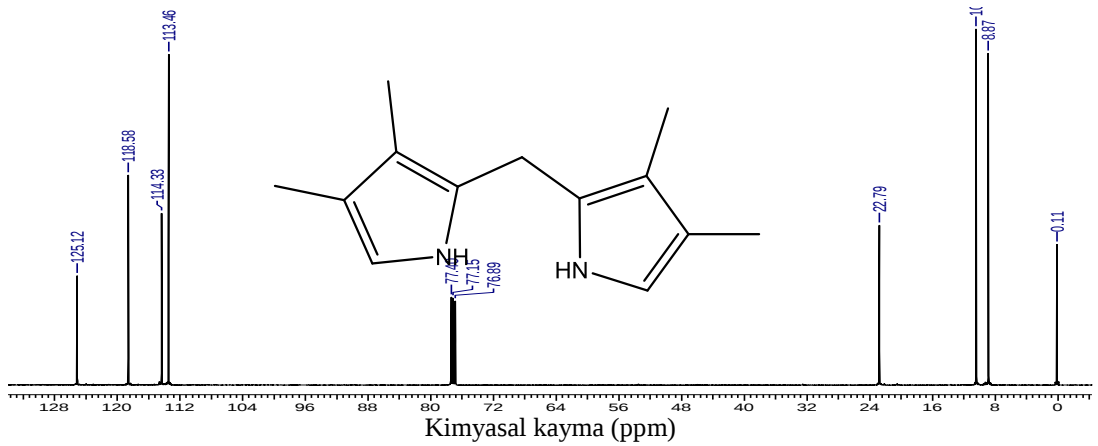
Şekil 6. 13: 12 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

Tetrametildipirolmetan bileşiği (13) tetrametil-dikarboksietildipirolmetan (12) bileşiğinin karboksilik esterlerinin KOH ile etilenglikol içinde yüksek sıcaklıkta kırılmasıyla elde edilir. 13 kararsız olduğundan stabilize etmek için hidrazinmonohidrat reaksiyon ortamına eklenir. Krem-beyaz arası renkteki ürün

havada kolayca oksitlendiği için bir sonraki aşamada saflaştırılmadan direkt kullanılır. Saklamak için azot gazı altında buzdolabında muhafaza edilebilir. Ürünün ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrumları ile bekletilmeden analiz edilir ve sonuçlar literatür değerleri ile uyuşmaktadır. ^1H NMR spektrumunda pirol halkasındaki β -karbonlara ait protonlar 1,97 ve 2,01 ppm'de görülmektedir. 12 nolu ana bileşikte görülen 2,26 ppm'deki pik 2,01 ppm'e kaymıştır. $-\text{CH}_2$ köprüsüne ait pik 3,70 ppm'de singlet olarak görülmektedir. 6,24 ppm'de görülen pik ise pirol halkasına ait α -karbon üzerindeki protona aittir. Pirol halkasına ait $-\text{NH}$ pikleri ise 7,14 ppm'de yaygın olarak görülmektedir. 12 ve 13 bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında ester karbonlarına ait 161, 59 ve 14 ppm'de görülen piklerin kaybolması ester grubunun kırıldığını ispatlar. Kütle spektrumunda mol pikinin görülmesi 13 bileşiğinin oluştuğunu destekler. Kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.3).

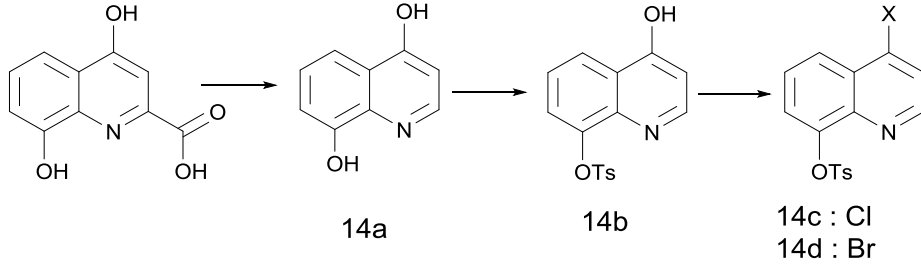


Şekil 6. 14: 13 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6. 15: 13 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

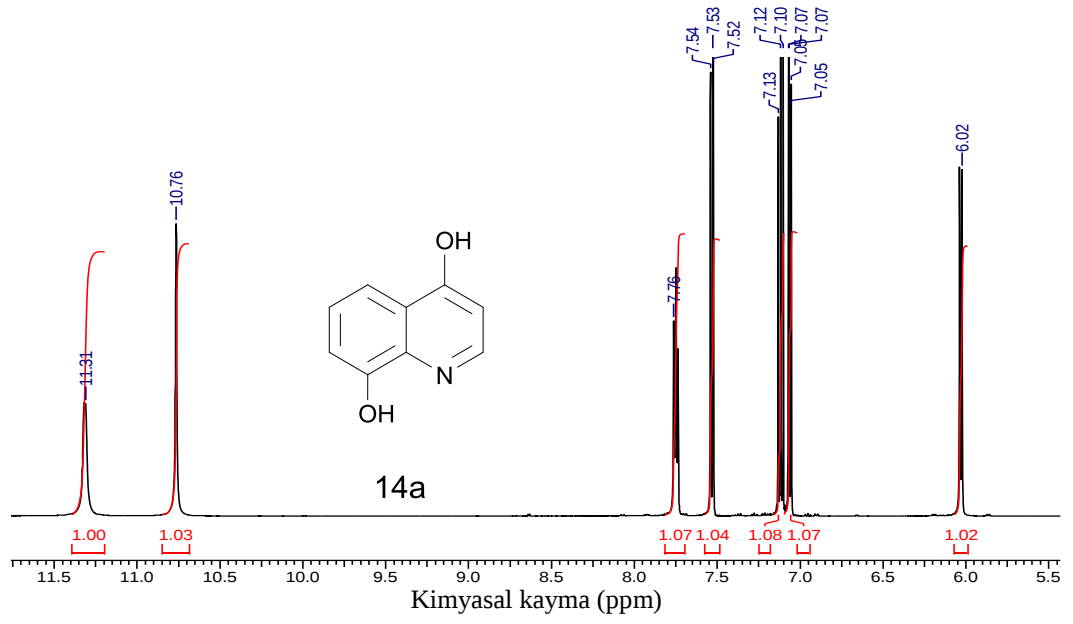
6.2.2 4,8-Dihidroksikinolin, 4-hidroksi-8-tosiloksikinolin ve 4-kloro-8-tosiloksikinolin 4-bromo-8-tosiloksikinolin (14-a,b,c,d)



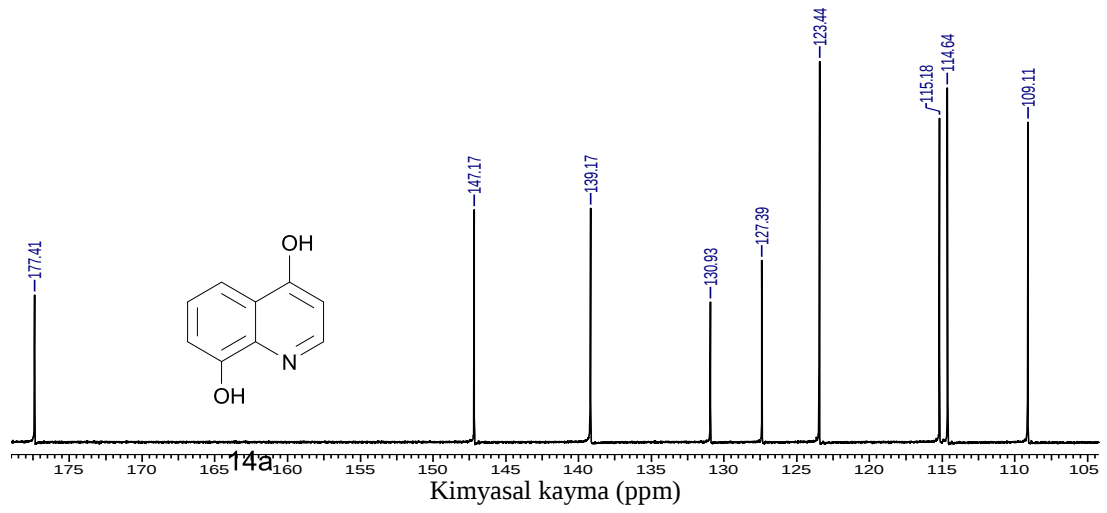
4,8-Dihidroksikinolin bileşiği (14a), 4,8-dihidroksikinolin-2-karboksilik asitin difenileter içinde 240-250 °C'de dekarboksilasyonu ile elde edilir. Ardından 8 konumundaki hidroksil grubu ekivalent miktarda NaOH ile çözüldükten sonra aynı ekivalent miktarda paratoluensülfonilklorür ile korunması ile 14b ve daha sonra 4 konumundaki hidroksil grubu ise POCl₃ veya POBr₃ ile halojenlenmesiyle 14c veya 14d elde edilir. Her aşamada saflaştırılan ürünler ¹H ve ¹³C NMR ile analiz edilir ve sonuçları literatür değerleri ile örtüşmektedir.

14 a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda görülen 10,76 ile 11,31 ppm'de görülen pikler hidroksil gruplarına ait piklerdir. Aromatik protonlara ait piklerin integrasyonun tam örtüşmesi karboksilik asitin kırıldığını gösterir. ¹³C NMR spektrumunda karbonil karbonlarına ait pikin görülmemesi de karbonil grubunun kırıldığını destekler.

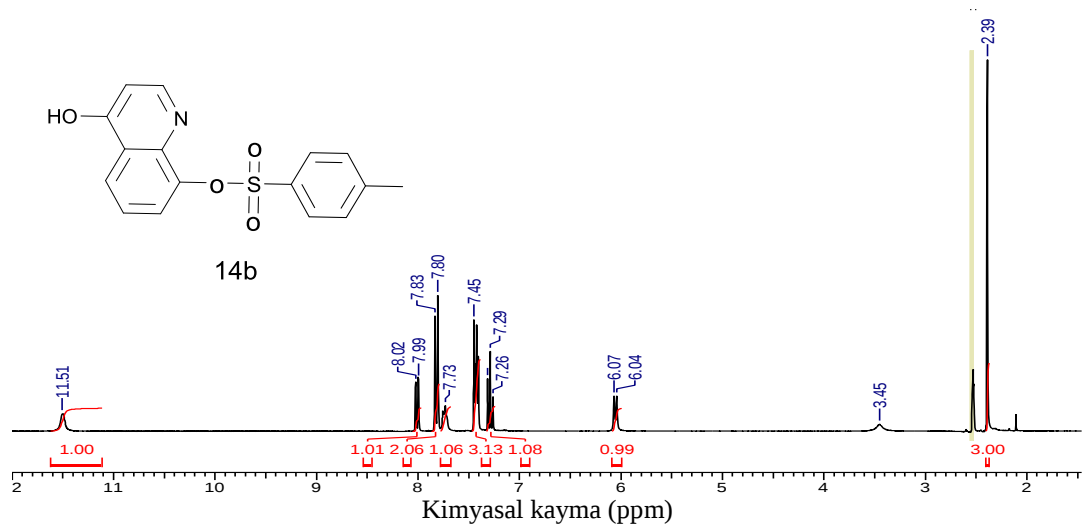
14a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda görülen 10,76 ppm'de görülen hidroksil protonlarından birinin kaybolması ve 2,39 ppm'de tosil grubundan gelen tolil metillerine ait -CH₃ protonlarının ortaya çıkması 14b bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Diğer hidroksil protonlarının tosillenmemesinin nedeni yapıdaki piridin halkasındaki azot atomu ile 5 konumundaki hidroksil grubu arasında bir rezonans yapının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aromatik protonlara ait piklere yeni piklerin eklenmesi ve integrasyonun tam örtüşmesi yapının oluştuğunu gösterir. 14b bileşiğinin halojenlendiğinin en önemli kanıtı 14a ve 14b bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarında 6 ppm civarında görülen pikin daha düşük alana doğru kaymasıdır. 14b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda 11,5 ppm civarında görülen aromatik OH grubuna ait potona ait pikin kaybolması da halojenlenmenin gerçekleştiğini destekler. Ayrıca oluşan ürünün çözünürlüğünün de farklı çözücülerde değişmesi yapının halojenlendiğini gösterir. Örneğin 14b kloroformda çözünmezken 14c kloroformda çok iyi çözünürlük kazanır.



Şekil 6. 16: 14a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

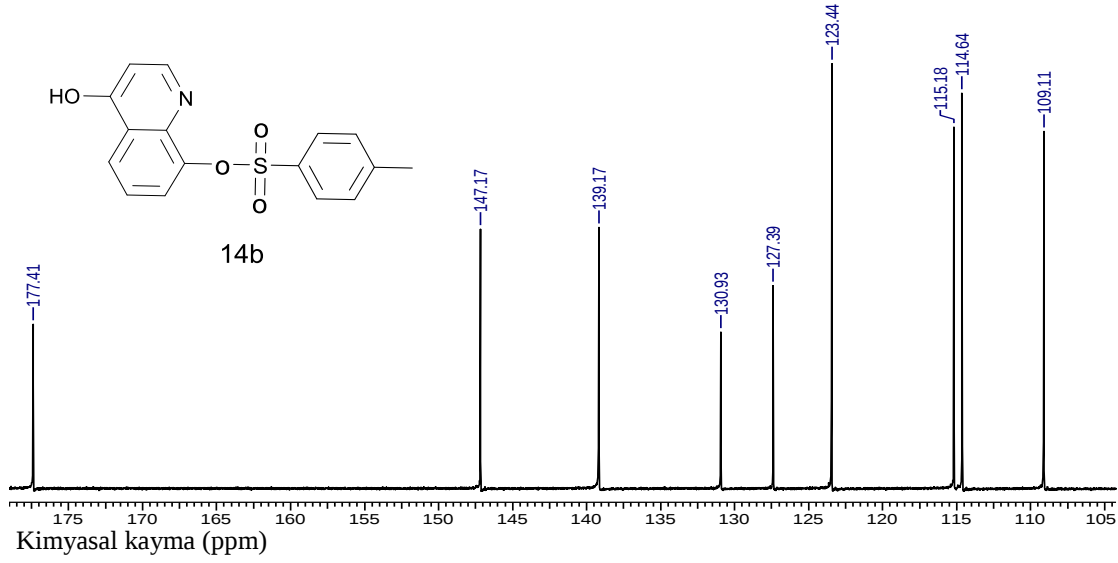


Şekil 6. 17: 14a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

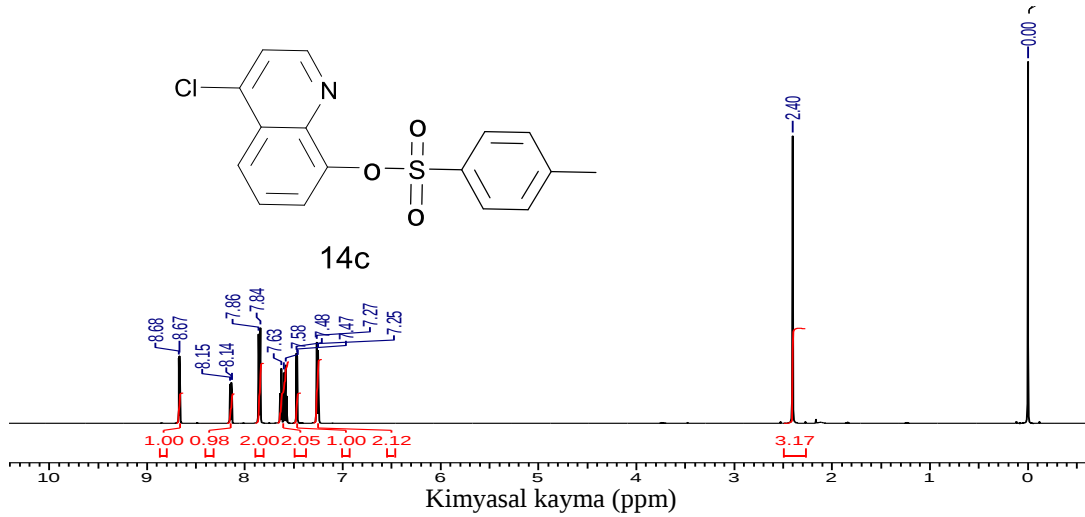


Şekil 6. 18: 14b bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

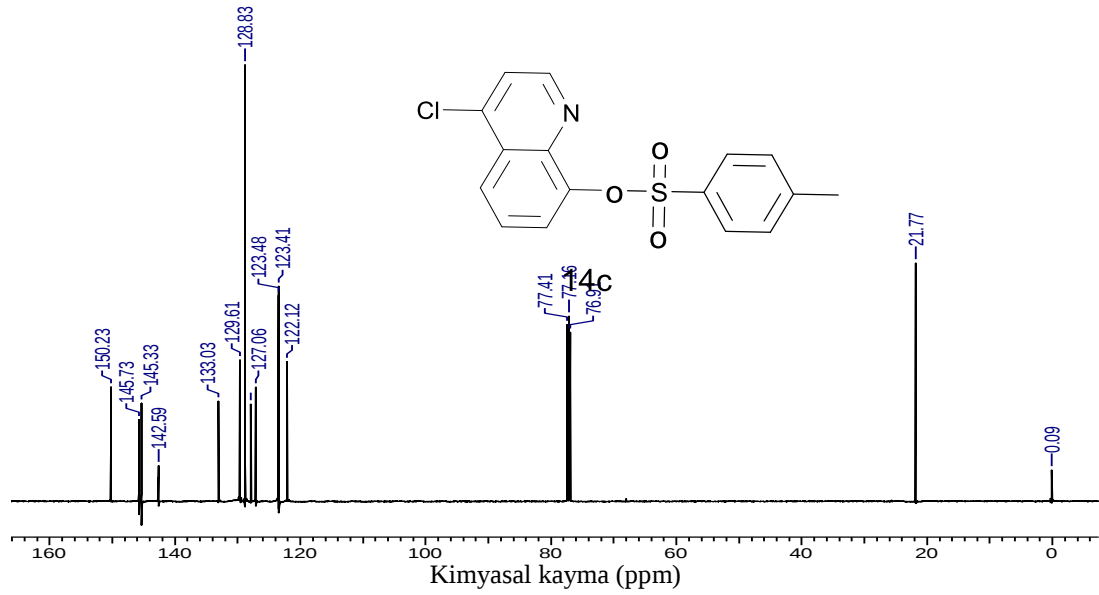
14b bileşiğinin halojenlendiğinin en önemli kanıtı 14a ve 14b bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarında 6 ppm civarında görülen pikin daha düşük alana doğru kaymasıdır. 14b bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda 11,5 ppm civarında görülen aromatik OH grubuna ait potona ait pikin kaybolması da halojenlenmenin gerçekleştiğini destekler. Ayrıca oluşan ürünün çözünürlüğünün de farklı çözücülerde değişmesi yapının halojenlendiğini gösterir. Örneğin 14b kloroformda çözünmezken 14c kloroformda çok iyi çözünürlük kazanır.



Şekil 6. 19: 14b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

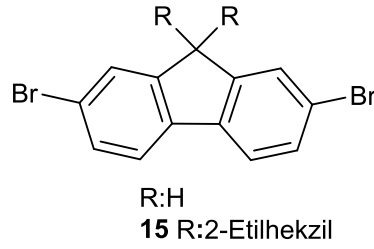


Şekil 6. 20: 14c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6. 21: 14c bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

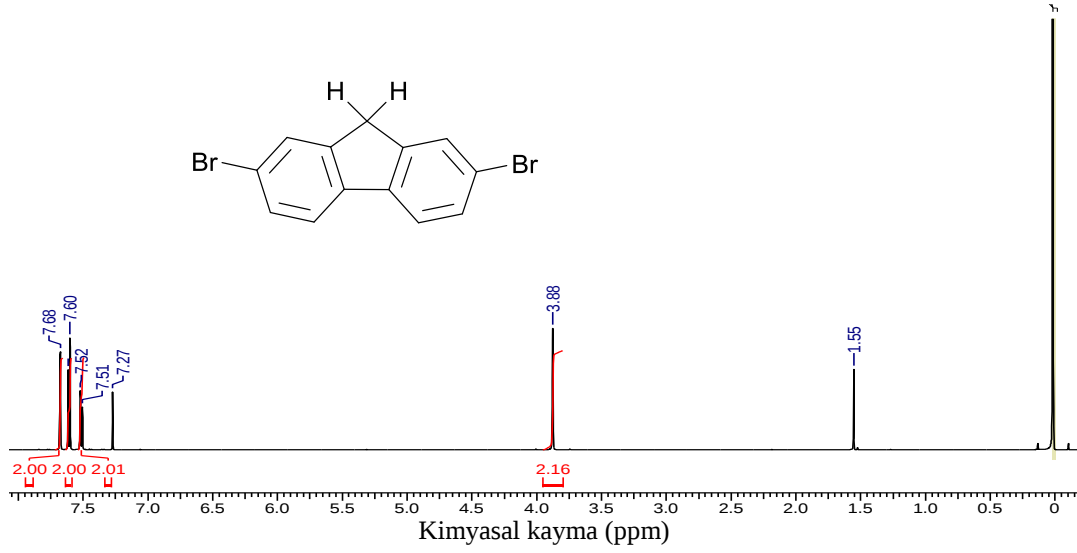
6.2.3 2,7-Dibromo-9H-florin ile 2,7-dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (15) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu



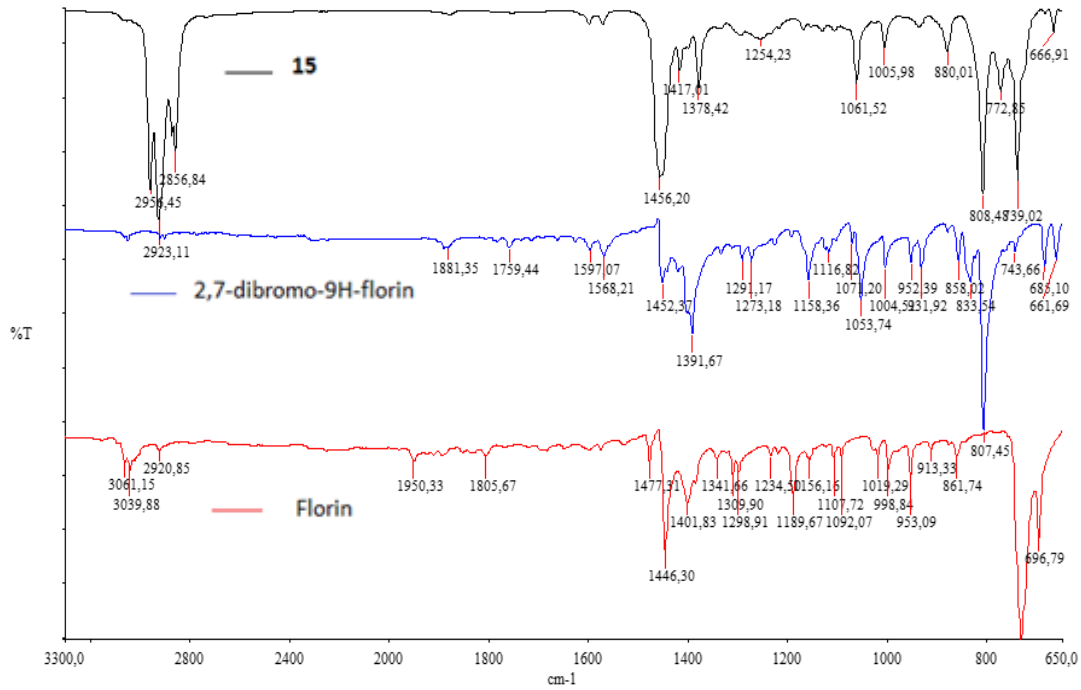
2,7-Dibromoflorin bileşiği florin bileşiğinin katalitik bromlanması sonucu elde edilir ve karakterize edilir. ^1H NMR spektrumunda benzen halkalarına ait protonlar 7,51-7,88 ppm aralığında görülmekte, florin bileşiğinin 9 konumundaki CH_2 protonları ise 3,88 ppmde görülmektedir.

2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (15), 2,7-dibromo-9H-florin bileşiğinin 9 pozisyonundaki protonlarının alkil halojenür ile reaksiyonundan elde edilir. Burada alkil halojenür olarak 2-etilhekzilbromür seçilmiştir. 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiği (15) 2-etilhekzilbromür ile 2,7-dibromo-9H-florin bileşiğinin NaOH varlığında, TBAB faz transfer maddesinin yardımıyla DMSO-su ortamında HBr eliminasyon sonucu elde edilir. Yağımsı ürün saflaştırıldıktan sonra alınan FTIR ve ^1H NMR spektrumunda görülen alkil gruplarına ait spektrumlar ürünün elde edildiğini desteklemektedir. Ayrıca 2,7-dibromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin

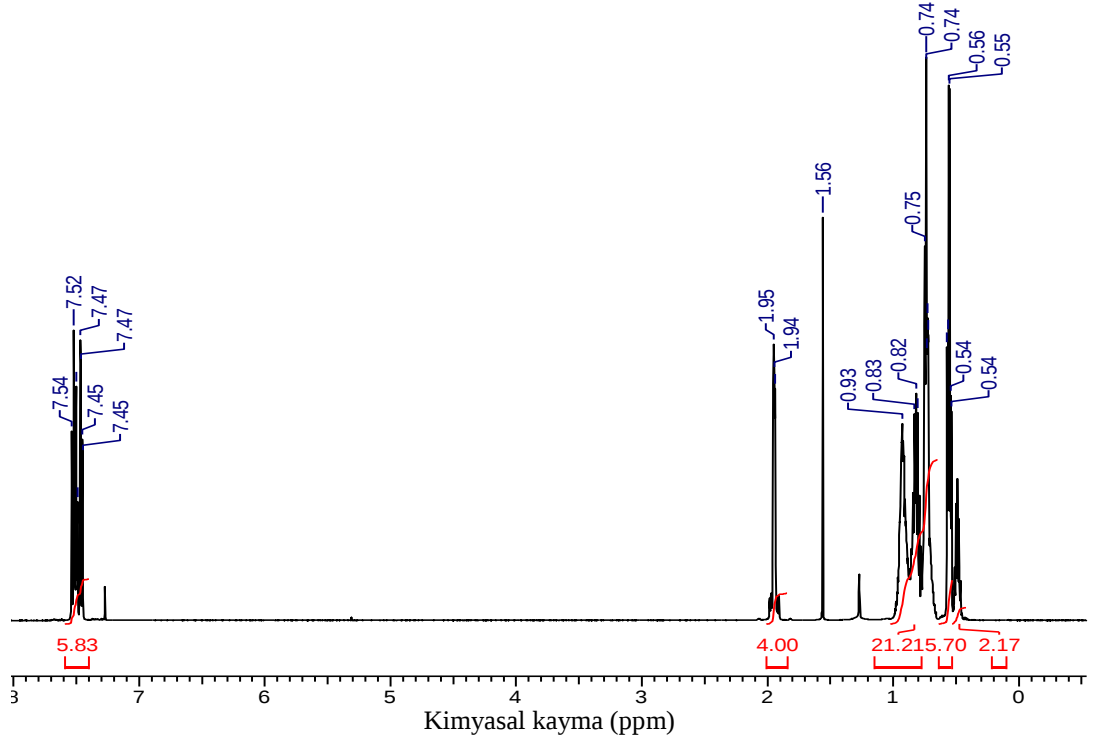
bileşiminin ^1H NMR spektrumunda, 2,7-dibromoflorin bileşiminde 3,88 ppm' de görülen $-\text{CH}_2$ piklerinin kaybolması 2,7-dibromoflorinin alkillendiğini destekler.



