

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

SİBEL EKEN KORKUT

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. M. KASIM ŞENER**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

Sibel EKEN KORKUT tarafından hazırlanan tez çalışması 04.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. M. Kasım Şener
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule B. KOÇAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-02-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Zorlu ve uzun doktora çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini eksik etmeyen, yaşadığım sıkıntılı dönemlerde hep yanımda olan değerli hocam Doç. Dr. M. Kasım Şener'e

Her türlü bilimsel ve manevi desteğini yaşadığım tüm süreçler boyunca esirgememiş olan değerli hocam Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya

Bilimsel ve manevi katkıları, güler yüzü ve tatlı arkadaşlıkları için, her güzel olayı birlikte yaşadığımız ve her zorluğun üstesinden birlikte geldiğimiz canım arkadaşlarım Dr. Nurgül Akçin Önel ve Dr. Gökçe Göksu Gürsu'ya

Tez aşamasında yardımları ve anlayışı için arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Özlem Yazıcı ve Yrd. Doç. Dr. Fatih Çakar'a

Güleryüzü ve sıcaklığıyla bana destek olan arkadaşım Arş. Gör. Nilay Altaş Kıymaz'a

Tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım...

Her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan canım ailem

Yanıbaşımdaya olduğunuz sürece, bir arada olduğumuz sürece, üstesinden gelemeyeceğimiz hiçbir şey yok; eşim ve küçük adam Mert

SİZLERİ ÇOK SEVİYORUM...

Mayıs, 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER.....	6
2.1 Tarihsel Keşfi	6
2.2 Yapısı	7
2.3 Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	9
2.4 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	10
2.5 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	13
2.6 Ftalosiyanınların Absorpsiyon Spektral Özellikleri.....	15
2.7 Ftalosiyanınların Floresans Özellikleri	16
2.8 Ftalosiyanınların Çözünürlükleri	16
2.9 Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri	17
2.10 Ftalosiyanınların Sentezi	17
2.10.1 Süstitüe Olmamış Ftalosiyanınların Sentezi.....	18
2.10.1.1 Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) Sentezi	18
2.10.1.2 Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi.....	19

2.11	Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması için Uygulanan Metodlar.....	20
2.12	Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları	22
2.12.1	Boyar Madde ve Pigment.....	23
2.12.1.1	Tekstil Uygulamaları.....	24
2.12.1.2	Baskı Mürekkebi Uygulamaları	25
2.12.2	Reaksiyon Katalizleme	26
2.12.3	Elektrokromik Görüntüleme	27
2.12.4	Optik Veri Depolama Ortamı	28
2.12.5	Optik Filtreler	29
2.12.6	Elektrofotografi.....	30
2.12.7	Organik Alan Etkili Transistörler	30
2.12.8	Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar.....	31
2.12.9	Nükleer Kimyada Uygulamaları	32
2.12.10	Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri	32
2.12.11	Fotodinamik Terapi.....	33

BÖLÜM 3

İLETKEN POLİMERLER.....	35
3.1 İletken Polimerlere Giriş	35
3.1.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi	39
3.2 İletken Polimerlerde Bant Teorisi ve İletim Mekanizması	40
3.2.1 Band Teorisi	40
3.3 İletken Polimerlerin Sentezi.....	42
3.3.1 Kimyasal Polimerizasyon.....	43
3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	44
3.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	48
3.4.1 EDOT ve PEDOT'un Sentezi ve Karakterizasyonu	49
3.4.1.1 3,4-Etilendioksitiyofen ve Sübstitüe Olmuş Türevleri.....	49
3.4.1.2 Oligo(3,4-etilendioksitiyofen) ve İlgili Ko-Oligomerleri	54
3.4.1.3 PEDOT Türevlerinin Sentezi	58
3.4.1.3.1 EDOT Bazlı Monomerlerin Oksidatif Kimyasal Polimerizasyonu	58
3.4.1.3.2 EDOT Bazlı Monomerlerin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	61
3.4.1.3.3 Dihalojenlenmiş EDOT Türevlerinin Geçiş Metali-Argeçiş Eşleşmesi	61
3.4.1.4 Kopolimer Bazlı 3,4-Etilendioksitiyofen	62
3.4.2 PEDOT Türevlerinin Özellikleri	62
3.4.2.1 Nötral PEDOT ve Türevleri	62
3.4.2.2 PEDOT ve Türevlerinde Band Aralığı Kontrolü.....	63
3.4.2.3 PEDOT ve Türevlerinin İletkenlik Özellikleri.....	64
3.4.2.4 PEDOT ve Türevlerinin Elektrokimyası.....	66
3.4.3 PEDOT Türevlerinin Günümüz ve Gelecekteki Uygulamaları	67
3.4.3.1 Plastiklerin PEDOT/PSS Kullanarak Antistatik Uygulaması	69
3.4.3.2 Katı Elektrolit Kapasitörlerinde PEDOT'un Elektrot Olarak Kullanılması.....	70