Şekil 6. 22: 2,7-Dibromoflorin bileşimine ait ^1H -NMR spektrumu.

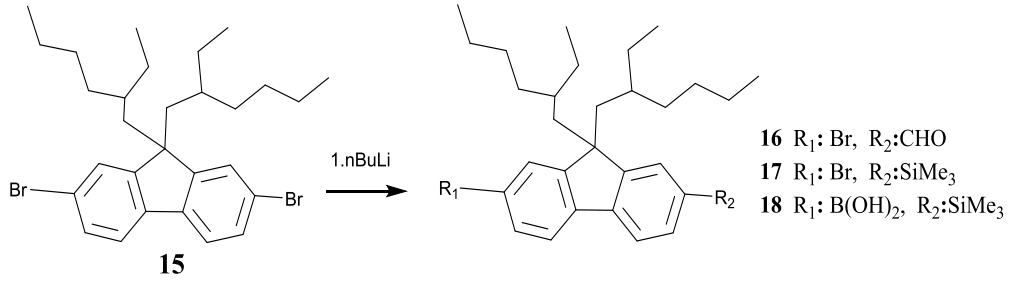


Şekil 6. 23: Florin, 2,7-dibromo-9H-florin ve 15 bileşimine ait FTIR spektrumu.

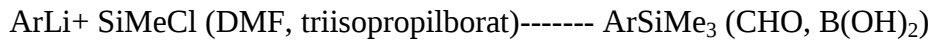
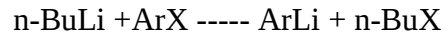


Şekil 6. 24: 15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

6.2.4 7-Bromo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin-2-karbaldehit (16), 2-bromo-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (17), (9,9-Bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu



Organolityum bileşikleri kuvvetli bir bazdır ve aynı zamanda nükleofildirler. Aromatik halojenürlerin trans reaksiyonlarında kullanırlar. Burada n-BuLi kullanılmıştır ve aşağıda verilen nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [128].



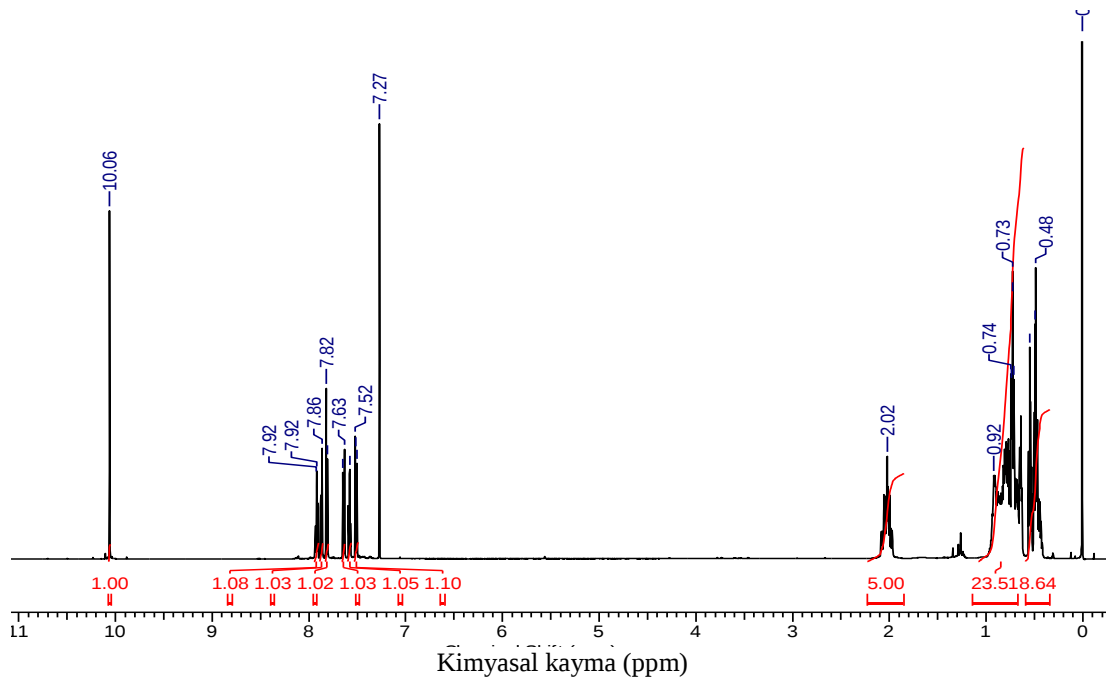
n-BuLi havaya hassas son derece reaktif bir nukleofildir ve bu yüzden reaksiyonlar son derece kuru ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

16 nolu bileşiği elde etmek için n-BuLi yarım ekivalent miktardan biraz az kullanılmıştır. Saflaştırma sırasında oluşan aldehitli bileşik heksanda yürümezken

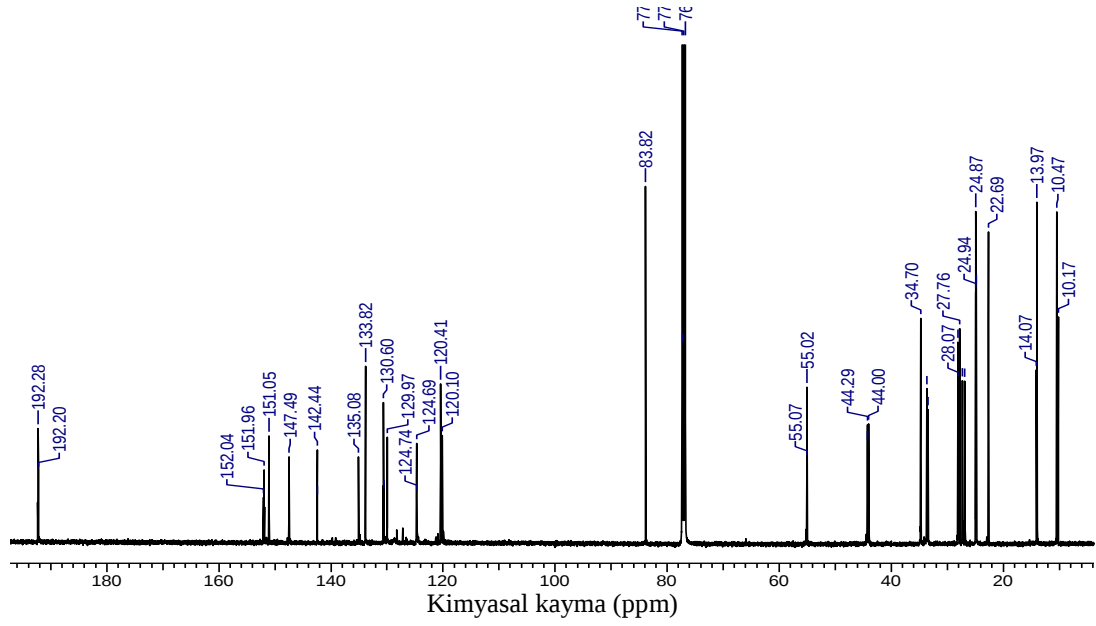
reaksiyona girmemiş reaktant kolayca uzaklaştırılabilir fakat fazla miktarda n-BuLi eklenirse florin bileşiği heriki taraftan karbonillenecek ve bu iki aldehiti birbirinden ayırmak daha zor olacaktır. 15 bileşiğinin tek tarafından karbonillendiğinin en önemli kanıtı alınan ^1H NMR spektrumunda 10.5 ppm'de aromatik protonlara göre integrasyonu sonucu tek proton pikinin görülmesi ve ^{13}C NMR spektrumunda ise karbonil karbon pikinin 160 ppm'de görülmesidir. Alınan kütle spektrumu da 16 bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.4).

15 ve 16 bileşiklerine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında 16 bileşiğinde görülen karbonil titreşimine ait 1650 cm^{-1} 'deki pik hariç hemen hemen aynı spektrum elde edilmektedir. Bileşiklere ait IR spektrumları ek olarak verilmiştir (EK A.5)

17 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda görülen SiMe_3 gruba ait metil protonlarının 0,3 ppm'de görülmesi ve integrasyonun aromatik piklerle orantılı olması bileşiğin oluştuğunu gösterir. Trimetilsilan grupları koruyucu gruptur ve daha sonra ICl ile kolayca tekrar bileşiğin halojenlenmesine olanak vermektedir.

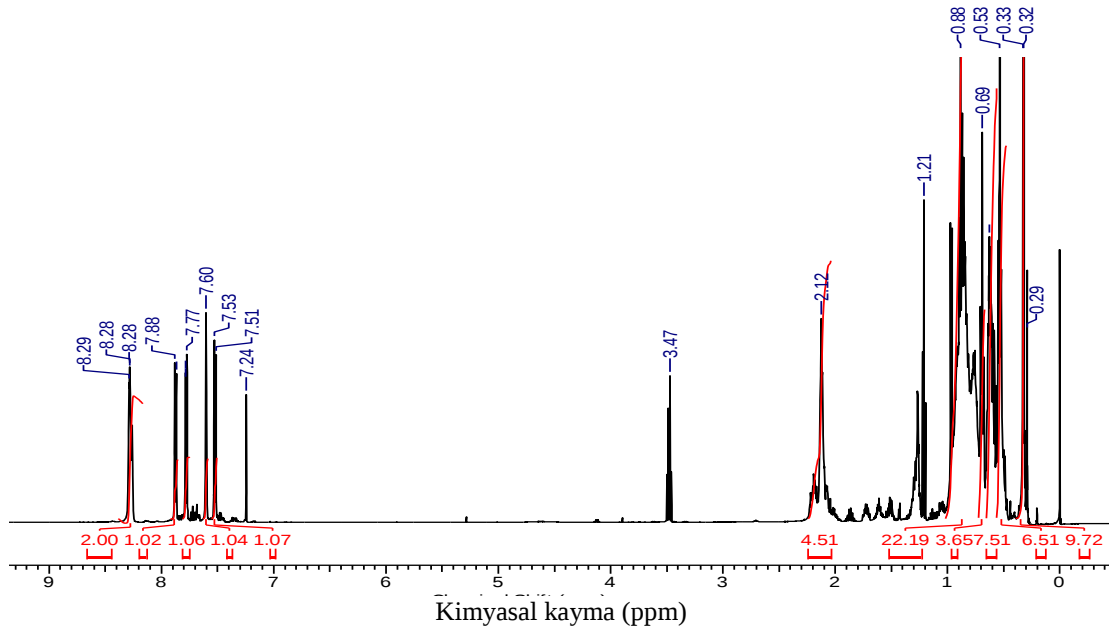


Şekil 6. 25: 16 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

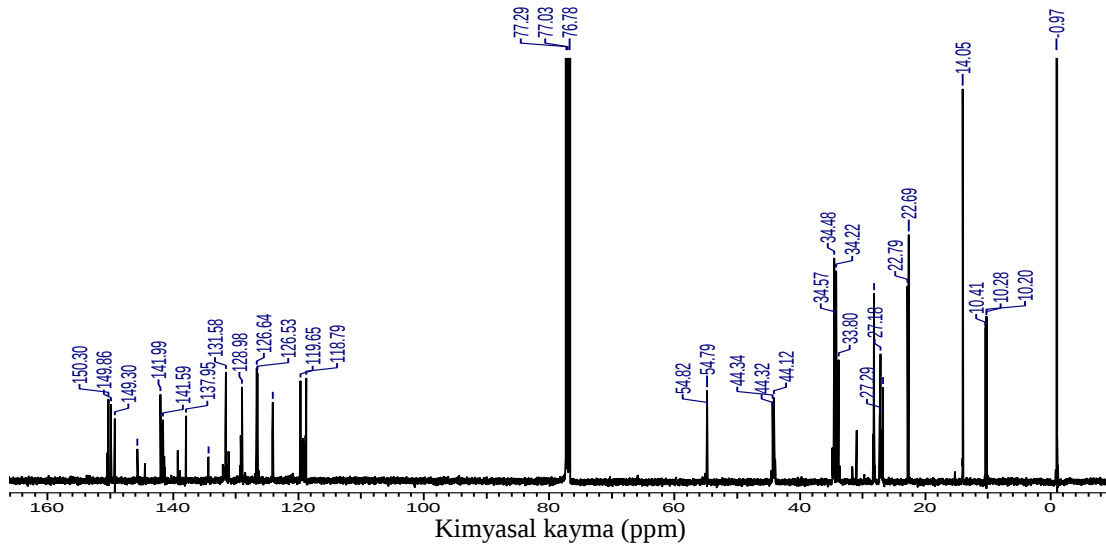


Şekil 6. 26: 16 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

18 bileşiğinin alınan FTIR septrumunda boronik asit grubuna ait gerilme ve bükülme bantlarına ait 1324 ve 1346 cm^{-1} 'de görülmesi ve 3217 cm^{-1} 'de OH grubuna ait titreşim piklerinin görülmesi 17 bileşiğinin boronlandığını gösterir. 15, 17 ve 18 bileşiklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A. 6).



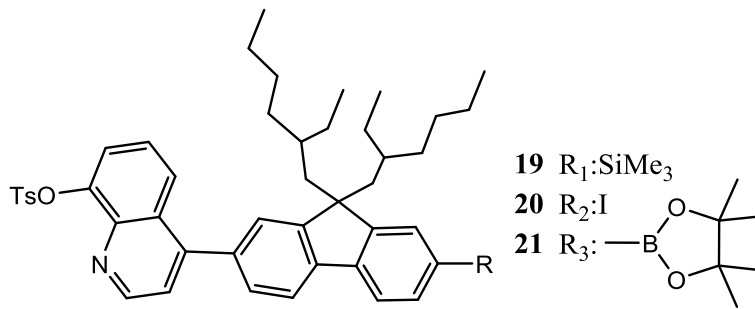
Şekil 6. 27: 17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6. 28: 17 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

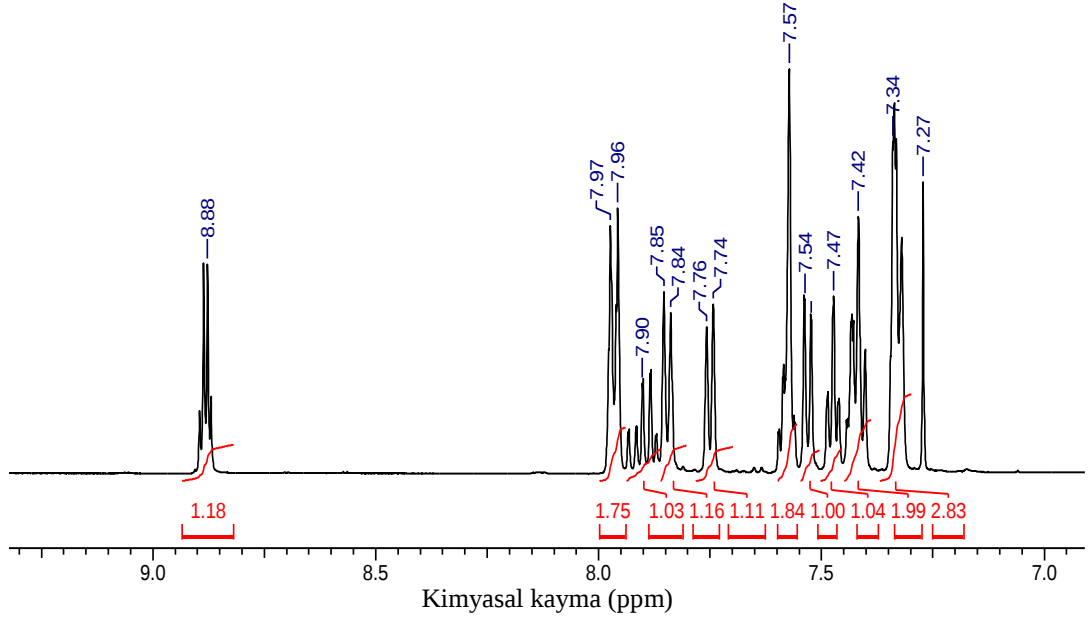
6.2.5 19, 20 ve 21 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu organoboranlar ile organohalojenlerin paladyum katalizörü varlığında tepkimeleri sonucu C-C bağının oluşmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Bor bileşiğinin yan ürünlerinin suda çözünmesi ve daha ılıman koşullarda gerçekleşmesi Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonun avantajlarındandır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun ayrılan gruba göre reaktivitesi $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} > \text{Cl}$ şeklinde değişmektedir [129]. Bu çalışmada reaktivitesi en düşük Cl içerdiğinden florin bileşiğinin bir tarafı trimetil silan ile korunmuştur. Aksi halde diğer ucu brom içeren florinin boronik asit türevinin kendi içinde kenetlenmesi daha olasıdır.

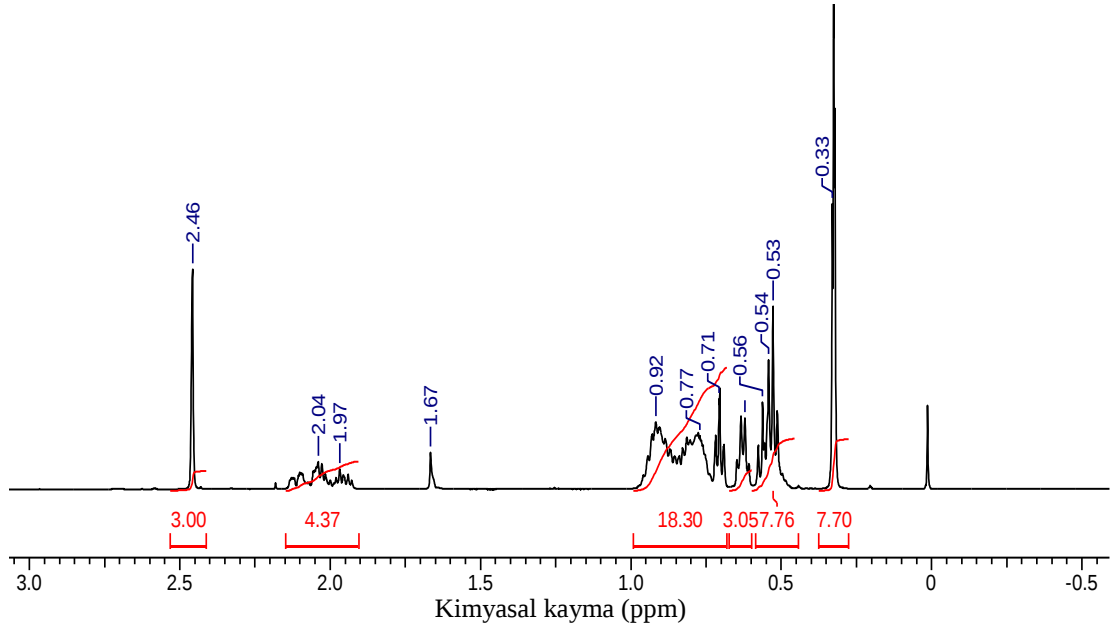


2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-trimetilsilil-9,9-bis(2-etilhekzil)florin bileşiği (19), Suzuki-Miyaura yöntemine göre 4-kloro-8-tosiloksikinolin (14-c) ve (9,9-bis(2-etilhekzil)-7-(trimetilsilil)-9H-florin-2-il)boronik asit (18) bileşiklerinin NaHCO_3 varlığında ve $\text{Pd(PPh}_3)_4$ katalizörlüğünde THF-su içerisinde oksijensiz ortamda kaynatılması ile elde edilir. Elde edilen ürüne ait kütle ve ^1H NMR spektrumları ürünün oluştuğunu desteklemektedir. Ürünün ve ^1H NMR spektrumunda 0,33

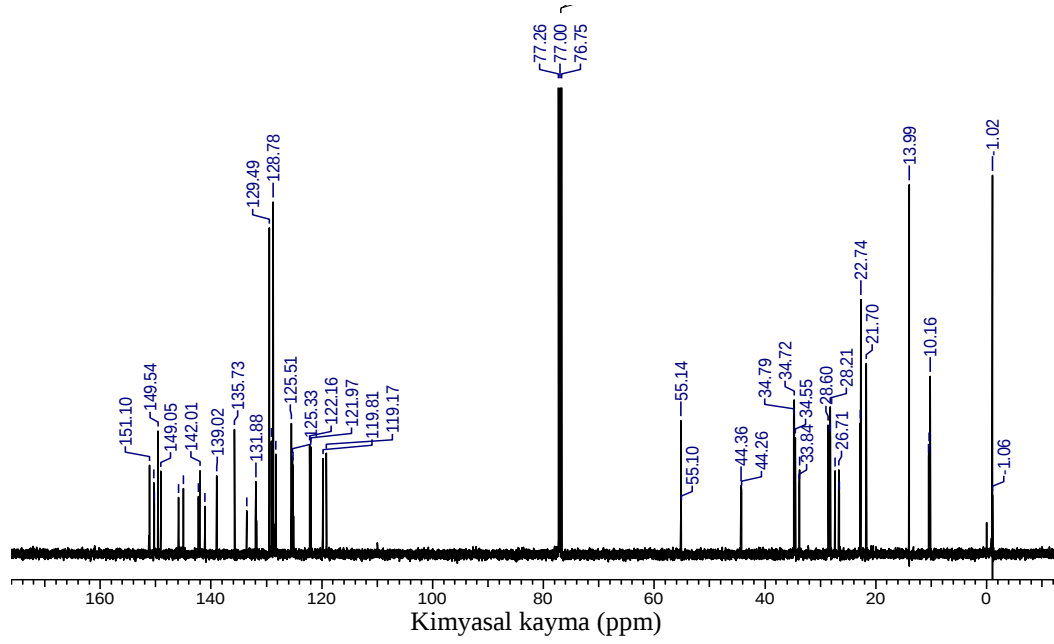
ppm'de görülen trimetil silan grubundan gelen metil grubuna ait protonların varlığı ve 0,53-0,92 ve 2,04 ppm'de alkil protonlarının görülmesinin yanında 2,46 ppm'de görülen tosil grubuna ait metil protonlarının varlığı ve aromatik alanda kinolin bileşiğinden gelen yeni piklerin oluşması bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. 19 bileşiğine ait kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.7).



Şekil 6. 29: 20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

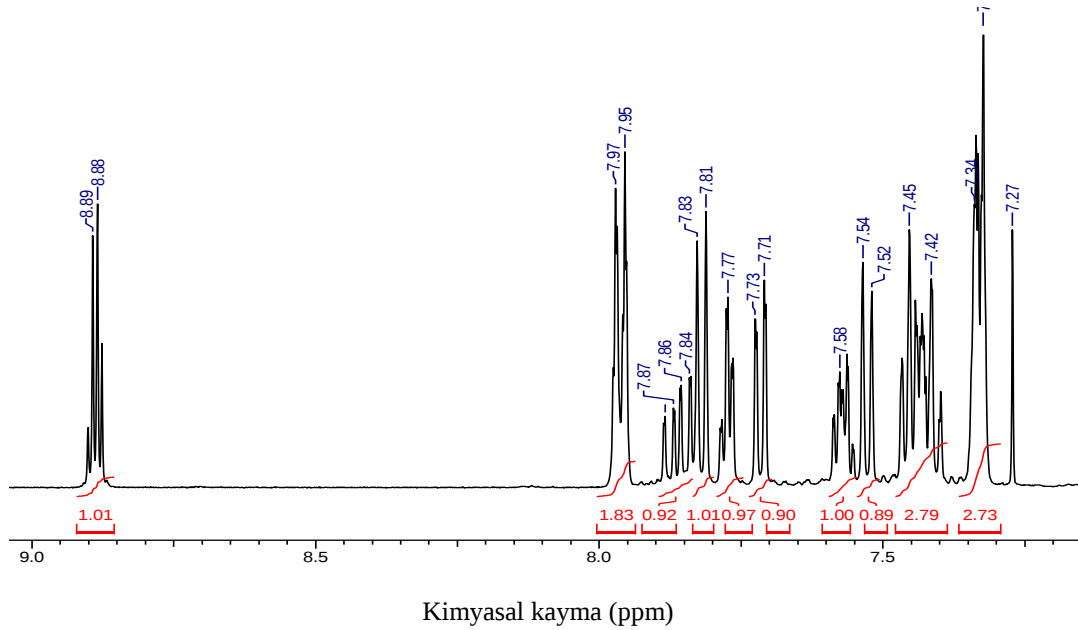


Şekil 6. 30: 20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu devamı.