3.4.3.3 PEDOT Türevlerinin Diğer Uygulamaları	70
BÖLÜM 4	
FOTOKİMYA.....	72
4.1 Fotokimyaya Giriş.....	72
4.2 Fotokimyanın Yasaları	73
4.3 Fotokimyasal Bir Tepkimenin Mekanizması	74
4.4 Fotokimyasal Olaylar.....	75
4.5 Absorpsiyon ile Uyarılma	76
4.6 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	76
4.7 Floresans	77
4.8 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)	78
4.9 Fosforesans	80
4.10 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	81
4.10.1 Başlama	81
4.10.2 Çoğalma	82
4.10.3 Sonlanma	82
4.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri	83
4.11.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar.....	84
4.11.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar.....	85
BÖLÜM 5	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	88
5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	88
5.1.1 Kullanılan Kimyasallar	88
5.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	89
5.2 DeneySEL Yöntemler.....	89
5.2.1 Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat Sentezi (1).....	89
5.2.2 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato bakır (II) (2)	90
5.2.3 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato palladyum (II) (3) .	91
5.2.4 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato kobalt (II) (4)	91
5.2.5 4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (5) ...	92
5.2.6 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato çinko(II) (6).....	93
5.2.7 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) (7)	94
5.2.8 4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril (8)	95
5.2.9 2, 9, 16, 23-Tetrakis(9-okso-9 H- tiyokzanten-2iloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) (9).....	96
BÖLÜM 6	
SONUÇ VE ÖNERİLER	98
6.1 Sentez ve Karakterizasyon	98

6.2	6 ve 7 Bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal sonuçlar:	117
6.3	9 Bileşiğinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	122
6.4	9 Bileşiğinin Fotobeyazlaşma ve Fotopolimerizasyon Çalışmaları.....	125
KAYNAKLAR.....		129
ÖZGEÇMİŞ.....		150

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
Δ	Isı
nm	Nanometre
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalga boyu
e	Elektron
α	Alfa
β	Beta
ω	Omega
°C	Santigrat derece
S	Siemens
cm	Santimetre
mg	Miligram
π	Pi
h	Planck sabiti
ν	Frekans
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
Φ_F	Floresans kuantum verimi
τ_F	Floresans ömrü (lifetime)
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme

KISALTMA LİSTESİ

Pc	Ftalosiyenin
MPc	Metalli ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
DBU	1.8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en
DMF	N, N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
FTIR-ATR	Fourier transform infrared -azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviolet-görünür
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	En düşük boş molekül orbital
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PDT	Fotodinamik Terapi
OLED	Organik ışık yayıcı diyod
CD	Kompakt diskler
TLC	İnce tabaka kromatografisi
ZnPc	Çinko ftalosiyenin
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
CPs	İletken polimer
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
EDOT-CH ₃	Metil substitue 3,4-etilendioksitiyofen
EDOT-C ₆ H ₁₃	Hekzil substitue 3,4-etilendioksitiyofen
EDOT-C ₆ H ₅	Fenil substitue 3,4-etilendioksitiyofen
EDOT-M	3,4-etilendioksitiyofen metanol
EDOTT	3,4-etilenditiyotiyofen
EDOTS	Bütan sülfonik asit ve sodyum tuzu ile fonksiyonelleştirilmiş 3,4-etilendioksitiyofen
EDP	3,4-etilendioksipiröl
PSS	Polistiren sülfonat
PPV	Polifenilenvinilen
PTh	Politiyofen
PPy	Polipirol
PA	Poliasetilen

PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
ProDT	3,4-propilendioksitiyofen
PProDT	Poli(3,4-propilendioksitiyofen)
ThPy	Tiyenopirazol
CNV	Siyanovinilen
TMS	Tetrametilsilan
(CH) _x	Trans-poliasetilen
ITO	İndiyum kalay oksit
SnCl ₂	Kalay(II)klorür
HCl	Hidroklorikasit
Fe(OTs) ₃	Demir (III) tosilat
CH ₃	Metil
C ₂ H ₅	Etil
C ₈ H ₁₇	Oktil
Ph	Fenil
LED	Işık yayan diyod
n	Birim hacimdeki elektron sayısı
MMA	Metil metakrilat
MDEA	Metildietanolamin
TX	Tiyokzanton
eV	Elektron volt
E	Elektrod potansiyeli
E _{1/2}	Yarı pil potansiyeli
CV	Dönüşümlü voltametri
SWV	Kare dalga voltametri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Metalli (MPc) ve metalsiz (H ₂ Pc) ftalosiyeninler 6
Şekil 2. 2	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyenin 8
Şekil 2. 3	Ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması..... 10
Şekil 2. 4	Metalli ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi..... 14
Şekil 2. 5	Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi 14
Şekil 2. 6	Metalli (-) ve metalsiz (-) ftalosiyeninlerin UV absorpsiyon pikleri..... 16
Şekil 2. 7	H ₂ Pc'nin sentez şeması 18
Şekil 2. 8	Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri 20
Şekil 3. 1	İletken polimerler: a) Polipirol b) Poliasetilen c) Politiyofen d) Polianilin e) Polifuran f) Poli(p-fenilen) g) Poli(p-fenilen)vinilen h) Poli(heterosiklik) vinilen (n; birleştirilmiş polimerlerin bir sayısıdır.).....37
Şekil 3. 2	Konjuge polimer yapısı a) cis poliasetilen b) politiyofen 40
Şekil 3. 3	İletken polimerde band yapısı..... 41
Şekil 3. 4	Band yapısı a) yalıtkan b) yarı iletken c) iletken (metal) 42
Şekil 3. 5	Elektropolimerizasyon mekanizması a) Heterosikliklerin Polimerizasyonu (X: S, O, NH) b) Sübstitüe olmayan poliheterosikliklerde gerçekleşen yarışmalı reaksiyon yolları 47
Şekil 3. 6	PEDOT'un molekül yapısı 48
Şekil 3. 7	EDOT'un kimyasal yapısı 48
Şekil 3. 8	EDOT sentezi (R, R' = Metil ya da Etil)..... 50
Şekil 3. 9	Hidroksimetilat 3,4-etilendioksitiyofen' in sentezi (12)..... 51
Şekil 3. 10	Sülfanatoalkoksi ve alkoksi sübstitüe EDOT türevlerinin sentezi 52
Şekil 3. 11	3,4-etilenditiyatiyofenin (EDOTT; 23) sentezi..... 53
Şekil 3. 12	2,2'-bis(3,4-etilendioksitiyofen) (24) ve 2,2':5',2''-ter(3,4-etilendioksitiyofen) (25) 'in sentezi 54
Şekil 3. 13	Kumada ve Negishi reaksiyonları ile hazırlanan bis-EDOT-arilen oligomerlerin (26) bazıları 56
Şekil 3. 14	34 Numaralı oligomerin X-Ray kristal yapısı 57
Şekil 3. 15	EDOT'un Leeuw tarafından geliştirilen kimyasal polimerizasyonu..... 59
Şekil 3. 16	PEDOT/PSS Karışımı (BAYTRON P) 60
Şekil 3. 17	Çeşitli band aralığına sahip değişik renkteki EDOT bazlı kopolimerlerin fotoğrafı 64
Şekil 3. 18	PProDT-Me ₂ 'nin spektroeletrokimyası 66
Şekil 4. 1	Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans.....81
Şekil 4. 2	Başlama aşaması 82