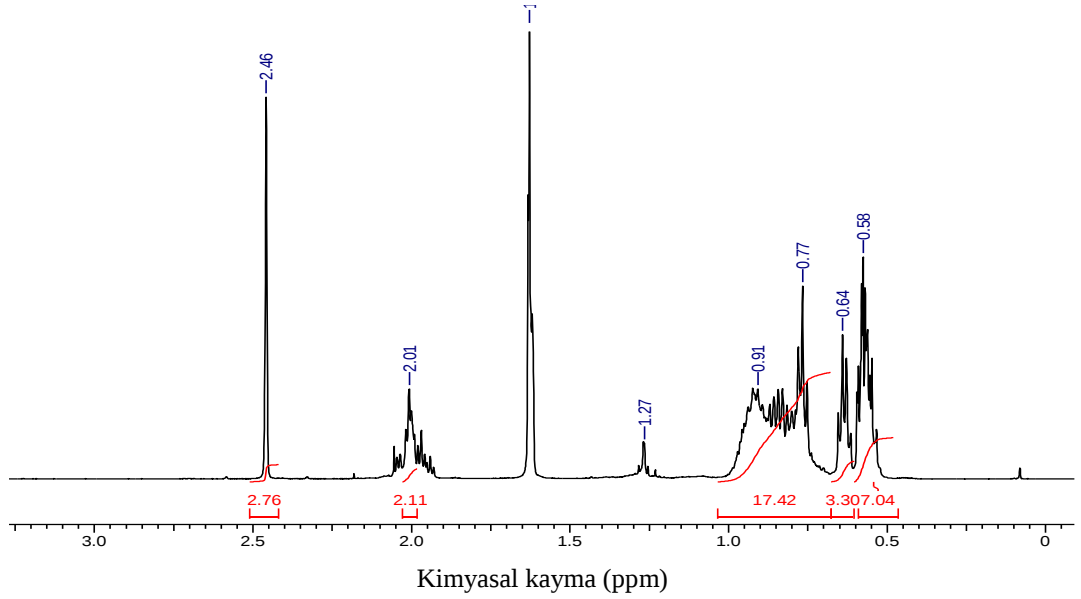


Şekil 6. 31: 20 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

2-(8-Tosiloksikinolin-5-il)-7-iyodo-9,9-bis(2-etilhekzil)florin (20) bileşiği, 19 bileşiğinin iyodomonoklorür varlığında trimetilsilil gruplarının yerdeğiştirme reaksiyonu ile elde edilir. Kırmızı renkli ICl çözeltisi 19 nolu bileşiğin çözeltisine eklendiği zaman renk açılmasının görülmesi tepkimenin gerçekleştiğinin ipucudur. Saflaştırmadan sonra elde edilen koyu yağmsı ürünün alınan NMR ve kütle spektrumları maddenin oluştuğunu göstermektedir. 20 bileşiğine ait kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.8).

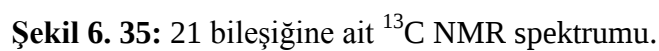
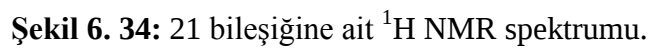


Şekil 6. 32: 20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

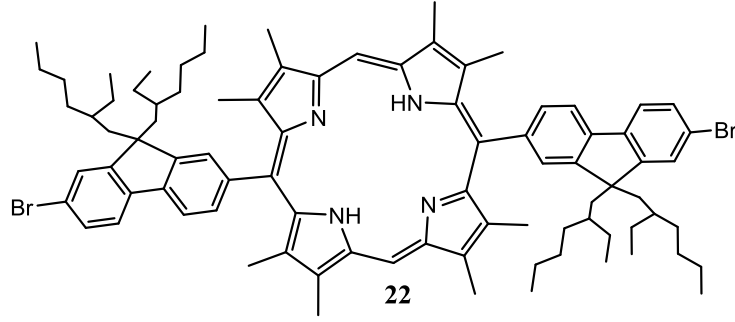


Şekil 6. 33: 20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (devamı).

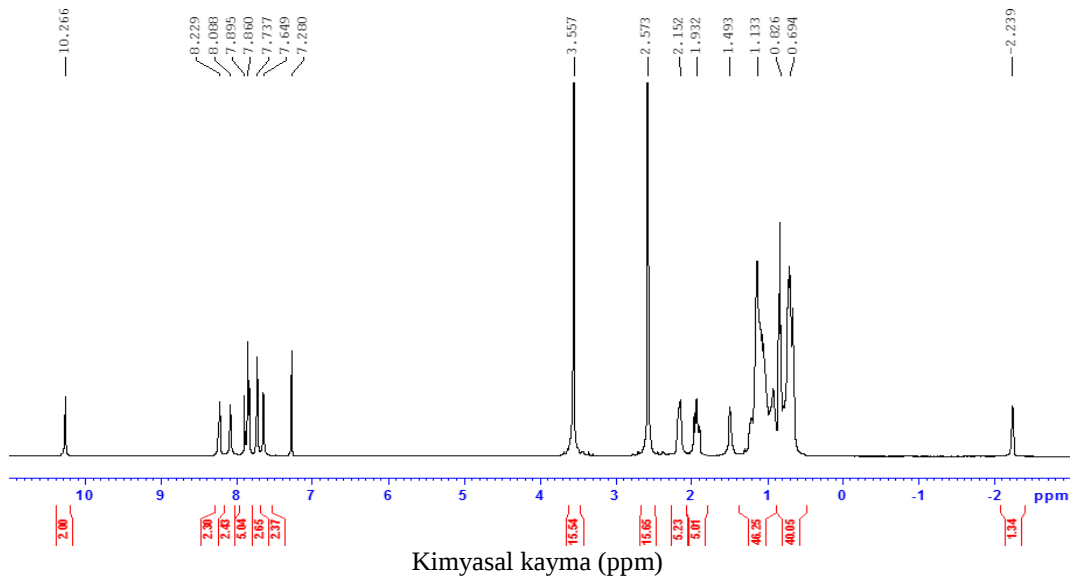
n-BuLi ile boronlama daha ucuz yöntem olmasının yanında oluşan yan ürünlerin suda çözünür olmasından kolayca uzaklaştırılabilir ve ürünün saflaştırılması kolaydır. Fakat 21 bileşiğinin yapısında bulunan kinolin grubu üzerindeki piridin halkasından bir yerdeğiştirme tepkimesi verebileceğinden daha pahalı ve zahmetli olan paladyum asetat katalizörlüğünde boronik ester türevi elde edilir. Elde edilen ürün saflaştırıldıktan sonra alınan ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında borolan grubuna ait protonların ve karbonpiklerinin görülmesi 20 nolu bileşiğin paladyum asetat varlığına DMSO veya DMF içinde yüksek verimle sentezlendiği görülmüştür. 20 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, 20 nolu ana bileşiğin ^1H NMR spektrumunda görülen trimetilsilan grubuna ait 0,33 ppm'de metil protonlarının kaybolması ve 1,40 ppm'de borolan grubuna ait metil grubuna ait proton pikinin ortaya çıkması yapıyı destekler. ^{13}C NMR spektrumunda ise 83 ppm'de görülen pik dioksoborolan grubundan gelen kuartet karbonlara aittir. 21 bileşiğine ait kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.9).



6.2.6 Meso –bis(bromoflorin)porfirin (22) sentezi ve karakterizasyonu

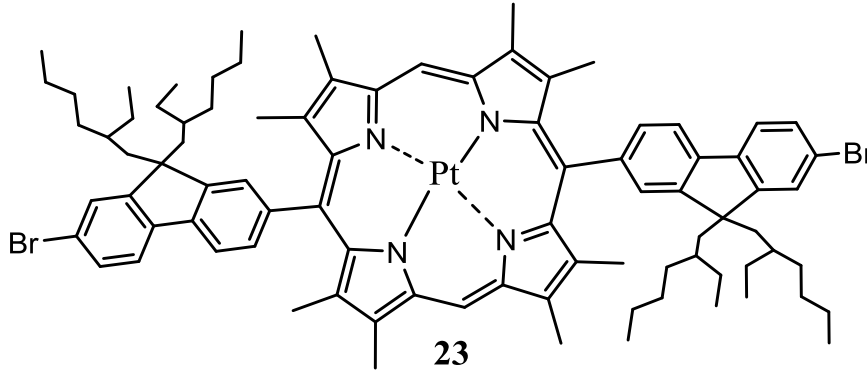


Porfirinler genel olarak pirol ve aldehit grubunun önce tetramerizasyonu daha sonrada yükseltgenmesi sonucu elde edilirler. Burada McDonald (2+ 2) [70] yöntemi ile istenilen porfirin sentezlenmiştir. Bu yöntemle göre tetrametildipirolmetan ve ilgili aldehitin asit katalizörlüğünde porfirinojen elde edilir. Daha sonra DDQ ile yükseltgenerek porfirine geçilir. Ürün saflaştırıldıktan sonra ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis spektrumları ilgili porfirinin sentezlendiğini desteklemektedir. ^1H NMR spektrumunda görülen metallsiz ftalosiyenin ve porfirinlerin karakteristik halka içindeki NH protonları -2,2 ppm'de görülmektedir. Ayrıca florin grubuna ait pikler alifatik protonlar 0,6 ppm ile 2,12 arasında, aromatik protonlara ait pikler ise 7,2- 8,2 ppm arasında görülmektedir. Pirol halkasında bulunan alfa-karbonlara bağlı metil gruplarına ait proton pikleri ise 2,5 ppm ve 3,5 ppm'de görülmektedir. Ayrıca 10 ppm civarında görülen pik ise meso konumundaki protonlara aittir. 22 bileşiğine ait ^{13}C NMR ve kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.10, 11).



Şekil 6. 36: 22 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

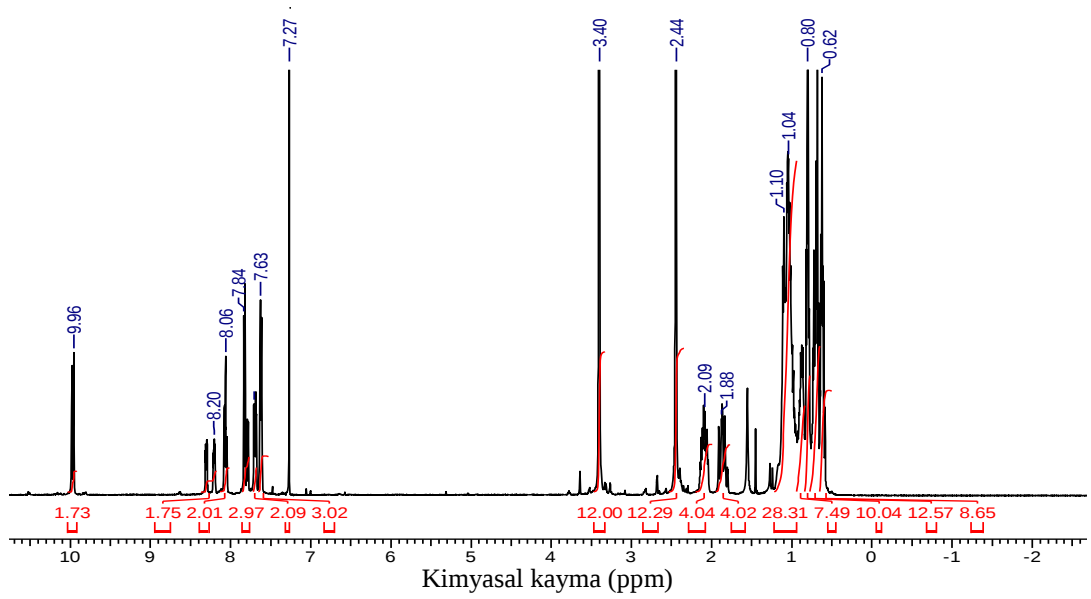
6.2.7 Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) (23) sentezi ve karakterizasyonu



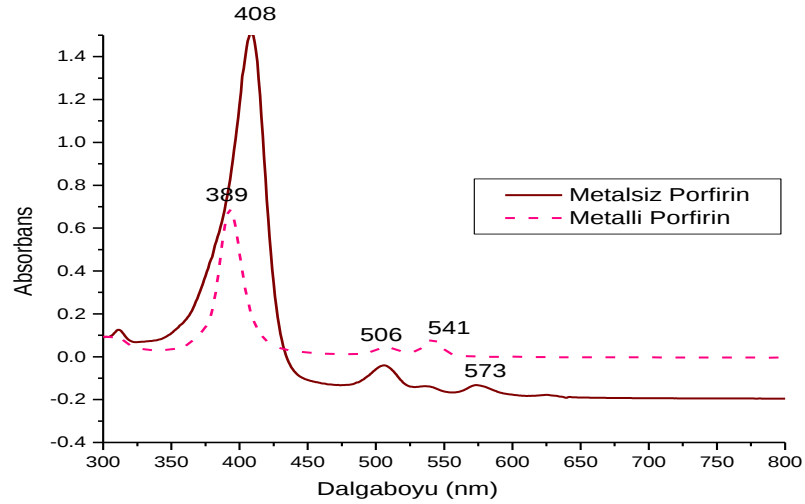
Meso-bis(bromoflorin)porfirinatoplatin(II) bileşiği, meso-bis(bromoflorin)porfirin bileşiğinin eritilmiş benzoik asit içinde $Pt(acac)_2$ varlığında metallenmesi sonucu elde edilir. Meso-bis(bromoflorin)porfirin bileşiği benzoik asit içinde eritildiği zaman rengi protonlanmadan dolayı yeşile dönerken metal bağlanınca hemen pembe renge dönmektedir. Metalleme süresi en fazla bir saat içinde tamamlanmaktadır. Reaksiyondan alınan karışım sık sık silika üzerinde kloroform ile kontrol edilmeli ve yeni koyu renkli bir spot görülür görülmez durdurulmalıdır. İlk denemelerde literatüre göre bir gece ısıtıldığında ve $Pt(acac)_2$ miktarı 2 katından fazla tutulduğunda brom gruplarının koptuğu görülür. Daha önce aynı metodla % 50-60 oranlarında verimle metalleme yapılırken bu şekilde hem verim % 80-85'e olarak elde edilirken aynı zamanda zamandan tasarruf edilir.

Saflaştırılan ürünün NMR ve kütle spektrumları metallenmenin olduğunu desteklemektedir. Metallemenin gerçekleştiğinin en önemli kanıtı olabilecek pik yüksek alanda görülen NH protonlarının kaybolmasıdır. Brom gruplarının varlığını ise florin grubuna ait aromatik piklerde herhangi yeni bir pikin görülmemesi ve kütle spektrumunun mol pikinin görülmesi desteklemektedir. Bileşiğe ait genişletilmiş 23 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ve kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A. 12-13).

Metalsiz porfirinler karakteristik bir tane S-Soret absorpsiyon bandı ve birkaç tane Q absorpsiyon bandları verirler. Soret batları 300-400 nm arasında kuvvetli pik verirken, Q bantları 400-700 nm arasında zayıf pikler vermektedirler. 22 nolu metalsiz porfirinin absorpsiyon spektrumuna bakıldığında 408 nm'de soret bandı görülmekte ve 506, 540 ve 571 nm'de üç tane Q bandı görülmektedir. Metalsiz porfirinden metalli porfirine geçildiğinde 506 ve 541 nm'de sadece iki Q bantlarının görülmesi metallenmenin gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 6.37).

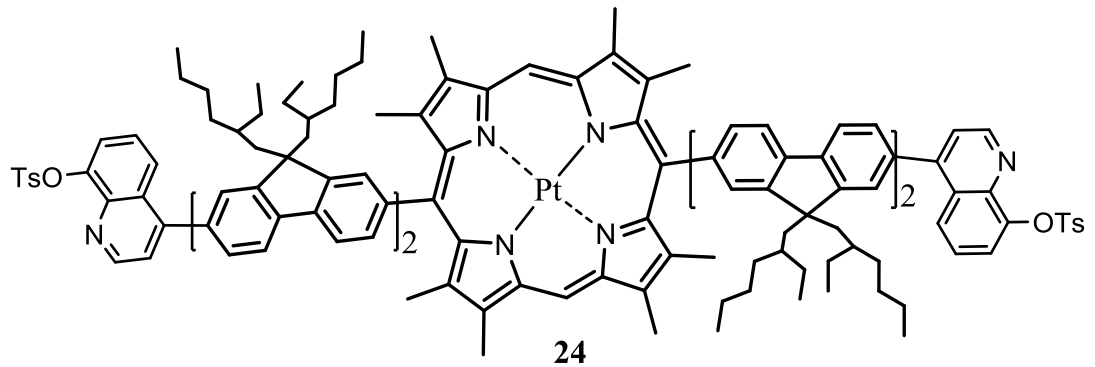


Şekil 6. 37: 23 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6. 38: 22 ve 23 bileşiğine ait bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

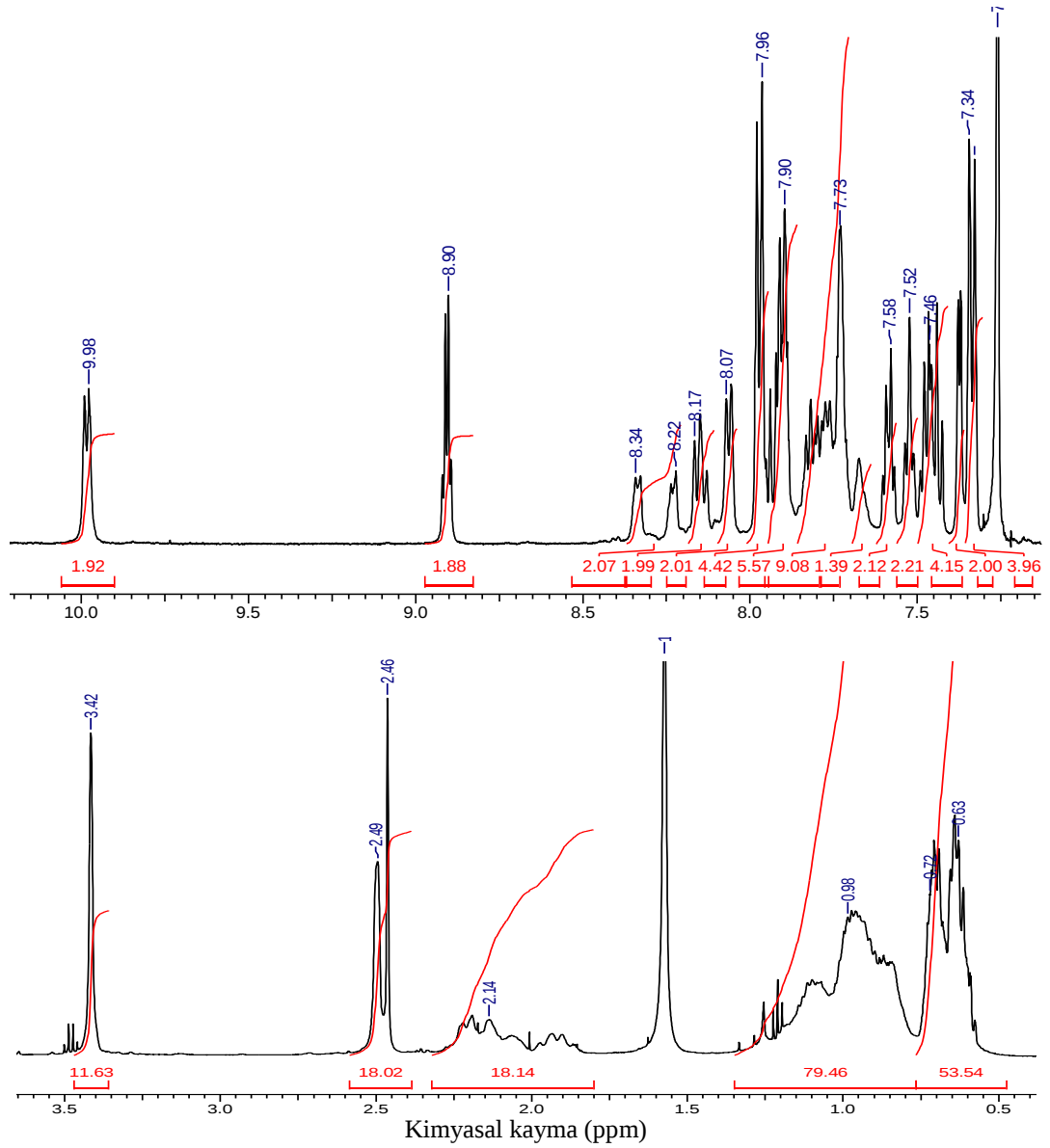
6.2.8 Tosiloksikinolin-oligoflorin-Pt(II) porfirin (24) sentezi ve karakterizasyonu



Tosiloksikinolin-oligoflorin-Pt(II) porfirin (24) bileşiği, 21 ile 23 bileşiklerinin Suzuki-Miyura kenetlenme reaksiyonunundan yararlanılarak sentezlenmiştir. Buna

göre (3:1) THF-Su karışımında boronik esterli bileşik, ilgili porfirin ve NaHCO_3 ilave edildikten sonra septumla kapatılır ve 15 dakika azot gazı geçirilir. Azot gazı altında $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ ilave edildikten sonra 10 dakika daha azot gazı geçirilip reaksiyon kabının ağzı iyice kapatılıp 2 gün 90°C de karıştırılır. Daha sonra solvent uçurulup diklorometan ile ekstraksiyon yapılır ve sodyumsülfat üzerinde kurutulduktan sonra çözücü uçurulur. Elde edilen ürün silika üzerinden geçirilerek saflaştırılır. Kenetlenmenin gerçekleştiğini ^1H NMR spektrumunda görülen tosil grubuna ait CH_3 protonlarının 2,46 ppm'de pirol halkasının β -karbonlarındaki CH_3 protonları ile çakışık bir şekilde aynı yerde çıkmasına rağmen alınan integrasyonun buradaki protonların β -karbonlarındaki diğer CH_3 protonlarına oranla fazla olduğu görülmesi desteklemektedir. Aynı zamanda aromatik bölgede 20 nolu bileşikten gelen ekstra aromatik piklerin varlığı ve integrasyonun uyumlu olması ürünün oluştuğunu desteklemektedir. Alınan FAB-MASS kütle analizinden elde edilen spektrum da 24 nolu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. 24 bileşiğinin kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A14).

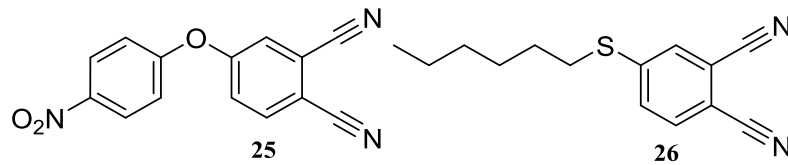
23 ve 24 bileşiklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 24 bileşiğinde 2920 cm^{-1} civarında görülen alkil piklerinin diğer piklere oranla şiddetinin artması yeni alkil gruplarının eklendiğini destekler. Aynı zamanda 1015 ve 1092 cm^{-1} 'de yeni piklerin oluşması 23 bileşiğine yeni grupların katıldığını destekler. Bu pikler tosil gruplarındaki $\text{S}=\text{O}$ titreşimlerine aittir. 23 ve 24 bileşiklerinin FTIR spektrumları ek olarak verilmiştir (EK A.15).



Şekil 6. 39: 24 bileşiğine ^1H NMR spektrumu.

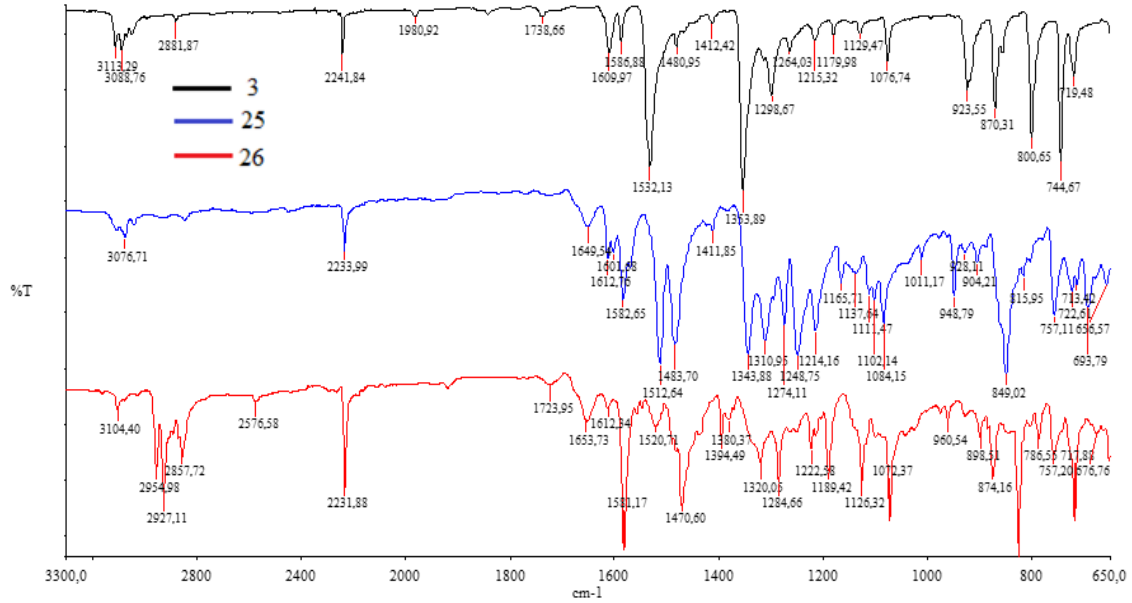
6.3 Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

6.3.1 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu



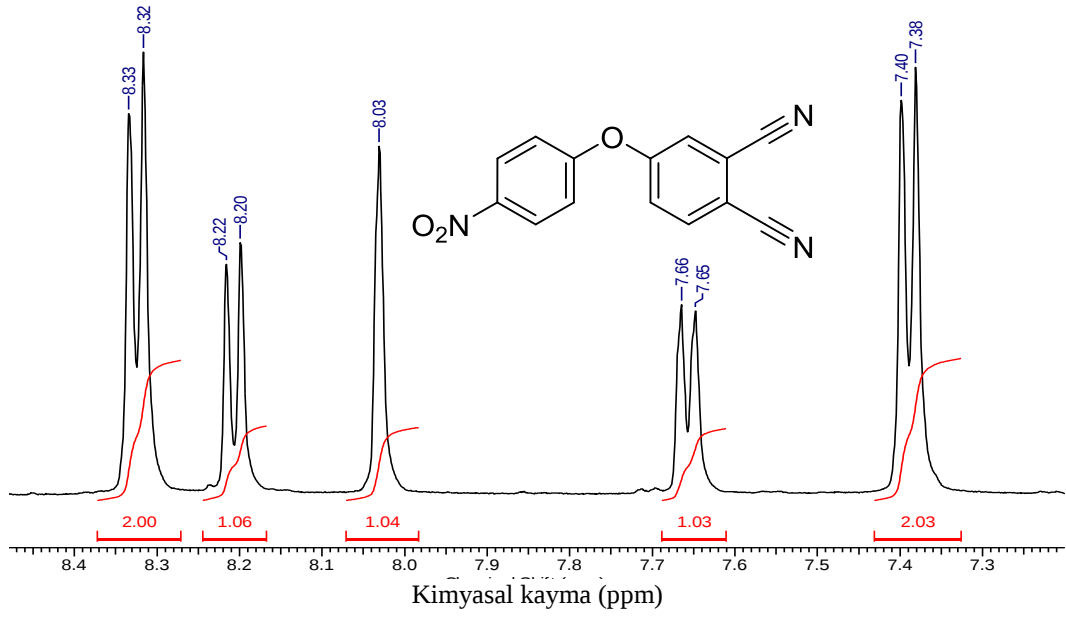
Asimetrik ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılacak ftalonitril türevleri olan 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşikleri yine 4-nitroftalonitril (3) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile elde edilir. Buna göre 4-nitroftalonitril bileşiği ve hekziltiyol veya p-nitrofenol

bileşiğinin kuru çözücü içerisinde çözünmesinin ardından karışıma baz kaynağı olarak kullanılan K_2CO_3 varlığında elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile istenilen bileşikler gerekli saflaştırılma sonucu elde edilir. Elde edilen FTIR ve NMR, ve kütle analiz sonuçları -(4-nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. 3, 25 ve 26 bileşiklerinin çakışık FTIR spektrumları Şekil 6.40'da verilmiştir.



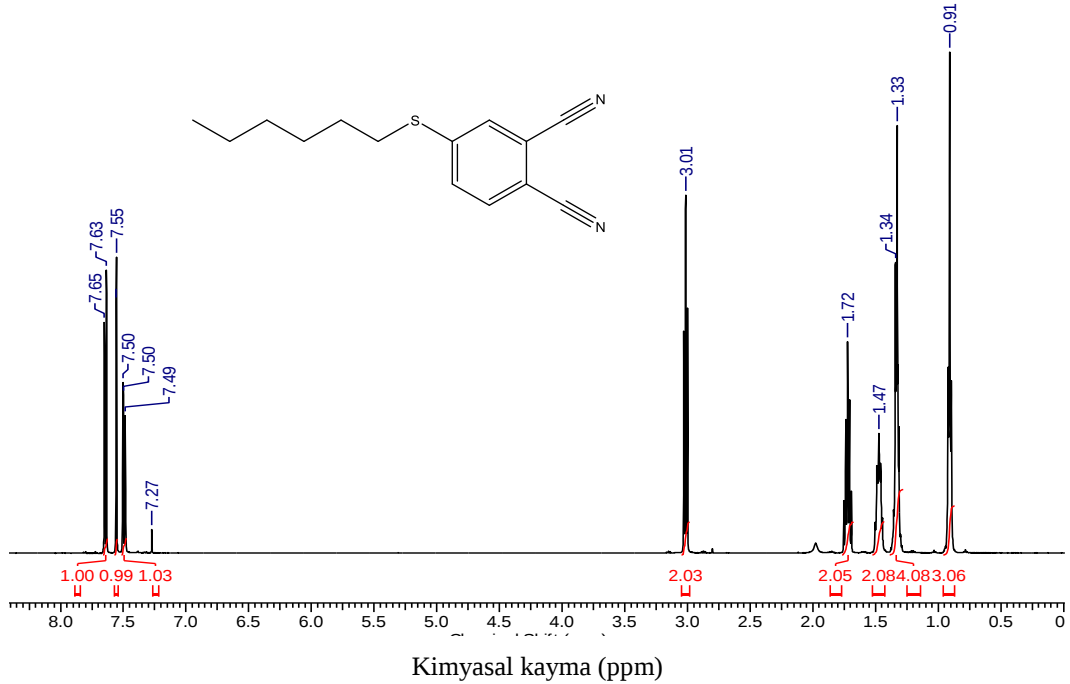
Şekil 6. 40: 3, 25 ve 26 bileşiklerinin çakışık FTIR spektrumları

4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (25) bileşiğinin $1582, 1345 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{NO}_2$ grubuna ait titreşim pikleri nitro gruplarına ait piklerdir. Fakat 4-nitroftalonitril bileşiğinin aynı grupları içermesi yapının oluşup oluşmadığı hakkında bilgi vermez. Ancak alınan ^1H NMR spektrumunda fenoksi grubuna ait aromatik protonlar ile ftalonitril halkasına ait 3 tane aromatik protonların varlığı ve integrasyonun tam olarak örtüşmesi yapının oluştuğunu gösterir. 7,40 ve 8,32 de görülen pikler nitro-fenoksi grubuna aitken diğer pikler ftalonitril halkasından gelmektedir.



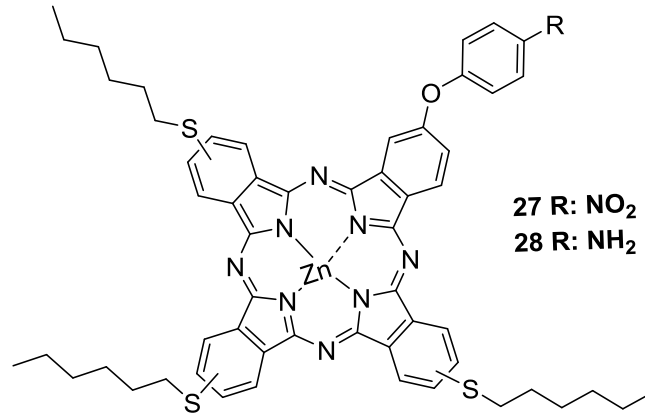
Şekil 6. 41: 25 bileşine ait ¹H NMR spektrumu (d₆-DMSO).

4-(Hekziltiyo)ftalonitril (26) bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen alkil grubuna ait titreşim pikleri 2917-2855 cm⁻¹ görülürken 4-nitro ftalonitril bileşiğinde görülen 1582 ve 1345 cm⁻¹'deki piklerin kaybolması ve 2232 cm⁻¹'de görülen karakteristik -CN üçlü bağ titreşim piklerinin varlığı yapının oluştuğunu desteklemektedir. ¹H NMR spektrumunda alkil protonlara ait pikler 0,91-3,01 ppm aralığında gözlenirken ftalonitril halkasına ait aromatik pikler 7,49, 7,63 ve 7,64 ppm'de gözlenmiştir.



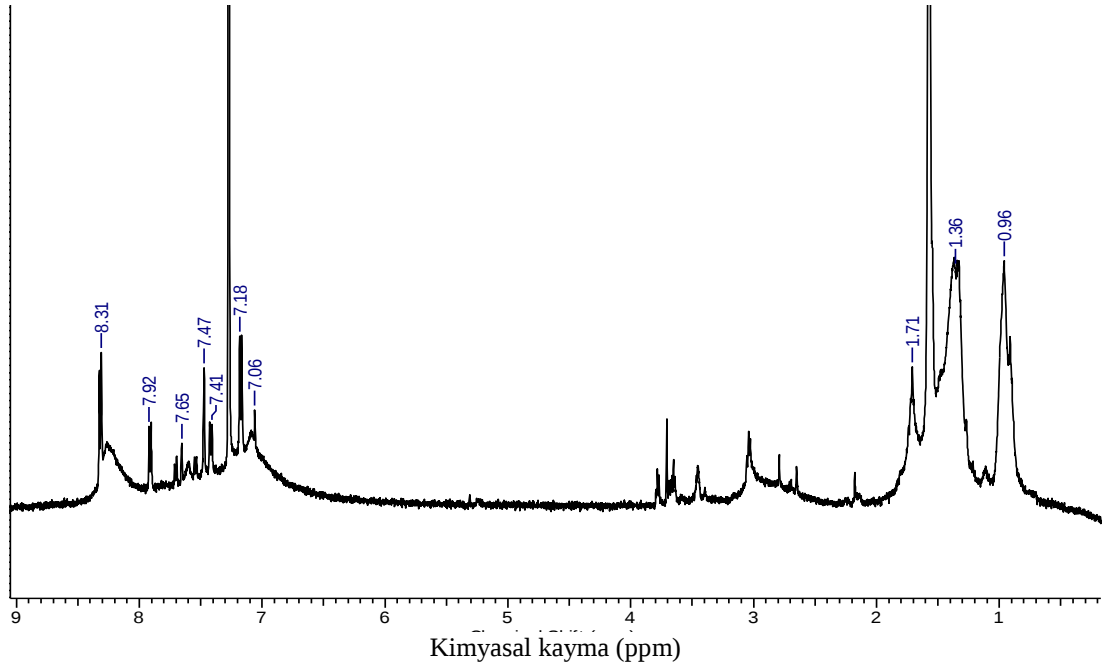
Şekil 6. 42: 26 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

6.3.2 27 ve 28 bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu

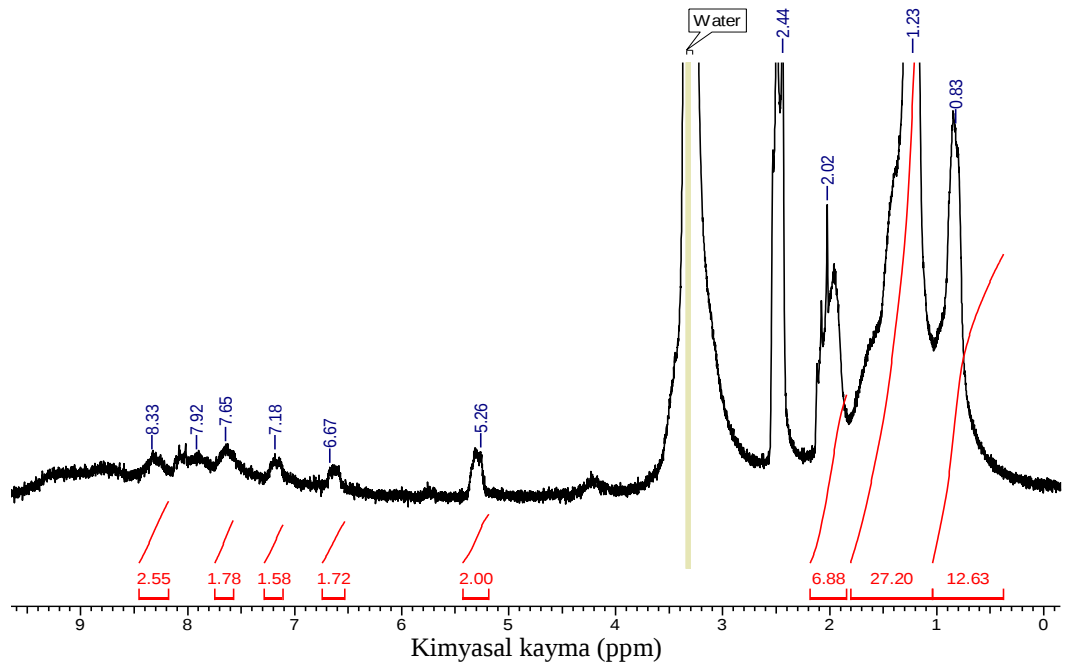


9,16,23-Tri-(hekzi tiyo)-2-(4-[4-nitrofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (27) bileşiği simetrik olmayan ftalosiyanın sentez yöntemlerinden biri olan istatistiksel kondenzasyon yöntemine göre 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (25) ve 4-(hekziltiyo)ftalonitril (26) başlangıç maddelerinin 1:3 oranında çinko asetat ve katalitik miktarda DBU varlığında tetramerizasyonu ile elde edilir. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra alınan FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrumları hedeflenen ana ftalosiyanın maddesinin oluştuğunu desteklemektedir. 27 Nolu bileşiğe ait FTIR spektrumunda görülen 2923-2853 cm⁻¹'de görülen alkil gruplarına ait titreşim piklerinin ve aynı zamanda 1586 ve 1338 cm⁻¹'de görülen -NO₂ grubuna ait piklerin görülmesi her iki grubun aynı ftalosiyanın halkasının yapısında olduklarını göstermektedir. ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar 6,62-8,26 ppm arasında görülürken alifatik protonlar ise 0,85-1,6 ve 3,49 ppm'de görülmektedir. Ayrıca kütle spektroskopisinde 1063 görülen m/z piki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. 27 bileşiğine ait FTIR ve kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.16, 17).

9,16,23-Tri-(hekziltiyo)-2-(4-[4-aminofenoksil])ftalosiyanoçinko(II) (28) bileşiği, 27 ftalosiyanınin nitro gruplarının hidrazinmonohidrat ile katalitik indirgenmesi sonucu elde edilir. 28 bileşiğinin alınan FTIR spektrumunda görülen -NH₂ gerilme ve titreşim bandlarının 3327 ve 3196 cm⁻¹'de ve bükülme bantlarının 1601 cm⁻¹'de görülmesinin yanında nitro gruplarına ait 1582 ve 1345 cm⁻¹'deki piklerin görülmemesi indirgenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğe (28) ait FTIR ve kütle spektrumu ek olarak verilmiştir (EK A.16, 18).

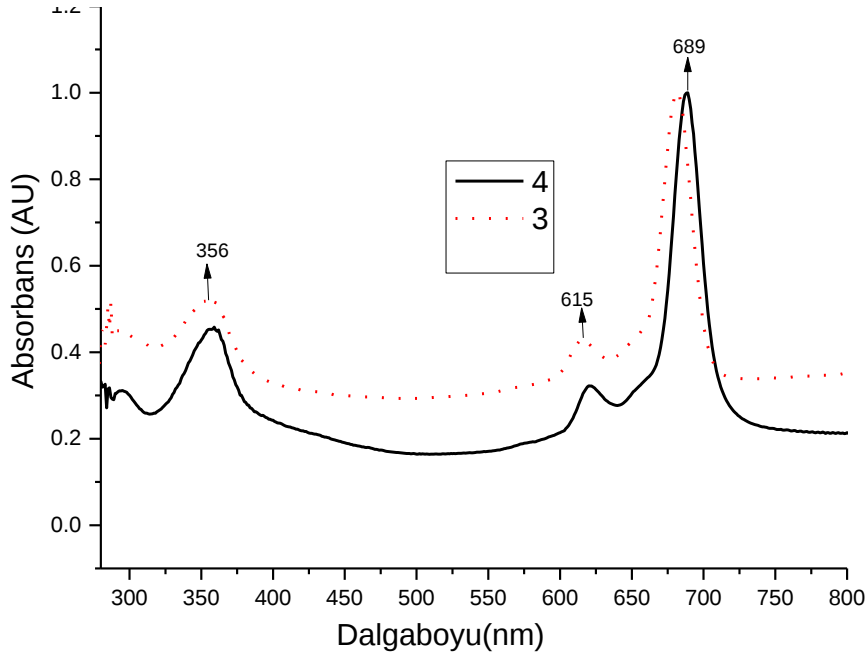


Şekil 6. 43: 27 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



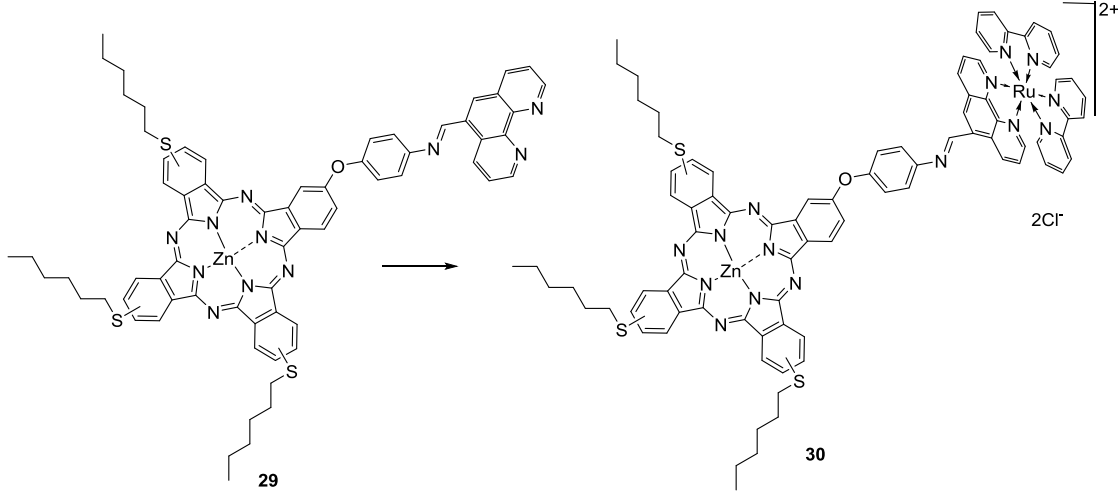
Şekil 6. 44: 28 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($d_6\text{-DMSO}$).

27 ve 28 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında görülen karakteristik metalli ftalosiyanınlerin Q bandı ve Soret bandı sırasıyla 686-690 nm ve 356 nm'de görülmektedir (Şekil 6.45).



Şekil 6. 45: 27 ve 28 bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumları (DMSO).

6.3.3 Fenantrolin sübtitüe çinko ftalosiyanın (29) ve çinkoftalosiyanın--rutenyum kompleksi (30) sentezi ve karakterizasyonu

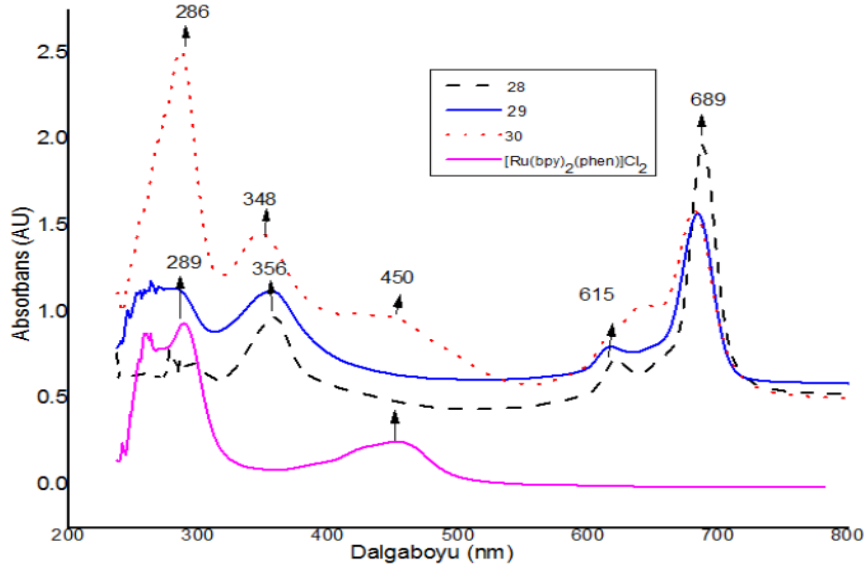


Fenantrolin sübtitüe çinko ftalosiyanın (29) bileşiği 27 bileşiğinin 1,10-fenantrolin-4-karbaldehit bileşiğinin Schiff bazı reaksiyonu ile imin köprüsü ile bağlanmıştır. Ürünün FTIR spektrumunda 28 nolu bileşiğe ait amin gerilme piklerinin kaybolması ve 1601 cm⁻¹'de imin titreşim piklerinin görülmesi 29 nolu bileşiğin oluştuğunu destekler. Ürünün çözünürlüğü düşük olduğundan ve agregasyondan dolayı NMR spektrumunda pikler karakterize edilememiştir. Ancak Alınan UV-Vis spektrumunda fenantrolin grubuna ait yeni absorpsiyon bandının 289 nm civarında görülmesi

fenantrolin grubunun Schiff bazı reaksiyonu sonucu bağlandığını desteklemektedir. Aynı zamanda kütle spektrumunda 1224'de görülen m/z piki 29 bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtıdır. Bileşiğe (29) ait kütle ve FTIR spektrumları ek olarak verilmiştir (EK A.19, 21).

Ru(bpy)₂(phen) süstitüe ZnPc (30) maddesi, fenantrolin süstitüe çinko ftalosiyanınin (29) ticari olarak sağlanan [Ru(bpy)₂]Cl₂. H₂O ile kompleksleştirme reaksiyonu sonucu elde edilir. 30 bileşiğinin FTIR spektrumu ile örtüşmektedir ve buradan kompleksmenin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında herhangi bir yorum yapılamamaktadır. Hakeza alınan proton NMR spektrumunda da ürünün DMSO içindeki çözünürlüğü az olduğundan çok yaygın çıkmıştır ve herhangi bir integrasyon yapılamamıştır. Ancak alınan absorpsiyon spektrumunda görülen fenantrolin ve model olarak hazırlanan bisbipidilfenantrolin rutenyum(II) diklorür bileşiğini absorpsiyon spektrumu karşılaştırıldığında kompleksleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Buna göre 29 bileşinin UV-vis spektrumunda görülen fenantrolin grubuna ait absorpsiyon pikinin şiddetinin artmasının yanında bis-bipidilfenantrolil rutenyum(II) diklorür bileşinde 453 nm civarında görülen pik metal-ligant arası geçişlerin olduğunu göstermektedir. 30 nolu bileşikte bu pik 460 nm civarına kaymıştır. Şekil 6. 46'da 28, 29, 30 ve bis-bipiridilfenantrolil rutenyum(II) diklorür bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumları çakışık olarak verilmiştir. 28, 29 ve 30 ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik B bantları sırasıyla 356, 356 ve 348 nm'de görülmektedir. 28, 29 ve 30 bileşiklerine ait Q bantları ise yaklaşık olarak üç ftalosiyanın türevi içinde 689 nm civarında pik vermiştir. Her üç ftalosiyanın için 615 nm civarında ise agregasyondan kaynaklanan bir pik daha görülmektedir. Bu absorpsiyon piklerine ilave olarak 29 ve 30 nolu ftalosiyanın bileşiklerinde fenantrolin grubundan kaynaklanan 285 nm civarında başka bir absorpsiyon pikinin yanında, 30 nolu bileşikte 450 nm civarındaki omuz, rutenyum kompleksinden kaynaklanan metal-ligant yük geçişlerinden dolayı geniş bir band görülmektedir.

Ayrıca 30 bileşiğinin alınan kütle spektrumunda klorür gruplarının tek tek kopmasıyla örtüşen pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla 1673,7 [M-Cl]⁺ ve 1638,7 [M-2Cl]⁺ şeklinde görülmektedir. 30 bileşiğine ait kütle ve FTIR spektrumları olarak verilmiştir (EK A.20, 21).



Şekil 6. 46: 28, 29, 30 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumları.

6.3.4 29 ve 30 bileşiklerine ait floresans ölçümleri

ZnPc türevlerinin (29 ve 30) temel hal floresans spektrumları DMSO içinde alınmıştır ve bileşikler için 617 nm Q bandı titreşiminde uyarılmıştır. Neredeyse tamamen ftalosiyanın grubuna ait 704 nm’de (29) için ve 705 nm’de (30) için emisyon görülmüştür (Şekil 6.46) [130]. (29) ve (30) bileşiklerinin uyarılma spektrumları, absorpsiyon spektrumuna benzemekte olup DMSO’daki floresans spektrumunun ayna görüntüleridir. Q bandı absorpsiyonunun her bileşeninin dalgaboyu ile ZnPc’lerin uyarılma spektrumlarının Q bandı maksimum değerleri arasındaki uzaklık, temel ve uyarılmış haller arasındaki çekirdek konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve DMSO içinde uyarmadan etkilenmediğini göstermektedir [131].

Floresans kuantum verimleri (Φ_F) karşılaştırmalı yöntemle tayin edilir [132]:

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{Std})} (F A_{\text{Std}} \eta^2 / F_{\text{Std}} A \eta_{\text{Std}}^2) \quad (6.1)$$

Burada F ve F_{Std} sırası ile ftalosiyanın türevleri ve standardın floresans eğrileri altındaki alanlardır. A ve A_{Std} , uyarma anında örnek ve standardın karşılık gelen absorpsiyonudur. η ve η_{Std} ise sırası ile örnek ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indeksleridir. ZnPc, DMF içinde çözülerek standart olarak kullanılmıştır ($\Phi_F = 0,23$) [133]. Hem örnek, hem de standart aynı dalga boyunda uyarılmıştır.

ZnPc türevleri için floresans kuantum verimi (Φ_F) değerleri (29) bileşiği için 0,18, (30) bileşiği için ise 0,19 olarak bulunmuştur. Φ_F değerleri, bütün çalışılan Pc kompleksleri için, süstitüe olmamış ZnPc’den daha düşüktür. Hacimli süstitüentlerin varlığı halinde sistemler arası geçişin (ISC) artmasından ötürü

floresans sönümlemesi oluşmaktadır [134]. Pc kompleksleri için Stokes kaymaları 7-21 nm şeklinde gözlenmiştir.

Çizelge 2: 29, 30 ve [Ru(bpy)₂(phen)]Cl₂ ve standart bileşiklere ait fotofiziksel ölçümler.

Madde (Çözücü)	Q band $\lambda_{\max}$ (nm)	(log ϵ)	Eksitas yon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Φ_{Fl}
29 (DMSO)	684	4,26	617 450	704 -	0,18 -
30(DMSO)	686	4,27	617 450	705 617, 705	0,19 -
Ru(bpy) ₂ (phen)]Cl ₂ (DMSO)	260	-	450	617	-
ZnPc * (DMF)	666	5,19	666	673	0,23

6.3.5 Enerji iletimi

Bu çalışmanın son kısmında DMSO çözeltisi içindeki çinko(II) ftalosiyanin çekirdeği ve rutenyum kompleks kısmı arasındaki enerji iletim özellikleri incelenmiştir. Şekil 6. 48’de bileşik (29) ve (30) için rutenyum komplekslerinin uyarma ve emisyon spektrumları görülmektedir. Şekil 6.47’de görüldüğü gibi, rutenyum kompleksi 450 nm’de uyarma ile 450 nm’de pik veren geniş bir absorpsiyon bandı ve 617’de bir emisyon ile karakterize edilmektedir [135].

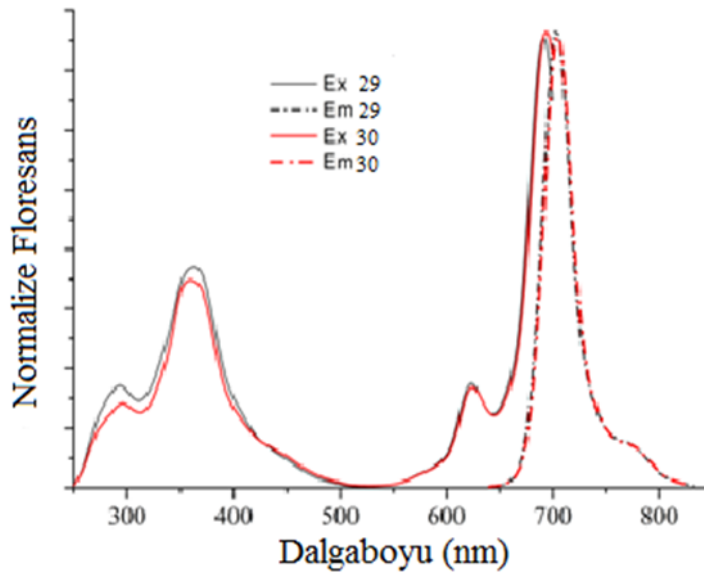
Ru kompleksinin emisyon spektrumu ile (30) bileşiğinin Q bant uyarma spektrumları ile Ru kompleksinin emisyon spektrumu arasında ciddi bir örtüşmeye rastlanmıştır (Şekil 6.46 ve Şekil 6.47).

Bu örtüşme, (30) bileşiğinde olduğu gibi ftalosiyanin çekirdeğine sübstitüent olarak rutenyum kompleksini bağladıktan sonra ZnPc merkezine Ru kompleksinin enerji iletiminde bulunmasının kesin bir ölçütüdür [136]. (30) bileşiğinin Ru kompleksinden ZnPc çekirdeğine uyarılma enerji iletimi gerçekleşmiştir.

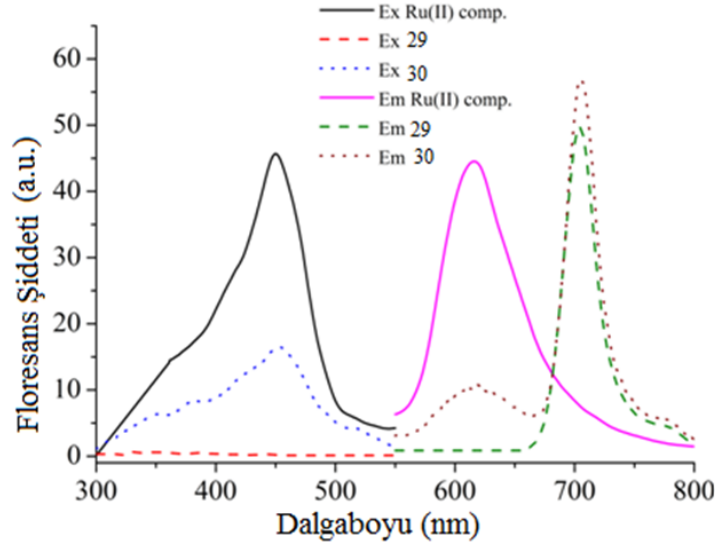
(30) bileşiği Ru kompleksinin soğurduğu 450 nm’de uyarılırsa, bu dalga boyunda Pc çekirdeğinin soğurulmasından ötürü 617 nm’deki emisyon zayıflamıştır; ortalama etki de (30) bileşiği için 704 nm’de, uyarılmış koldan merkezi ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji iletimi nedeniyle, emisyonun artmasıdır. (29)

bileşiği için 450 nm’de benzer bir uyarılma gerçekleşmiştir, ancak 617 nm’de bir emisyon bandı gözlenmemiştir, böylelikle 617 nm’deki emisyon bandının yalnızca Ru(II) kompleksine ait olduğu düşünölmelidir. (30)’daki bileşik için, rutenyum kompleksinin floresansı sönömlenmiş ve Pc çekirdeğinin iç süzgeç etkisinden oluşan ışıınımsal enerji iletimi nedeniyle 705 nm civarındaki ftalosiyanin bandına ait emisyon şiddeti artmış ve rutenyum kompleksinin floresansı sönömlenmiştir [137].

(30)’daki rutenyum kompleks biriminin floresans emisyon şiddetindeki düşme, (şekil 6.46 ve 6.47) (30) bileşiğinin uyarılma spektrumu ve rutenyum kompleksinin emisyon spektrumu arasında oluşan örtüşme nedeniyle daha önce bahsedilen uyarma enerji iletiminin bir görünümu olarak düşünölebilir. Enerji iletim verimliliği, floresans sönömlenmesinden gelmek üzere doğal olarak % 100 değildir, bunun sebebi rutenyum kompleksi ile ftalosiyanin çekirdeği arasındaki ariloksi grubunun varlığıdır [136,137].



şekil 6. 47: 29 ve 30 bileşiklerinin uyarılma(Ex) ve emisyon (Em) spektrumları. Eksitasyon spektrumları sırasıyla 29 ve 30 için 704 ve 705 nm'deki emisyon piklerine göre kaydedilir. (C: $1,0 \times 10^{-6}$ M , DMSO).



Şekil 6. 48: 29, 30 ve $[Ru(bpy)_2(phen)]Cl_2$ bileşiklerinin uyarılma(Ex) ve emisyon (Em) spektrumları. Uyarılma 450 nm'de 617 nm'de emisyon elde etmek için yapılmıştır. (C: 1.0×10^{-6} M , DMSO).

6.4 Sonuç

Sonuç olarak, bu tez kapsamında, metal kompleksleri luminesant özellikte olan 8-hidroksikinolin, 1,10-fenantrolin ve p-toliltepiridin gibi fonksiyonel grupların tetrapirrol türevleri olan ftalosiyanın ile porfirin makrohalkasına bağlanması üzerine çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalarda 8-hidroksikinolin bileşiği türevlendirilerek porfirin makrohalkasına florin köprüsü ile konjuge olacak şekilde bağlanmıştır. Merkezde bir Pt-porfirin olmak üzere iki yönde mezo konumlarında florenil birimi ve uçlarında 8-tosiloksikinolin içeren yoğun floresans gruplara sahip yeni bir molekül sentezi başarılmıştır.

Tez çalışmasında önemle üzerinde çalışılan diğer bir hedef ftalosiyanın molekülüne simetrik olarak bağlı 4-amino grupları üzerinden 8-hidroksikinolin, 1,10-fenantrolin ve p-toliltepiridin türevleri ile Schiff bazı oluşturarak çok fonksiyonlu moleküller eldesi olmuştur. Ancak bu çalışmalarda hedeflenen moleküllerin istenilen düzeyde saf bir şekilde elde edilememesi üzerine simetrik olmayan bir ftalosiyanın yapısı üzerine 4-aminofenoksi grubu ile imin köprüleri oluşturarak 1,10-fenantrolin süstitüe simetrik olmayan çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir. Daha sonra söz konusu ftalosiyanın bileşiğindeki fenantrolin donör grubu

rutenyum(II)bisbipiridindiklorür ile reaksiyona sokularak çinkoftalosiyanın--rutenyum kompleksi sentezlenmiştir.

Son olarak çinkoftalosiyanın--rutenyum kompleksi üzerinde gerçekleştirilen fotofiziksel incelemelerde ftalosiyanın molekülü ile rutenyum kompleksi arasında enerji transferinin yanında luminesans özellikleri üzerine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, rutenyum çekirdeğinden ftalosiyanın çekirdeğine enerji transferinin olduğu gözlenmiştir.

Bu sonuçlar periferik konumdaki rutenyum kompleksinin elektromagnetik radyasyonun belli bir fraksiyonunda enerji absorplayarak ftalosiyanine aktarılması (light-harvesting) amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Tang, C. W. and Vanslyke, S. A.,** (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 913-915.
- [2] **Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R.,Holmes, A. B.,** (1990). Light emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541.
- [3] **Kwong, R.C., Sibley S., Dubovoy, T., Baldo, M., Forrest, S. R., Thompson M. E.,** (1999). Efficient, saturated red organic light emitting devices based on phosphorescent platinum(II) porphyrins. *Chem. Mater.*, 11, 3709-3713.
- [4] **Shinar, J.,** (2004). Organic Light Emitting Devices, *Springer-Verlag*, ISBN 978-0387953434.
- [5] **Sun, L., Dang, S., Yu J., Feng, J., Shi, L., Zhang, H.,** (2010). Near-infrared luminescence from visible-light-sensitized hybrid materials covalently linked with tris(8-hydroxyquinolate)-lanthanide [Er(III), Nd(III), and Yb(III)] derivatives. *J. Phys. Chem. B*, 114, 16393–16397.
- [6] **Ottmar, M., Hohnholz, D., Wedel, A., Hanack, A.M.,** (1999). Organic single- and double-layer electroluminescent devices based on substituted phthalocyanines. *Synthetic Metals* 105, 145–149.
- [7] **Kao, P. C., Chu, S. Y., Liu, S. J., You, Z. X., Chuang, C. A.,** (2006). Improved performance of organic light-emitting diodes using a metal-phthalocyanine hole-injection layer, *J. of The Electrochemical Society*, 153, 122-126.
- [8] **McKeown, N. B.,** (1998). Phthalocyanine materials synthesis, structure and function. *Cambridge University Pres.*
- [9] **Braun, A., ve Tcherniac, J., Ber. Disch. Chem. Ges., Moser, FH.,** (1907). The Phthalocyanines, Properties. (1983) CRC. Boca Raton, Florida, 40, 1-20.
- [10] **Stillman, M. J., Thomson, A.,** (1974). Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) phthalocyanine in solution. *J. Chem. Soc. -Faraday Trans.*, 70, 790-804.
- [11] **Ozturk, Z., Musluoglu, E., Ahsen, V., Gul, A., Bekaroğlu, O.,** (1992). Electrical properties of monoazacrown ether substituted phthalocyanines, *J. Mater Sci*, 27, 6183-6186.

- [12] **Rosenthal, I.**, (1991). Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. *Photochem. Photobiol*, 53, 853-879.
- [13] **Sharp, J.H., Lardon, M.**, (1968). Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, 72, 3230-3235.
- [14] **Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B. J., Murray, M. S.**, (1984). *Naturforsch., Teil B*, 39, 1478.
- [15] **Kepeler, U., Hanack, M.**, (1986). Monomere und überbrückte (phthalocyaninato)eisen(II)-und -ruthenium(II)-komplexe mit 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanbenzol (Me₄dib) und 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol (Cl₄dib) als axiale liganden. *Chem Ber*, 119, 3363.
- [16] **Sommerauer M., Rager, C., ve Hannack, M.**, (1996). Monomere und berbrückte (phthalocyaninato)eisen(II)-und-ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanbenzol (Me₄dib) und 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol (Cl₄dib) als axiale liganden. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10085.
- [17] **Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P.**, (1989). Phthalocyanines: properties and applications. Vol. 1, New York, USA.
- [18] **Tuncel, S.**, (2012)., *Mesomorfik alkoksi ve alkiltiyo süstitüe kurşun ftalosiyeninler*. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [19] **Huang, T. H., Reickhoff, K. E., Voight, E. M.**, (1982). Shpol'skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines. *J. Chem. Phys.*, 77, 3424.
- [20] **Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C.**, (1990). Electronic structure of phthalocyanines: theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. *J. Chem. Phys.*, 92, 1228.
- [21] **Kobayashi, N., Nakajima, S. ve Osa, T.**, (1993). Spectroscopic comparison of tetra-tertbutylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrococyanine cobalt complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 210, 131.
- [22] **Lever, A. B. P.**, (1965). The phthalocyanines. *Adv. Inorg. Radiochem*, 7, 27, 114.
- [23] **Ceylan, T.**, (1997). *Substitüe yeni Ni(II) ve Zn(II) ftalosiyeninlerin sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [24] **Koray, A. G., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö.**, (1986). Preparation of novel souble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932-933.

- [25] **Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö.**, (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-8.
- [26] **Kroenke, W. J., Kenney, M. E.** (1964). The infrared spectra of some tin and lead phthalocyanines. *Inorg. Chem.*, 3(5), 696-698.
- [27] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R.** (2003). The porphyrin handbook, Vol 16, 1-40, Academic Press, New York.
- [28] **Gouterman, M.** (1978). The porphyrins, Vol. 3 Dolphin, D., Ed. ; Academic Press, New York.
- [29] **Brannon, J. H., Magde, D.**, (1980). Picosecond Laser Photophysics. Group 3A Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1), 62-65.
- [30] **Ishii, K., Hirose, T., Fujitsuka, M., Ito, O., Kobayashi, N.**, (2001). Time-resolved EPR, fluorescence, and transient absorptian studies on phthalocyaninatosilicon covalently linked to one or two tempo radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(4), 702-708.
- [31] **Knor, G.**, (1996). Synthesis and solutian spectral properties of antimony(III) phthalocyanine and dihydroxoantimony(V) phthalocyanine complexes. *Inorg. Chem.*, 35 (26), 7916-7918.
- [32] **Özçesmeci, İ.**, (2010). *Tetrakis(hidroksietiltia)ftalosiyenin'den yeni bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [33] **Weiss, R., Fischer, J.**, (2003). The porphyrin handbook. Vol 15, 63-67.
- [34] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. ve Schmid, S.**, (1988). (1,2-naphocyaninato) iron (II) compounds with isocyanides as axial ligands, crystalline structure of an isomer of bis(cyclohexylisocyanide)-(naphthalocyaninato) iron (II). *Chem. Ber.*, 121, 1479-1486.
- [35] **Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M.**, (1993). Chromatographic separation of the four possible structural isomers of a tetrasubstituted phth alocyanine: tetrakis(2- ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II). *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32, 1422-1424.
- [36] **Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. ve Subramanian, L. R.**, (1993). Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58-60.
- [37] **Eberhard W., Hanack, M.**, (1997). Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines, *Synthesis*, 1, 95-100.
- [38] **Yang, Y. C., Ward, J. R. ve Seiders, R. P.**, (1985). Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, *Inorganic Chemistry*, 241765.

- [39] **Kaya Ç. E.**, (2010). *Yeni ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotodinamik terapi, incefilm özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [40] **Cammidge, A. N., Cook, M. J., Harrison, K. J. ve Mc Keown, N. B.**, (1991). Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 3053-3058.
- [41] **Dumoulin, F., Zorlu, Y., Ayhan, M. M., Hirel, C., Isci, Ü., Ahsen, V.** (2009). A first ABAC phthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 13, 161-165.
- [42] **Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R.,Lever, A. B. P.**, (1987). Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine. *Inorg. Chem.*, 26, 891-899.
- [43] **De la Torre, G., Claessens, C. G., Torres, T.**, (2000). Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches. *Eur. J. Org. Chem.*, 2821- 2830.
- [44] **Kobayashi, N., Ishizaki, T., Ishii, K., Konami, H.**, (1999). Synthesis, spectroscopy, and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines, subnaphthalocyanines, and compounds derived there from by ring expansion. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9096-9110.
- [45] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.**, (1982). The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Lett.*, 23, 3023-3026.
- [46] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of didisubstituted phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159.
- [47] **Özçelik Ö. Ş.**, (2013). *Bor sübstütüe ftalosiyaninler ve öncül bileşikleri*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N.**, (2006). Derivatives phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification. *Inorganic. Chem. Comm.* 9, 313 – 315.
- [49] **Meller, A. ; Ossko, A.**, (1972). Reactions of aminoboranes and hydrazinobaranes with carbonyl and this carbonyl compounds. *Monatsh. Für. Chem.*, 103, (2), 557.
- [50] **Moussavi, M. ; De Cian, A. ; Fischer, J. ; Weiss, R.**, (1988). Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphtalocyanine. *Inorganic Chem.*, 27, 1287 – 1291.
- [51] **Küster, W. Hoppe-Seyler's Z.** (1912). Beiträge zur kenntniss des bilirubins und hämins. *Physiol. Chem.*, 82, 463.

- [52] **Fischer, F. L., Zeile, K.,** (1929). Porphyrin syntheses. XXII. Syntheses of hematoporphyrin, protoporphyrin and hemin, *Ann. Chem.*, 468, 98–116.
- [53] **Somma, M. S.,** (2003). Novel Methodologies for the Synthesis of Porphyrins and Chlorins and Spectroscopic Studies of Nonplanar Porphyrins. *PhD Thesis*, University of California, Davis.
- [54] **Berezin, B. D.,** (1981). Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanine. Wiley, New York.
- [55] **Chen, B., and Tulinsky, A.,** (1972). Redetermination of the structure of porphine. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4144-4151.
- [56] **Laucher, J. W. and Ibers, J. A.,** (1973). Structure of octaethylporphyrin. Comparison with other free base porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5148.
- [57] **Stuzhin, P. A. and Khelevina, O. G.,** (1996). Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coord. Chemistry Reviews*, 147, 41-86.
- [58] **Robertson, J. M.,** (1935). An X-ray study of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum complexes. *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.
- [59] **Hoskins, B. F., Mason, S. A., and White, J. C. B.,** (1969). The location of the inner hydrogen atoms of phthalocyanine: a neutron diffraction study, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 554.
- [60] **Shanmugathan, S., Edwards, C., Boyle, R. W.,** (2000). Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, 56, 1025–1046.
- [61] **Adler, A. D. ; Longo, F. R., Finarelli, J. D., Assour, J., Korsakoff, L.,** (1967). A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *J. Org. Chem.*, 32, 476.
- [62] **Czuchajowski, L., Habdas, J., Niedbala, H., Wandrekar, V.,** (1991). Porphyrinyl-uridines as the first water soluble porphyrinyl-nucleoside, *Tetrahedron Lett.*, 32, 7511-7512.
- [63] **Lindsey, J. S., Schreiman, I. C.,.....Marguerettaz, A. M.,** (1987). Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions, *J. Org. Chem.*, 52, 827.
- [64] **Dolphin, D. J.,** (1970) Porphyrinogens and Porphodimethenes, Intermediates in the Synthesis of meso-Tetraphenylporphins from Pyrroles and Benzaldehyde. *Heterocycl. Chem.*, 7, 275.
- [65] **Arsenault, G. P., Bullock, E., MacDonald, S. F.,** (1960). Pyrromethanes and porphyrins there from 1, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4384.

- [66] **Chandrasekar, P., Lash, T. D.,** (1996). Versatile “3 + 1” syntheses of acenaphthoporphyrins, a new family of highly conjugated tetrapyrroles, *Tetrahedron Lett.*, 37,4873.
- [67] **Gradillas, A., Del Campo, C., Sinisterra, J. V., Llama, E. F.,** (1995). Novel synthesis of 5,10,15,20-tetraarylporphyrins using high-valent transition metal salts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2611.
- [68] **Alben, J. O., Choi, S. S., Adler, A. D.,** (1973). Infrared spectroscopy of porphyrins. *Annals of the New York Academy of Sciences* 206, 278-295.
- [69] **Gouterman, M.,** (1961). Spectra of porphyrins, *J. Mol. Spect.* 6, 138-163.
- [70] **Falk, J. E.,** (1975). Porphyrins and metalloporphyrins: A New Edition Based on the Original Volume by J. E. Falk, edited by Kevin M Smith; 1975 Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
- [71] **Uttamlal, M., Holmes-Smith, S. A.,** (2008). The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins. *Chemical Physics Letters*, 454, 223-228.
- [72] **Zheng, W., Shan, N., Yu, L. Wang, X.,** (2008). UV–visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dyes and Pigments*, 77, 153-157.
- [73] **Chou, J. -H., Kosal, M. E., Nalwa, H. S., Rakow, N. A.,** (2000). Applications of porphyrins and metalloporphyrins to materials chemistry. *The Porphyrin Handbook*, 6, 44-128.
- [74] **Mandlik, P.,** (2009). *A novel hybrid inorganic-organic single layer barrier for organic light emitting diodes*. Phd. Thesis, Chicago.
- [75] **Rocket, A.,** (2007). The materials science of the semiconductors. *Springer*.
- [76] **Patel, N. K., Cinà S., and Burroughes, J. H.,** (2002). High-efficiency organic light-emitting diodes. *IEEE J. on Selected Topics in Quantum Electronics*, 8, 346-61.
- [77] **How do OLEDs Emit Light**, <http://electronics.howstuffworks.com/oled2.htm>
- [78] **Sirringhaus, H., Friend, Richard H.,** (1998). Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280, 1741-1744.
- [79] **Zhang, R. Q., and Lee, S. T.,** (2000). Effect of charging on electronic structure of the Alq3 molecule: the identification of carrier transport properties. *Chem. Phys. Lett.*, 326, 413-20.
- [80] **Kijima, Y., Asai, N., Tamura, S.,** (1999). A blue organic light emitting diode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 5274-77.
- [81] **Adamovich, V. I., Cordero, S. R., Djurovich, P. I.,Forrest, S. R.,** (2003). “New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Organic Electronics*, 4, 77-87.

- [82] **Adachi, C., Nagai, K. and Tamoto, N.,** (1995). Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2679-81.
- [83] **Zhu, L., Tang, H., Harima, Y., Kunugi, Y., Kunai, A.,** (2001). A relationship between driving voltage and the highest occupied molecular orbital level of hole-transporting metallophthalocyanine layer for organic electroluminescence devices. *Thin Solid Films*, 396, 213-8.
- [84] **Shoustikov, A., Andrei, A., You, Y., Thompson, M. E.,** (1998). Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes. *IEEE J. Sel. Topics in Quantum Electronics*, 4, 3-13.
- [85] **Adachi, C., Thompson, M. E., and Forrest, S. R.,** (2002). Architectures for efficient electrophosphorescent organic light-emitting devices. *IEEE J. on Selected Topics in Quantum Electronics*, 8, 372-377.
- [86] **Kanno, H., Hamada, Y., Takahashi, H.,** (2004). Development of OLED with high stability and luminescence efficiency by co-doping methods for full color displays. *IEEE J. on Selected Topics in Quantum Electronics*, 10, 30-36.
- [87] **Baldo, M. A., Thompson, M. E., and Forrest, S. R.,** (2000). High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 403, 750-753.
- [88] **Shen, C. and Kahn, A.,** (2001). The role of interface states in controlling the electronic structure of Alq3 reactive metal contacts. *Organic Electronics*, 2, 89-95.
- [89] **Parthasarathy, G., Adachi, C., Burrows, P. E., and Forrest, S. R.,** (2000). High-efficiency transparent organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2128-2130.
- [90] **Mandlik, P.,** (2009). A novel hybrid inorganic-organic single layer barrier for organic light emitting diode. *Ph. D. Thesis*, Princeton University.
- [91] **Sheats, J. R., Mackie W. A., Anz S., Xie T.,** (1997). Polymer electroluminescent devices with zirconium carbide cathodes. *Proc SPIE*, 1348, 219-227.
- [92] **Hohnholz, D., Steinbrecher, S., Hanack, M.,** (2000). Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *J. Mol. Struct.*, 521, 231-237.
- [93] **Vestweber, H., RielS, W.,** (1997). Highly efficient and stable organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 91, 181-185.
- [94] **Mori, T., Takuya, M., Masahiko, I., Fujikawai H., and Taga, Y.,** (2002). Improving the thermal stability of organic light-emitting diodes by using a modified phthalocyanine layer. *Applied Phys. Lett.*, 80, 3895-97.

- [95] **Toyama, M. M., Franco, M., Catalani, L. H., Araki, K., Toma, H. E.,** (1998). Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl) porphyrazine supermolecule containing four $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118, 11-17.
- [96] **Fan, Z., Cheng, C., Yu, S., Ye, K., Sheng, R., Xia, D., Du, G.,** (2009). Red and near-infrared electroluminescence from organic light-emitting devices based on a soluble substituted metal-free phthalocyanine. *Optical Materials*, 31, 889-894.
- [97] **Fenenko, L., and Adachi, C.,** (2007). Influence of heat treatment on indium-tin-oxide anodes and copper phthalocyanine hole injection layers in organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, 515, 4812-4818.
- [98] **Prasad, R., Murguly, E., Branda, N. R.** (2003). Synthesis, spectral and electrochemical investigations of bichromophoric pentads possessing tetraazaporphyrin and $(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}/(\text{phen})_2\text{Ru}^{\text{II}}$ moieties. *Chem. Commun.*, 488-489.
- [99] **Guldi, D. M., Torres, T., Vazquez, P., Gonzalez-Cebollo, A.,** (2003). Highly coupled dyads based on phthalocyanine-ruthenium(II) tris(bipyridine) complexes. Synthesis and photoinduced process. *J. Org. Chem.*, 68, 8635-8642.
- [100] **Montes, V. A., Bolívar, C. P., Agarwal, N., Shinar, J., Anzenbacher, P. Jr,** (2006). Molecular-wire behavior of oled materials: exciton dynamics in multichromophoric Alq_3 -oligofluorene-Pt(II)porphyrin triads. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12436-12438.
- [101] **Young, J. G., Onyebuagu, W.,** (1990). Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines. *Journal of Organic Chemistry*, 55, 7, 2155-2159.
- [102] **Goswami, A., Singh, A. K., Venkataramani, B.,** (2003). 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 60, 1141-1154.
- [103] **Winter, A., Egbe, D. A. M., Schubert, U. S.,** (2007). Rigid π -conjugated mono-, bis-, and tris(2,2':6',2''-terpyridines). *Organic Letters*, 9, 2345-2348.
- [104] **Bonhote, P., Moser, J. -E., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M.,** (1999). Long-lived photoinduced charge separation and redox-type photochromism on mesoporous oxide films sensitized by molecular dyads. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1324-1336.
- [105] **Bossmann, S. H., Ghatlia, N. D., Durr, H., Turro, N. J.,** (1996). Synthesis and characterization of nitroxide-linked ruthenium complexes as molecular probes for microheterogeneous environments. *Synthesis*, 11, 1313-1319.

- [106] **Karaoglan, G. K., Gümrükçü, G., Koca, A., Gül, A., Avcıata, U.,** (2011). Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with fused conjugated unsaturated groups. *Dyes and Pigments*, 90 11-20.
- [107] **Achar, B. N., Lokesh, K. S.,** (2004). Studies on tetra amine phthalocyanines. *J. Organometal. Chem.*, 689, 3357-3361.
- [108] **Sessler, J. L., Mozaffar, A., Johnson, M. R.,** (1992). Checked Fischer J. and Winterfeld E. (1998). 3,4-Diethylpyrrole and 2,3,7,8,12,13,17,18-octethylporphyrin. *Organic Syntheses, Coll.*, 9, 24870, 68.
- [109] **Hartman, G. D., Weinstock, L. M.,** (1988). (Checked by Benjamin, L. E. Sr, Gilman, N. W., and Saucy, G., (1979). Thiazoles from ethyl isocyanoacetate and thiono esters: ethyl thiazole-4carboxylate. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 6*, 620 (59, 183)
- [110] **Tang, J., Verkade, J. G.,** (1994). Nonionic superbases-promoted synthesis of oxazoles and pyrroles: Facile synthesis of porphyrins and α -acyl amino acid esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 59, 7793-7802.
- [111] **Guseva, G.B., Antina, E.V., Semeikin, A. S., Berezin, M.B. , V'yugin, A. I.,** (2006). The special features of the thermal oxidative destruction of isomeric dipyrrolylmethanes. *Russian J. Phys. Chem.* , 80, 98-101.
- [112] **Shoji, Y., Taashiro, K., Aida, T.,** (2010). One-pot enantioselective extraction of chiral fullerene C₇₆ using a cyclic host carrying an asymmetrically distorted, highly π -basic porphyrin module. *JACS com.*, 132, 5928-5929.
- [113] **Heiskanen, J. P., Omar, W. A. E., Ylikunnari, M. K.,Hormi, O. E. O.,** (2007). Synthesis of 4-alkoxy-8-hydroxyquinolines. *J. Org. Chem.*, 72, 920-922.
- [114] **Omar W. A. E., Heiskanen J. P., Hormi O. E. O.,** (2008). Synthesis of 8-hydroxyquinolines with amino and thioalkyl functionalities at position 4. *J. of Het. Chem.*, 45, 593-595.
- [115] **Heiskanen, J. P., Hormi, O.E.O.,** (2009). 4-Aryl-8-hydroxyquinolines from 4-chloro-8-tosyloxyquinoline using Suzuki-Miyaura cross-coupling approach. *Tetrahedron*, 65, 518-524.
- [116] **Price, D. W. Jr., Tour, J. M.,** Biphenyl- and fluorenyl-based potential molecular electronic devices. *Tetrahedron*, 59, 2003, 3131-3156.
- [117] **Wen, G., Zhang, L., Guo, L., Xiu, Q., Deng, J., Zhong, C.,** (2012). Synthesis and photovoltaic properties of two side-chain polymeric metal complexes containing 8-hydroxyquinoline and fluorene units with Zn(II) and Cd(II). *Polymer International*, 61, 1016-1022.
- [118] **Grisorio, R., Allegretta, G., Mastorilli, P., Suranna, G. P.,** (2011). On the degradation process involving polyfluorenes and the factors governing their spectral stability. *Macromolecules*, 44, 7977-798.

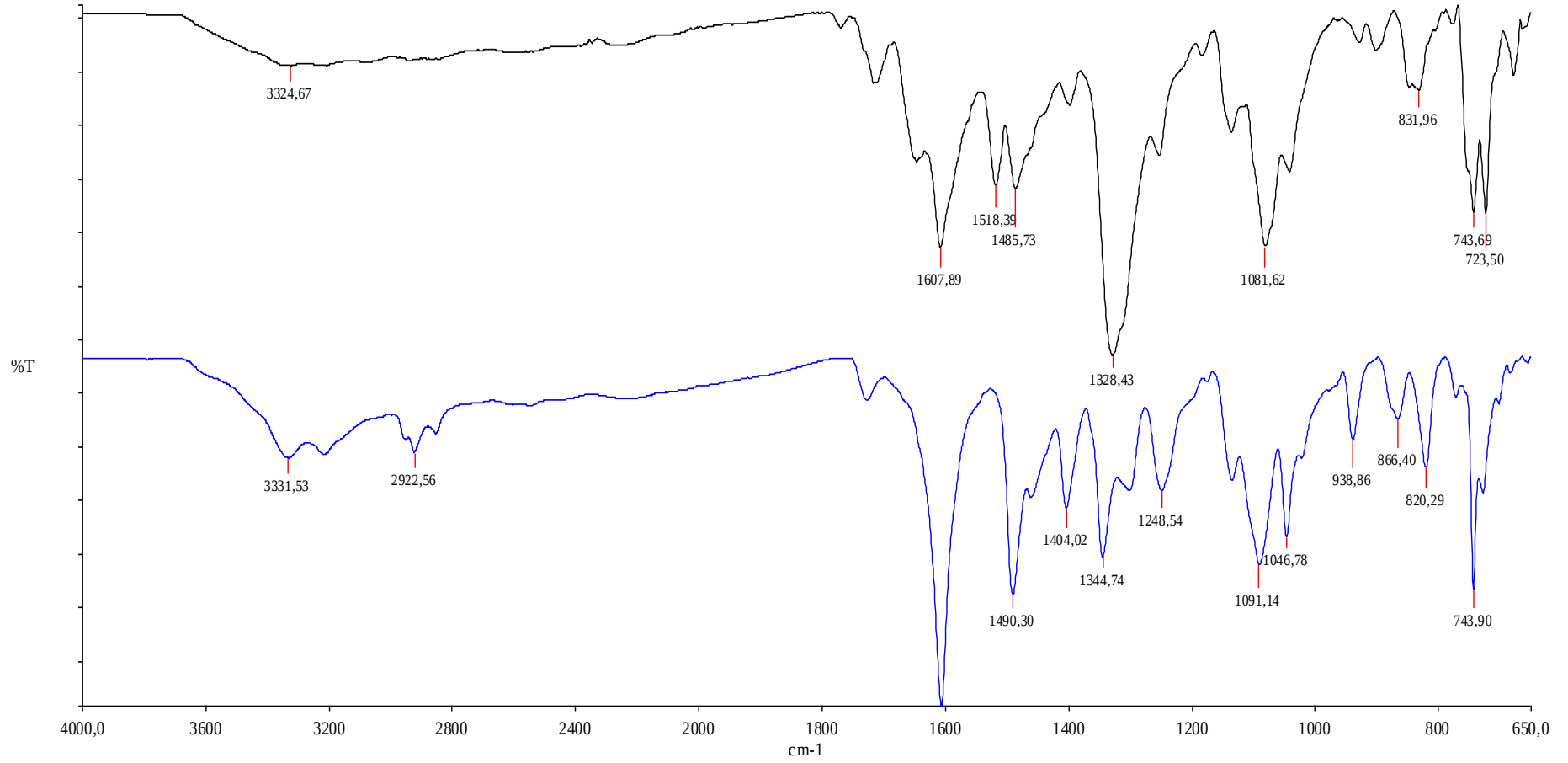
- [119] **Montes, V. A., Bolivar, C. P., Agarwal, N., Shinar, J., Anzenbacher, P., Jr.** (2006). Molecular-wire behavior of OLED materials: exciton dynamics in multichromophoric Alq3-oligofluorene-Pt (II) porphyrin triads. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12436-12438.
- [120] **Li, B., Li, J., Fu, Y., Bo, Z.,** (2004). Porphyrins with four monodisperse oligofluorene arms as efficient red light-emitting materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3430-3431.
- [121] **Montes, V.,** (2007). Synthesis and electro-optical properties of novel materials for application in organic-light emitting diodes. *PhD Thesis*, Bowling Green State University.
- [122] **Agarwal, N.,** (2009). The synthesis and characterization of photonic materials composed of substituted fluorene donors and porphyrin acceptor. *Dye and Pigments*, 83, 328-333.
- [123] **Shoji, Y., Tashiro, K., Aida T.,** (2010). One-pot enantioselective extraction of chiral fullerene C_{76} using a cyclic host carrying an asymmetrically distorted, highly π -basic porphyrin module. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5928-5929.
- [124] **Giasson, R., Lee, E. J., Zhao, X., Wrighton, M. S.,** (1993). Inter- and intramolecular quenching of the singlet excited state of porphyrins by ferrocene. *J. Phys. Chem.*, 97, 2596-2601.
- [125] **Gürol İ., Ahsen V., Bekaroğlu Ö.,** (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag^I and Pd^{II} , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4, 497-500.
- [126] **Karaoğlu, G. K., Gümrükçü, G., Koca, A., Gül, A.,** (2011) The synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of a novel, cationic, water-soluble Zn phthalocyanine with extended conjugation. *Dyes and Pigments*, 88, 247-256.
- [127] **Özçesmeçi, İ,** (2013). Synthesis and fluorescence properties of phthalocyanines with dibromo- and tribromo-phenoxy functionalities. *Synth. Met.* 176, 128-133.
- [128] **Brandsma, L., Verkruijsse, H. D.,** (1987). Preparative polar organometallic chemistry I. *Springer-Verlag*. Berlin: ISBN 3-540-16916-4.
- [129] **Miyaura, N., Suzuki, A.,** (1995). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* 95, 2457-2483.
- [130] **Özçesmeçi, İ., Gelir, A., Gül, A.,** (2014). Synthesis and photophysical properties of indium (III) phthalocyanine derivatives. *J. Lumin.* 147, 141-146.
- [131] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.,** (2005). Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media., *J. Photochem. Photobiol. A* 173, 211-220.

- [132] **Scalise, I., Durantini, E. N.,** (2005). Synthesis, properties, and photodynamic inactivation of *Escherichia coli* using a cationic and a noncharged Zn (II) pyridyloxypthalocyanine derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 13, 3037-3045.
- [133] **Kurt, Ö., Özçeşmeci, İ., Gül, A., Koçak, M. B.,** (2014). Synthesis and photophysical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing three different groups. *J. Organomet. Chem.* 754, 8-15.
- [134] **Cheng, F., He, C., Ren, M., Wang, F. , Yang, Y.,** (2015). Two dinuclear Ru (II) polypyridyl complexes with different photophysical and cation recognition properties. *Spec. Acta part A* 136, 845-851
- [135] **Özçeşmeci, İ., Güney, O., Okur, A. İ., Gül, A.,** (2009). New phthalocyanines containing bulky electron rich substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 13, 753–759.
- [136] **Drouet, S., Paul-Roth, C. O., Simonneaux, G.,** (2009). Synthesis and photophysical properties of porphyrins with fluorenyl pendant arms. *Tetrahedron* 65, 2975-2981.
- [137] **Girardot, C., Lemerrier, G., Mulatier, J. -C., Chauvin, J., Andraud, C.,** (2007). Novel ruthenium(II) and zinc(II) complexes for two-photon absorption related applications. *Dalton Trans.*, 3421–3426.

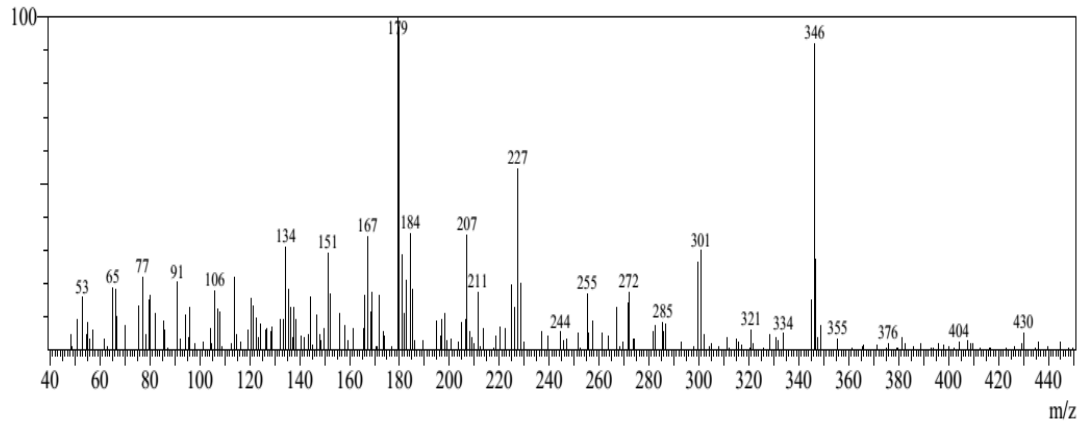
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

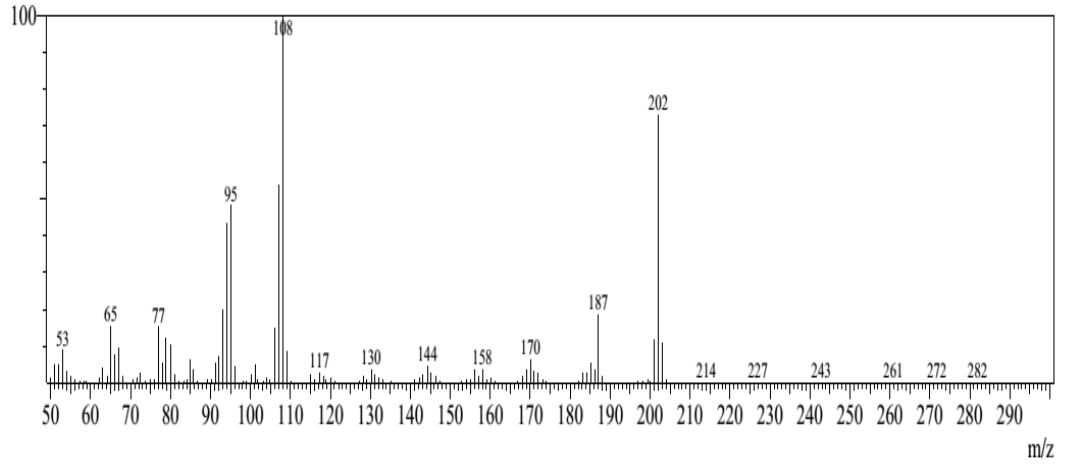
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.



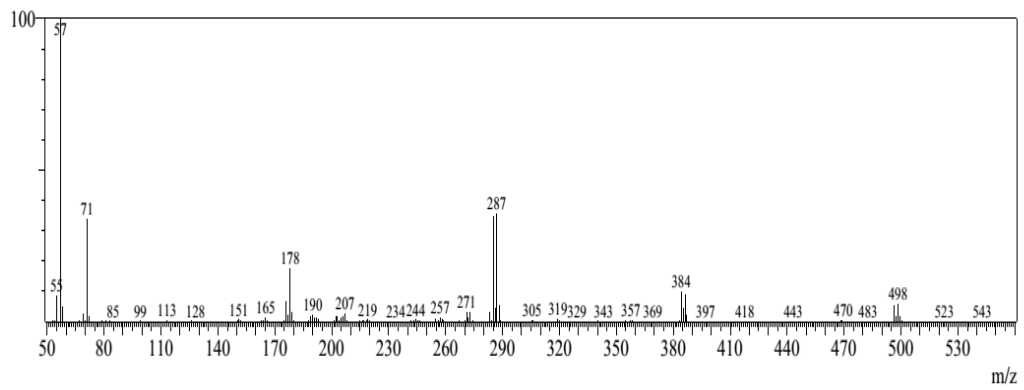
Şekil A. 1: 9 ve 10 bileşiklerine ait IR spektrumları.



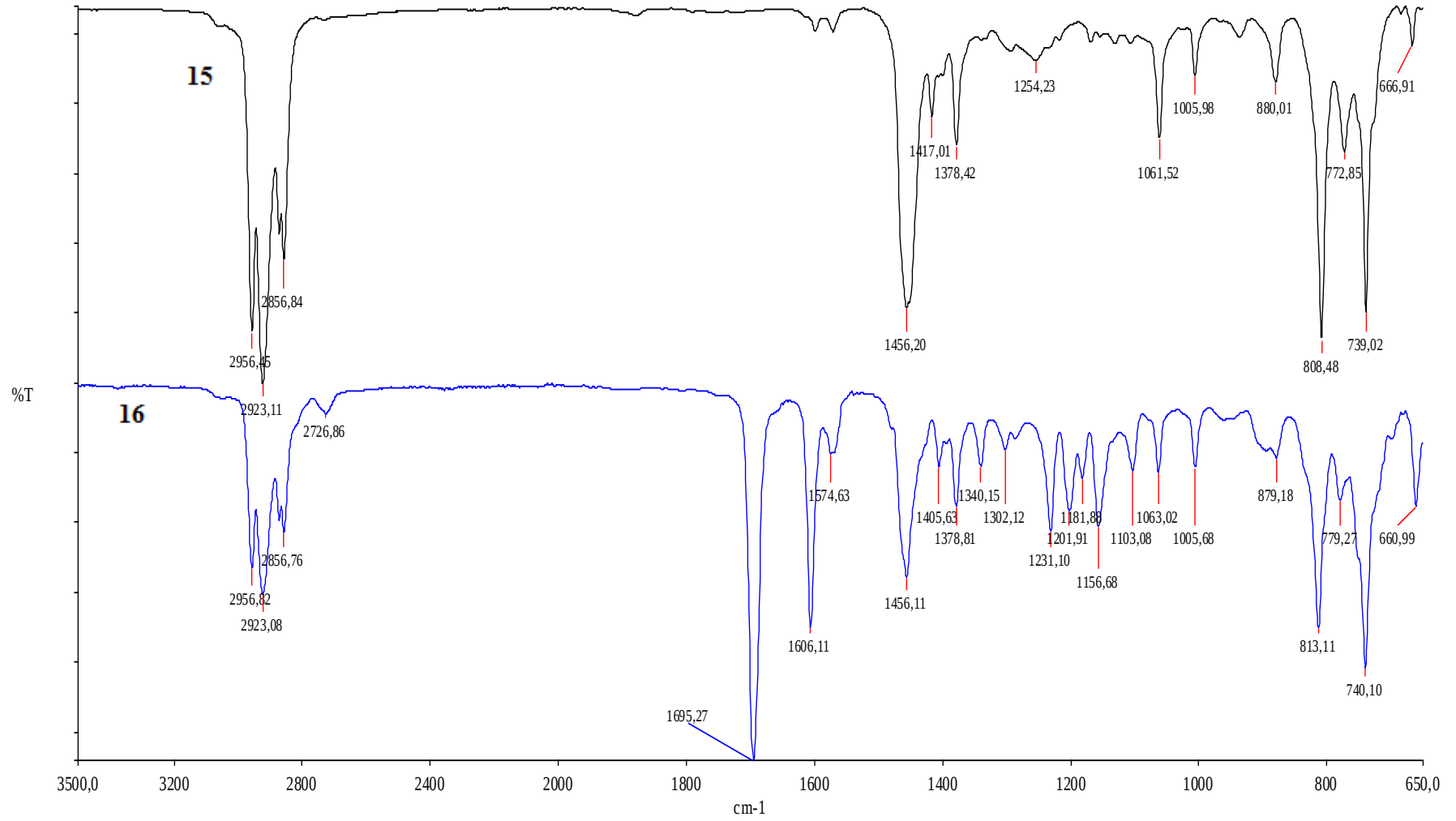
Şekil A. 2: 12 bileşiğine ait kütle spektrumu.



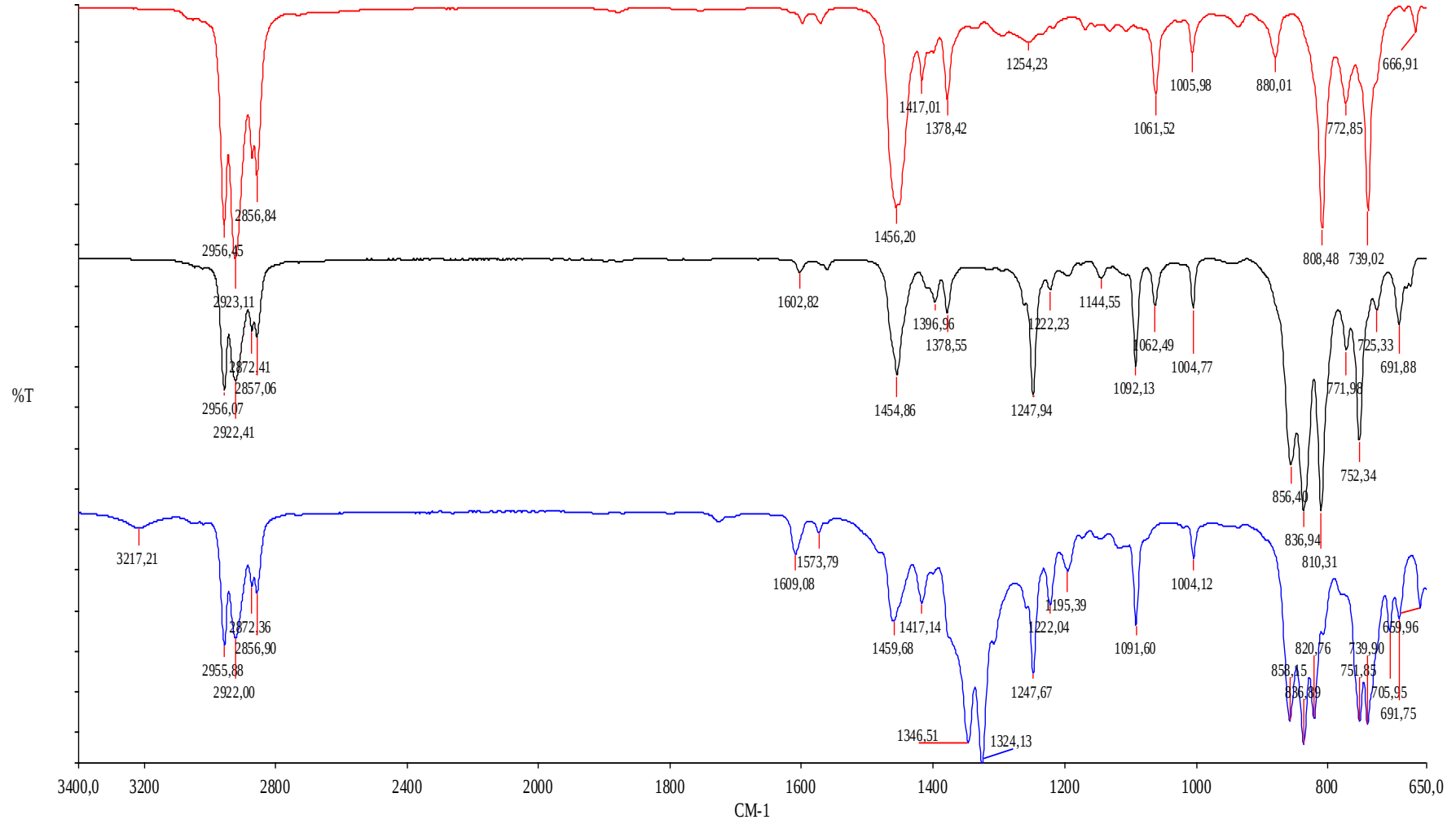
Şekil A. 3: 13 bileşiğine ait kütle spektrumu.



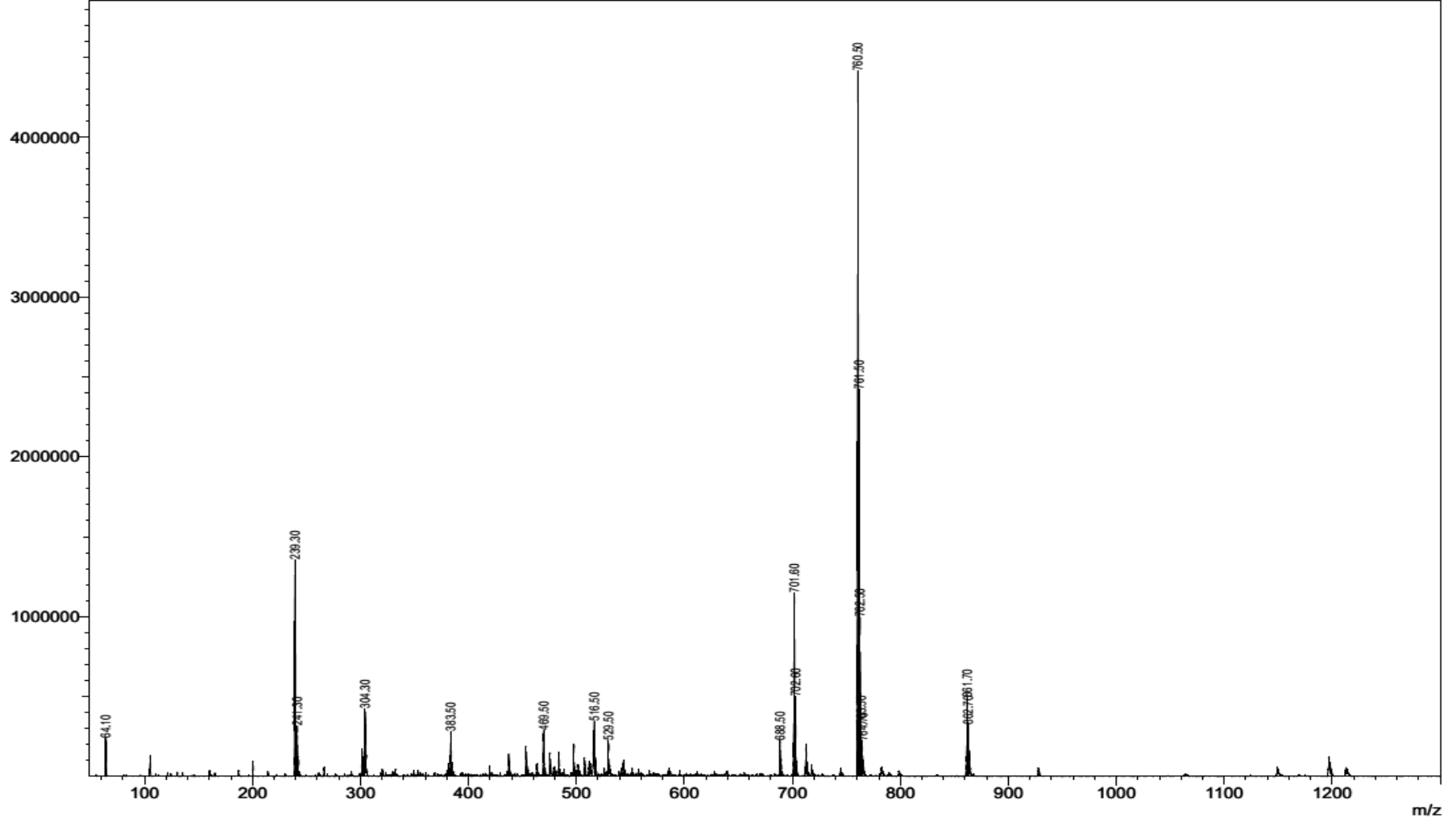
Şekil A. 4: 16 bileşiğine ait kütle spektrumu.



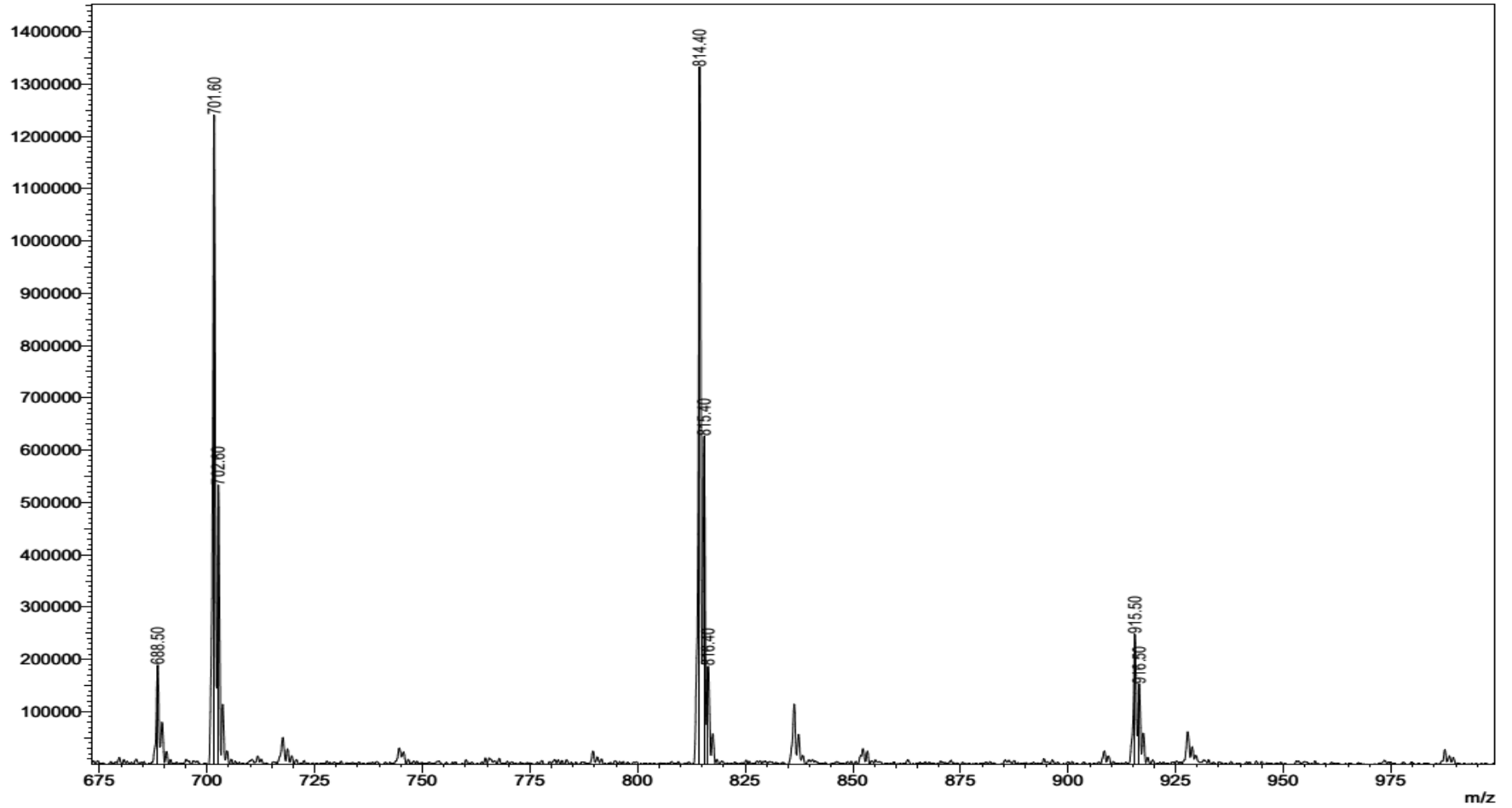
Şekil A. 5: 15 ve 16 bileşiklerine ait FTIR spektrumları.



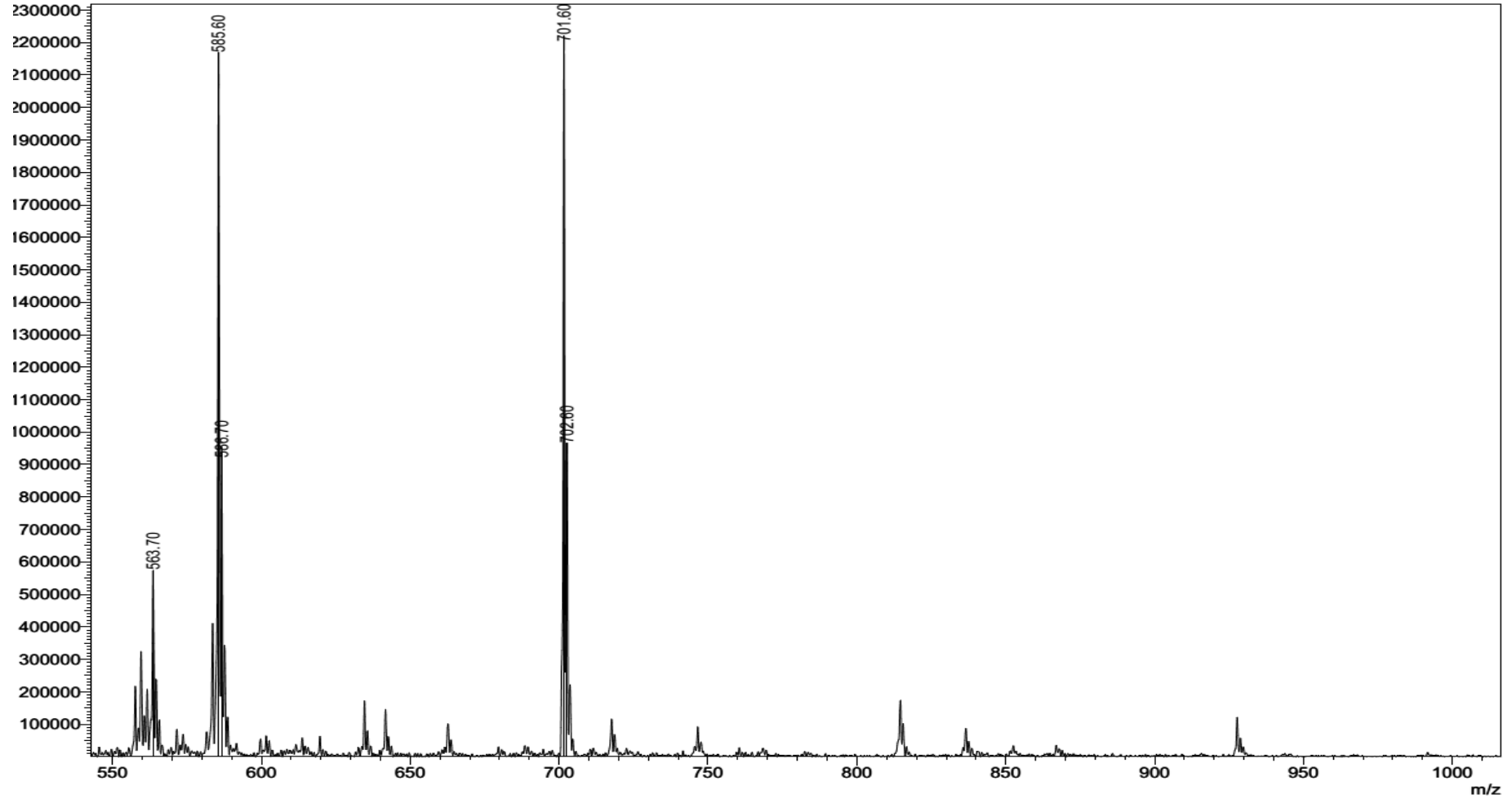
Şekil A. 6: 15, 17 ve 18 bileşiklerine ait FTIR spektrumları.



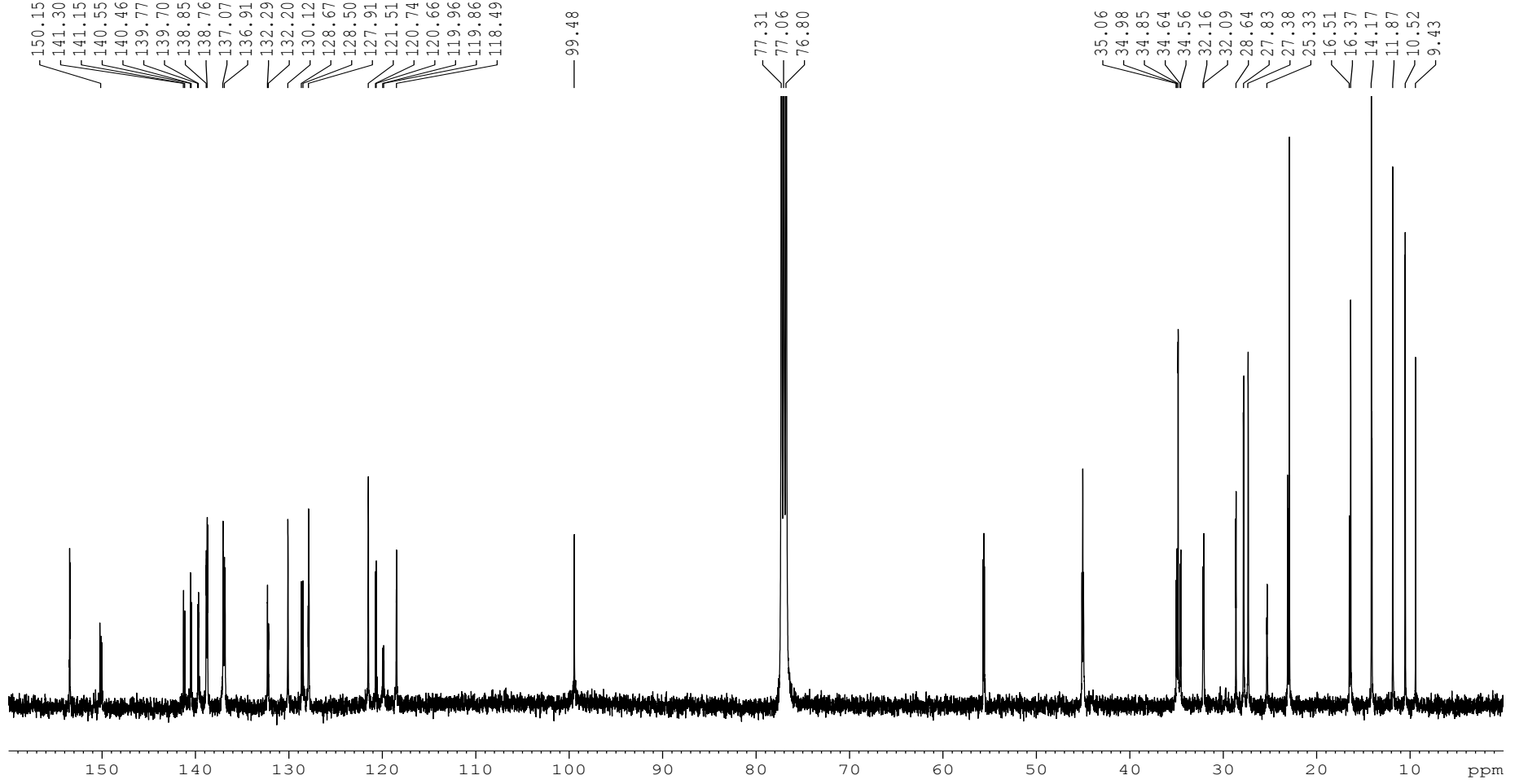
Şekil A. 7: 19 bileşiğine ait kütle spektrumu.



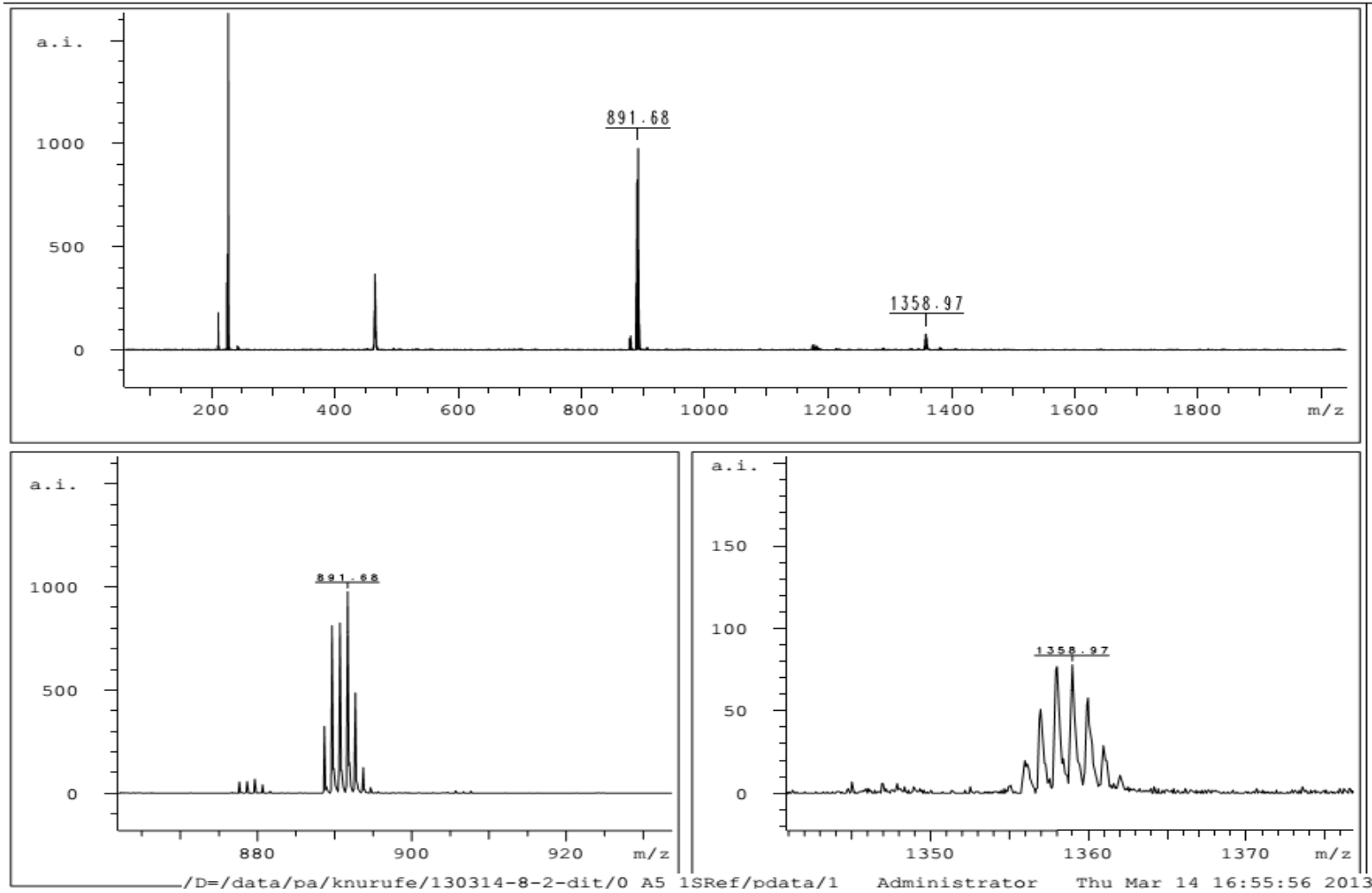
Şekil A. 8: 20 bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A. 9: 21 bileşiğine ait kütle spektrumu.

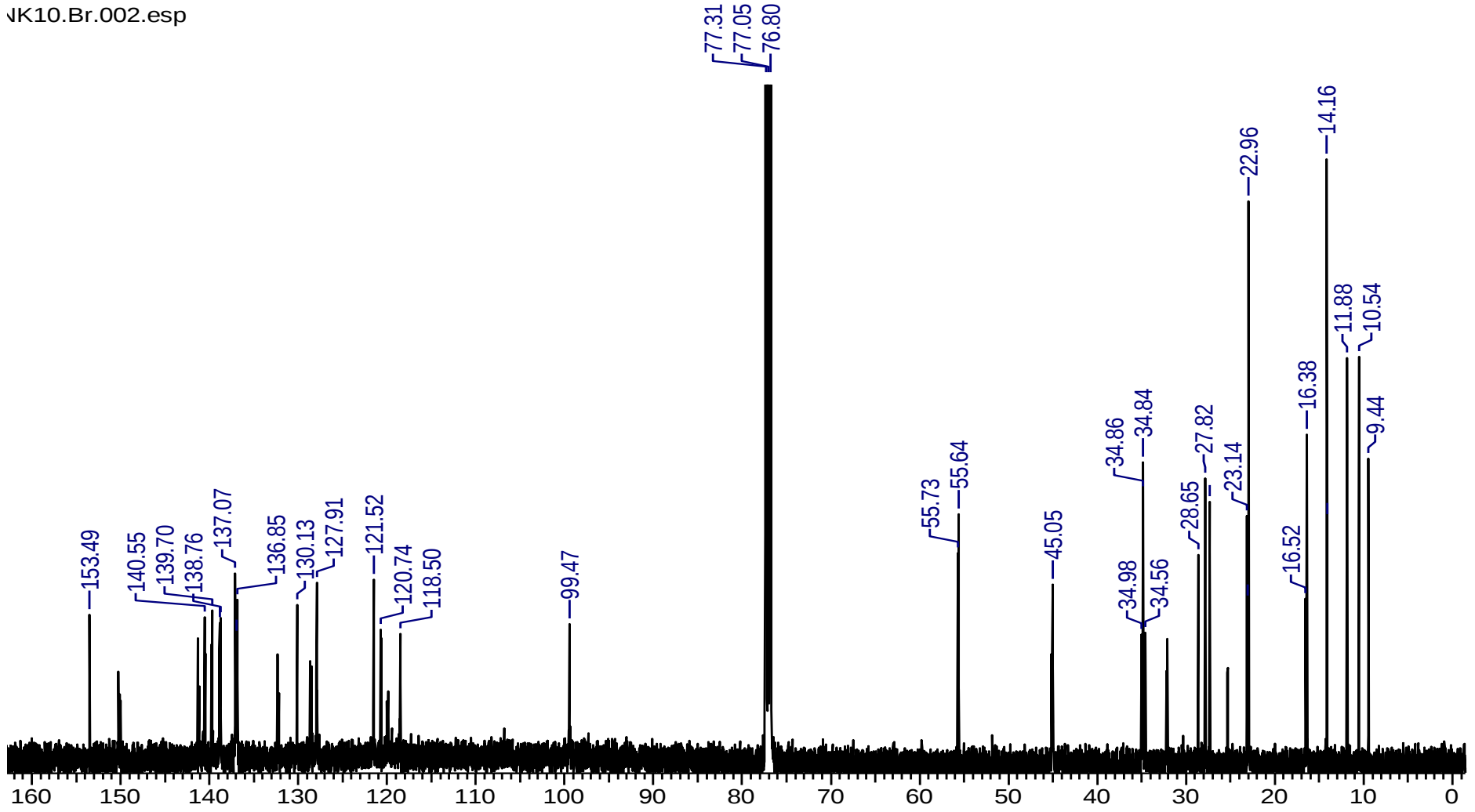


Şekil A. 10: 22 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu

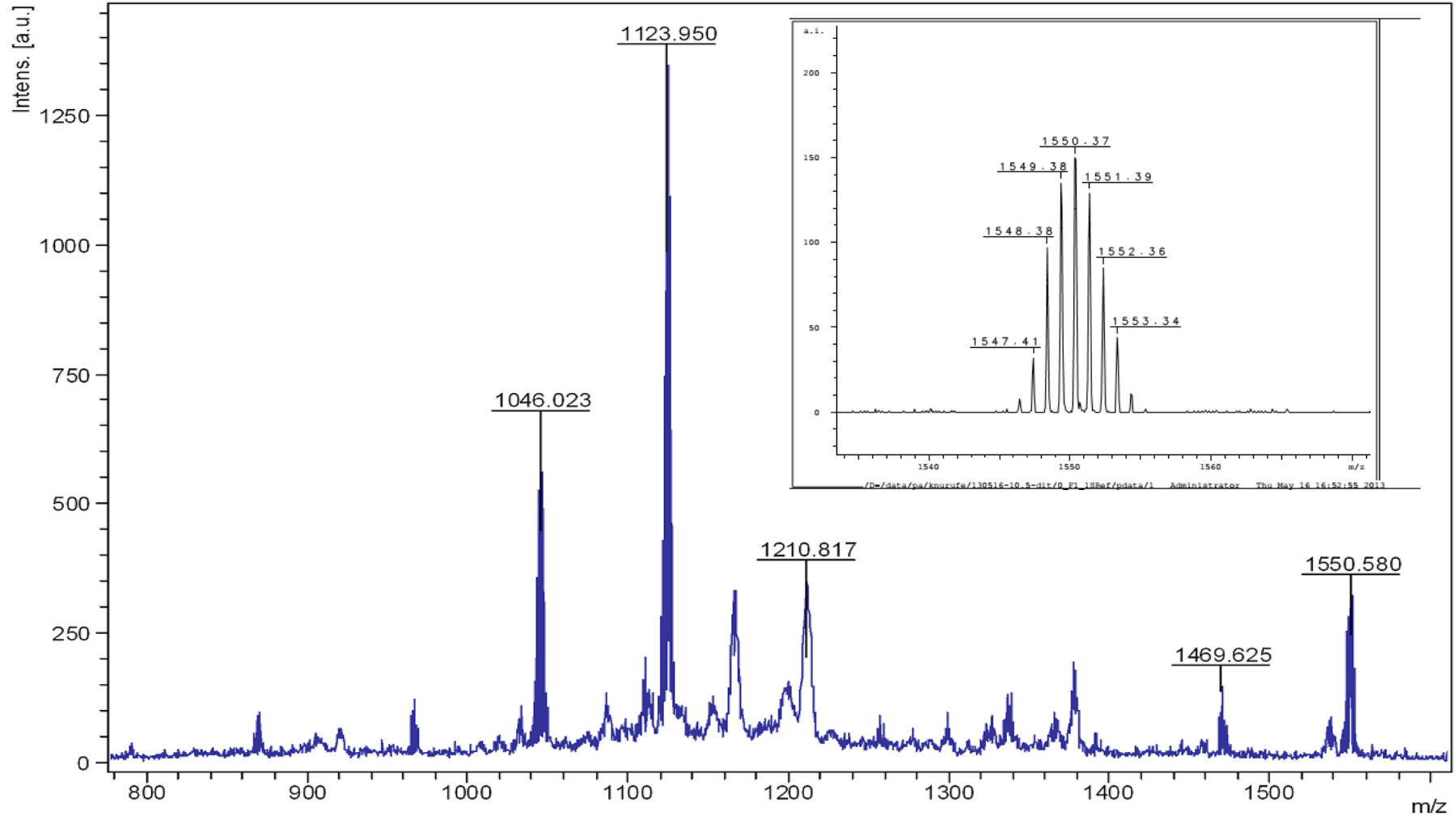


Şekil A. 11: 22 bileşiğine ait kütle spektrumu.

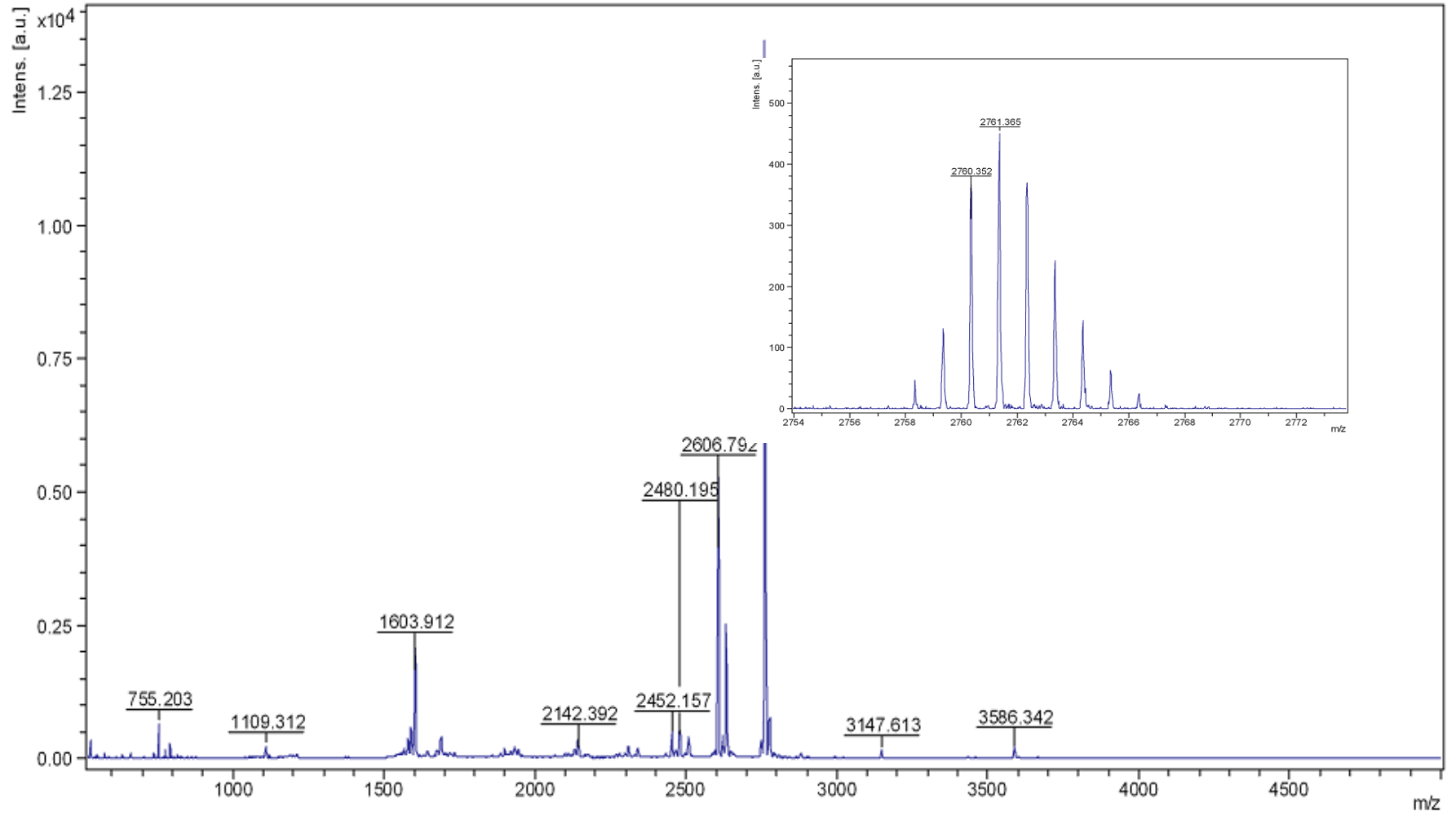
JK10.Br.002.esp



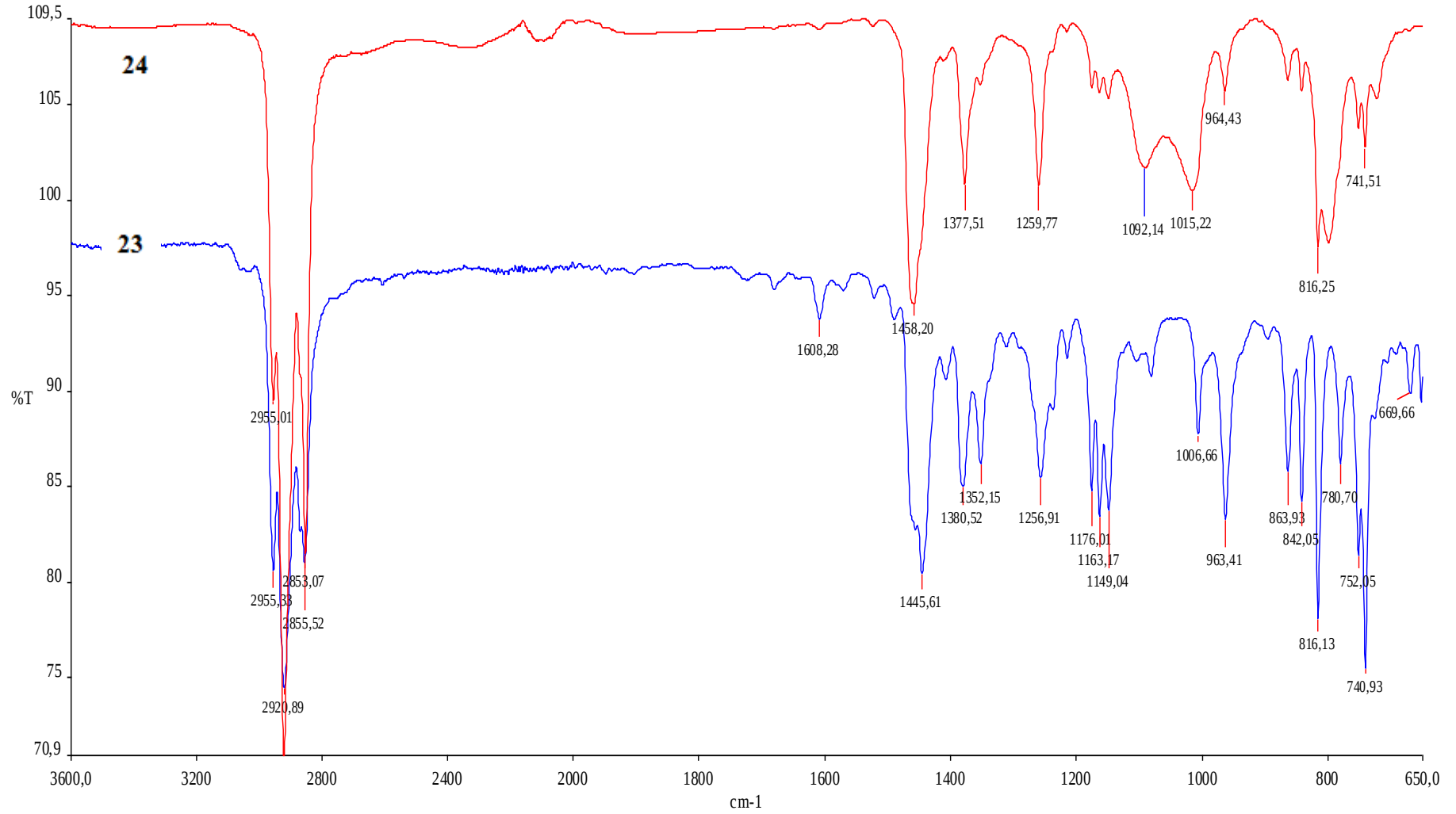
Şekil A. 12: 23 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



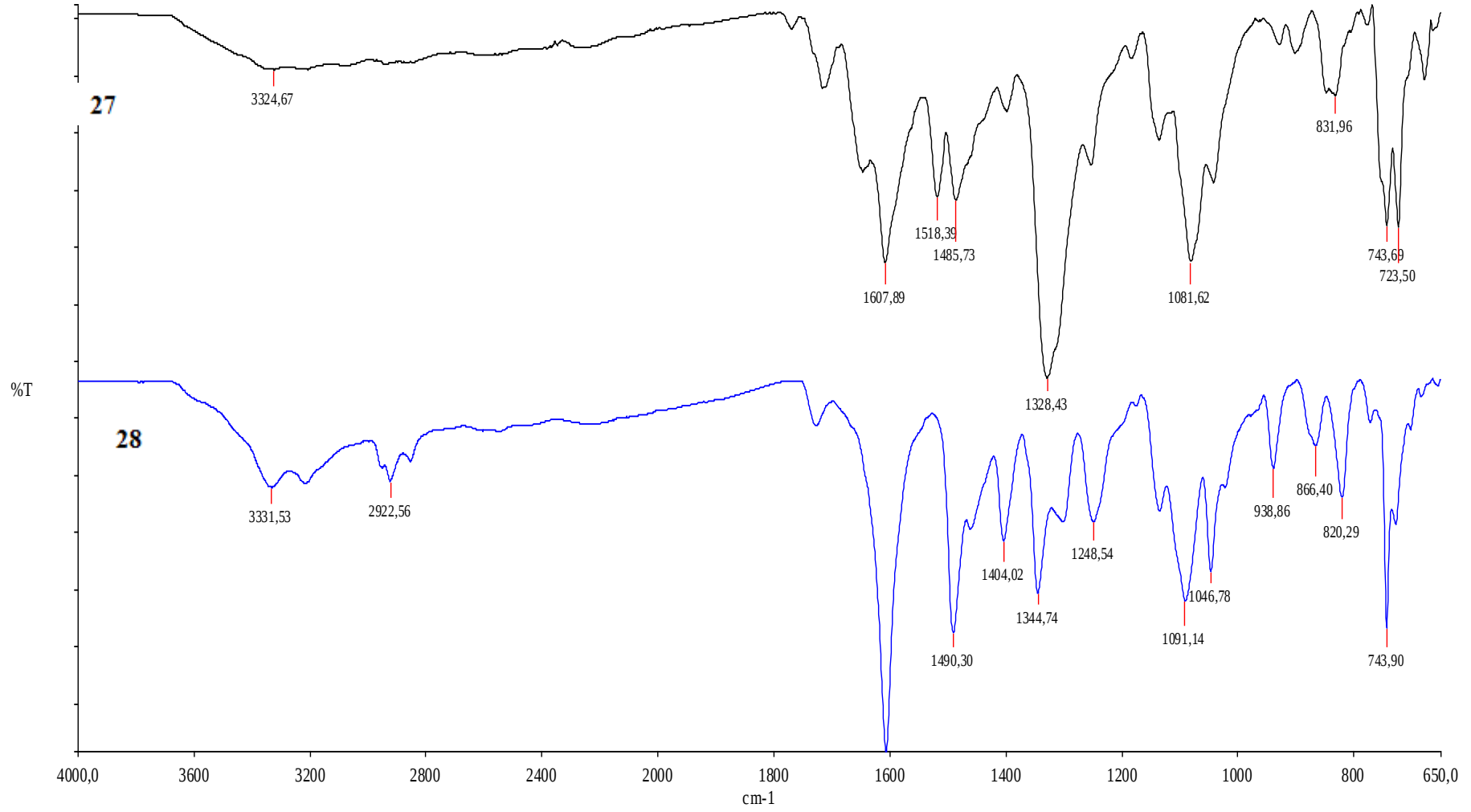
Şekil A. 13: 23 bileşiğine ait kütle spektrumu.



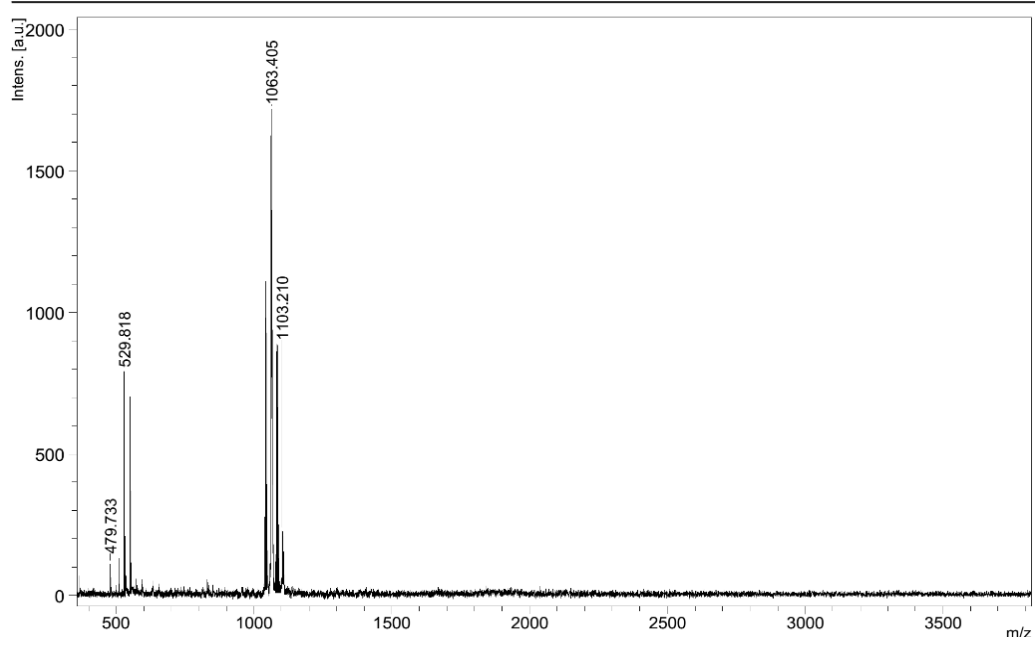
Şekil A. 14: 24 bileşiğine ait kütle spektrumu.



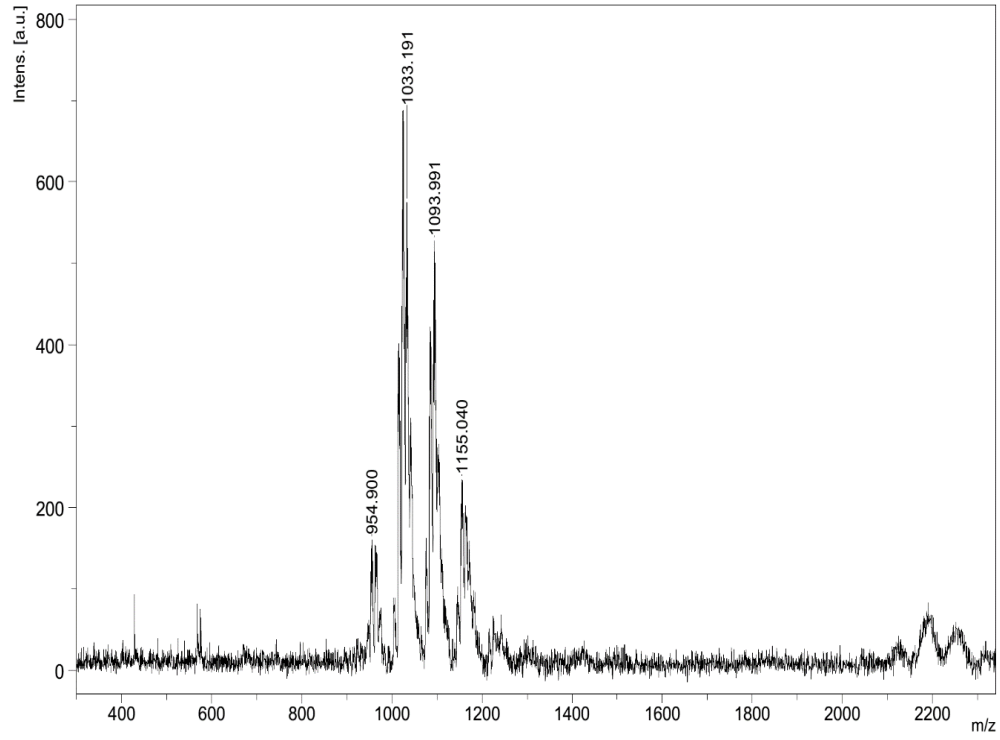
Şekil A. 15: 23 ve 24 bileşiklerine ait FTIR spektrumları.



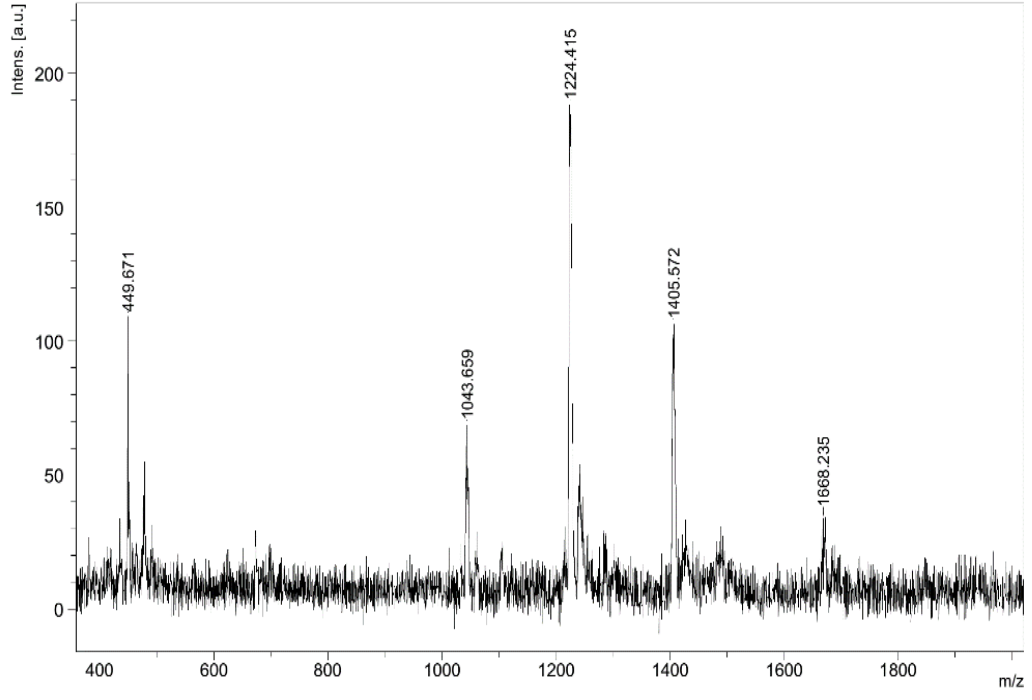
Şekil A. 16: 27 ve 28 bileşiklerine ait FTIR spektrumları.



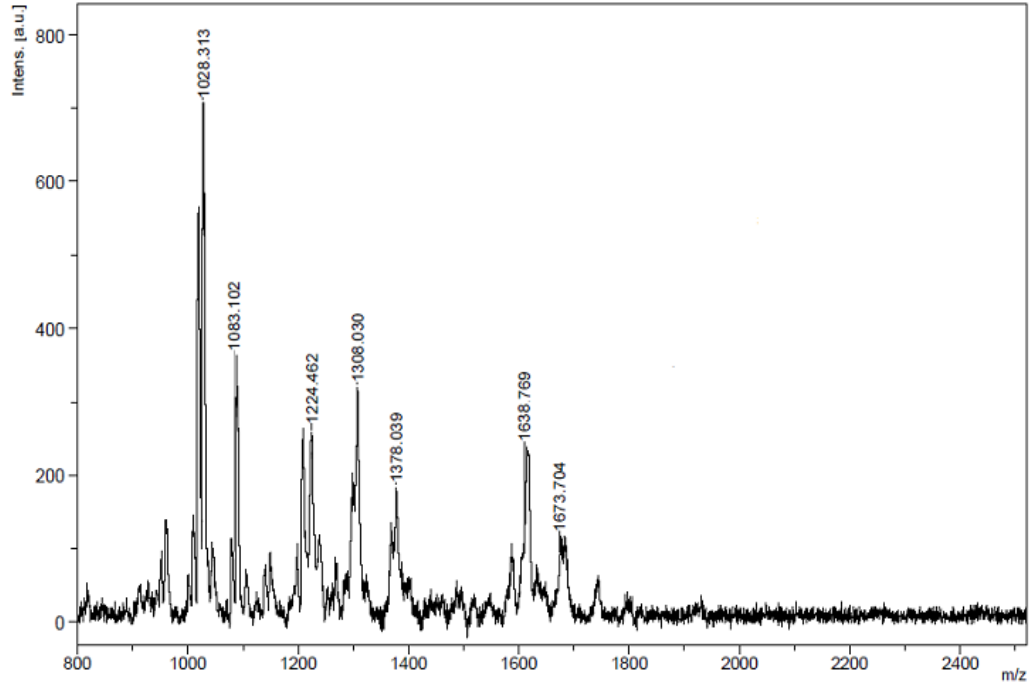
Şekil A. 17: 27 bileşiğine ait kütle spektrumu.



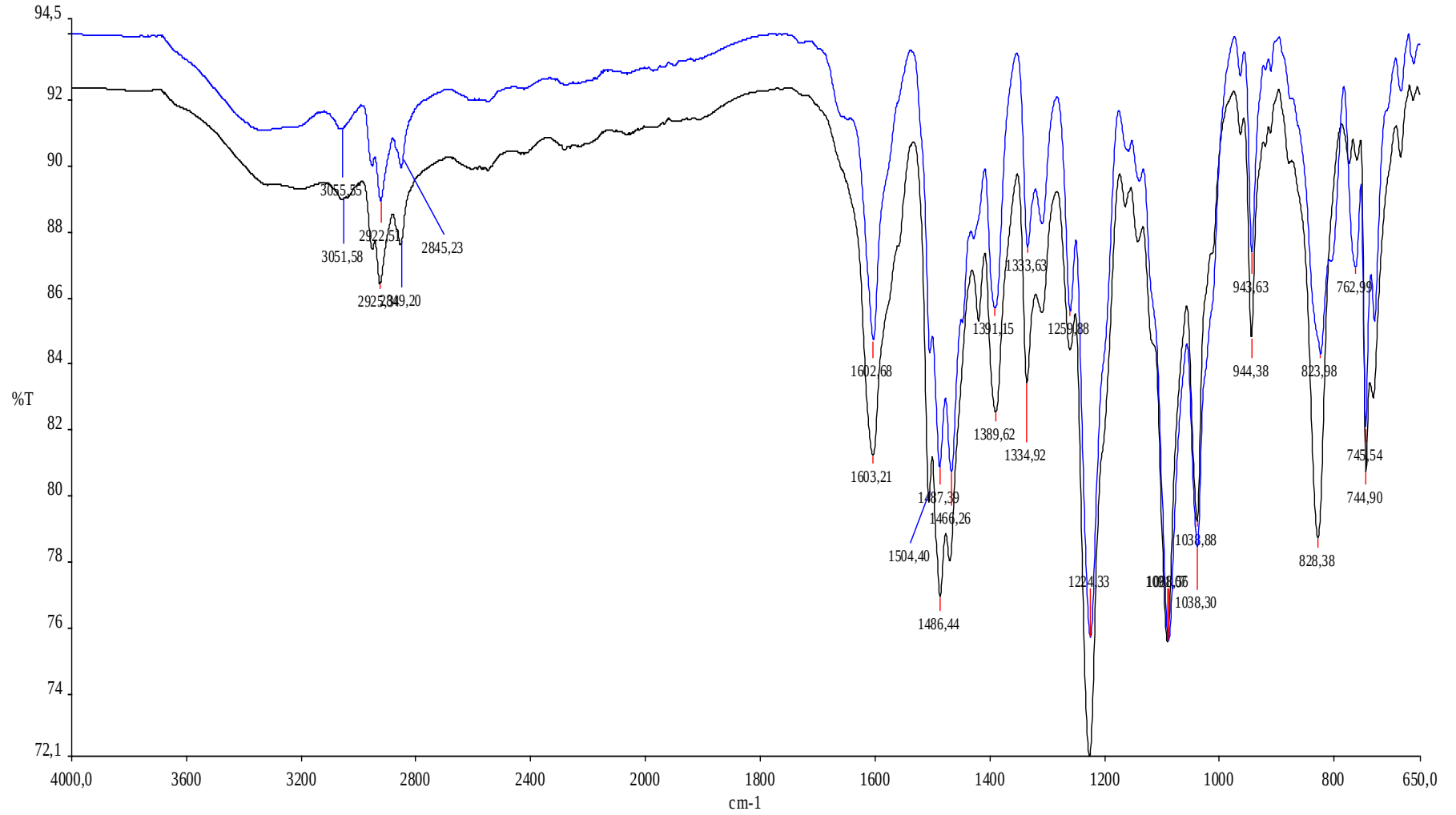
Şekil A. 18: 28 bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A. 19: 29 bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A. 20: 30 bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A. 21: 29 ve 30 bileşiklerine ait FTIR spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nürüfe CEYLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 10. 10. 1976

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak/İstanbul

E-Posta: nkemikli@itu. edu. tr

Lisans: Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü, 2005.
İstanbul Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği 2005.

Yüksek Lisans: Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 2007.

Yayın listesi

- **Nürüfe Ceylan**, Gülşah Gümrükçü, Gülnur Keser Karaoğlu, Ahmet Gül, 2015, "Synthesis, characterization, fluorescence spectra and energy transfer properties of a novel unsymmetrical zinc phthalocyanine with peripherally coordinated Ru(II) complex", Synthetic Metals Vol. 206, Aug. 2015, pp 55-60.
- Tugba Sagir, Salih Gencer, **Nurufe Kemikli**, M. Fatih Abasiyanik, Sevim Isik, Ramazan Ozturk, "Photodynamic activities of protoporphyrin IX and its dopamine conjugate against cancer and bacterial cell viability", Medicinal Chemistry Research, Vol. 1, No. 1, Dec. 2011, pp. 4499-4505.
- Batyr Garlyyev, Zehra Durmus, **Nurufe Kemikli**, Huseyin Sozeri, Abdulhadi Baykal, Ramazan Ozturk, "Synthesis and magnetic properties of porphine-based photosynthesizer with magnetic nano-carriers", Polyhedron , Vol. 30, Sep. 2011, pp. 2843–2848
- **N. Kemikli**, H. Kavas, S. Kazan, A. Baykal, R. Ozturk, 2010. "Synthesis of protoporphyrin coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles via dopamine anchor", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 502 , Jul., pp. 439-444
- Asuman Celik, **Nurufe Kemikli** , Ramazan Ozturk, Ali Ekrem Muftuoglu, Faruk Yilmaz, "Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer", Reactive & Functional Polymers, Vol. 69, Jan. 2009, pp. 705-713
- **Nürüfe Kemikli**, Ramazan Öztürk, "Synthesis and characterization of phosphonic acid substituted porphyrazines", Inorganic Chemistry Communication, Vol. 11, No. 3, Mar. 2008, pp. 338-340.

Sunum listesi

- **Nürüfe Kemikli,** Pavel Anzenbacher Jr, Ahmet Gül, 2014. "Novel meso-substituted 5,15-bis(Hq-fluorene) octamethyl(Pt)(II) Porphyrin for OLEDs". ICPP-8, Istanbul, Turkey.
- **Nürüfe Kemikli,**Ramazan Öztürk, 2007. "Periferal Konumda fosfonat grup ihtiva eden yeni porfirazinler". I. Ulusal Anorganik Günleri 20-23 Nisan, Adana, Türkiye.