Şekil 4. 3	Çoğalma aşaması.....	82
Şekil 4. 4	Sonlanma aşaması.....	83
Şekil 4. 5	Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması.....	84
Şekil 4. 6	Ticari tiyokzanton türevleri	86
Şekil 5. 1	Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat'ın sentezi.....	90
Şekil 5. 2	1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato bakır (II)	90
Şekil 5. 3	1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato palladyum (II)	91
Şekil 5. 4	1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyanimato kobalt (II)	92
Şekil 5. 5	4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril'in sentezi	93
Şekil 5. 6	2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato çinko(II)	94
Şekil 5. 7	2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato kobalt (II).....	95
Şekil 5. 8	4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril'in sentezi	96
Şekil 5. 9	2, 9, 16, 23-Tetrakis(9-okso-9 H- tiyokzanten-2iloksi)-ftalosiyanimato çinko (II).....	97
Şekil 6. 1	Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat'ın (1) sentezi ve metalloftalosiyanimler (2-4).....	99
Şekil 6. 2	Bileşik 1 ve MPc'lerin (2, 3 ve 4) FT-IR Spektrumu (ATR).....	101
Şekil 6. 3	1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	102
Şekil 6. 4	1 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	102
Şekil 6. 5	1 bileşiğinin ESI MS spektrumu	103
Şekil 6. 6	α-siyano-4-hidroksisinnamik asit MALDI matriks içinde 2 bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu	103
Şekil 6. 7	3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	104
Şekil 6. 8	α-siyano-4-hidroksisinnamik asit MALDI matriks içinde 3 bileşiğine ait MALDI- MS spektrumu	105
Şekil 6. 9	2 (—), 3 (- -) ve 4 (...) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.....	106
Şekil 6. 10	4-((2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi)ftalonitril'in (5) sentezi ve metalloftalosiyanimler (6-7)	107
Şekil 6. 11	Bileşik 5 ve MPc'lerin (6 ve 7) FTIR Spektrumu (ATR).....	108
Şekil 6. 12	5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	109
Şekil 6. 13	5 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	110
Şekil 6. 14	5 bileşiğinin ESI MS spektrumu	110
Şekil 6. 15	6 bileşiğine ait MALDI- MS spektrumu.....	111
Şekil 6. 16	7 bileşiğine ait MALDI- MS spektrumu.....	111
Şekil 6. 17	6 (- -) ve 7 (—) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları	112
Şekil 6. 18	4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril'in (8) sentezi ve çinko ftalosiyanim (9)	113
Şekil 6. 19	Bileşik 8 ve MPc (9) FT-IR Spektrumu (ATR).....	114
Şekil 6. 20	8 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	115
Şekil 6. 21	8 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	115
Şekil 6. 22	8 bileşiğinin GC-MS spektrumunu.....	116
Şekil 6. 23	9 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	116
Şekil 6. 24	9 bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu	117

Şekil 6. 25	a) 6 bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) (çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde) b) 6 bileşiğinin kare dalga voltametrisi, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25 Hz	118
Şekil 6. 26	a) 7 bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) (çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde) b) 7 bileşiğinin kare dalga voltametrisi, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25 Hz	119
Şekil 6. 27	6 bileşiğinin In-situ UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{\text{app}}:-1,10 \text{ V}$ b) $E_{\text{app}}:-1,40 \text{ V}$ c) $E_{\text{app}}:0,70 \text{ V}$ d) 6 bileşiğinin renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir; $(\square)$: $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$, $(\circ)$: $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-3}]^{-1}$, $(\triangle)$: $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-4}]^{-2}$, $(\star)$: $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-1}]^{+1}$	120
Şekil 6. 28	7 bileşiğinin In-situ UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{\text{app}}:-0,70 \text{ V}$ b) $E_{\text{app}}:-1,70 \text{ V}$ c) $E_{\text{app}}:0,50 \text{ V}$ d) 7 bileşiğinin renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir; $(\square)$: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$, $(\circ)$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$, $(\triangle)$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2}$, $(\diamond)$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+1}$, $(\star)$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+2}$	121
Şekil 6. 29	6 bileşiğinin tekrarlanan dönüşümlü voltametrisi Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde	122
Şekil 6. 30	7 bileşiğinin tekrarlanan dönüşümlü voltametrisi Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde	122
Şekil 6. 31	TX [$2,5 \times 10^{-4}$], ZnPc [$4,7 \times 10^{-5}$] ve 9 bileşiği [$2,4 \times 10^{-5}$]'nin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	123
Şekil 6. 32	Oda sıcaklığında DMF içerisinde 9 bileşiğinin floresans uyarma ve yayılım spektrumları a) $\lambda_{\text{uyarma}}=380 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{yayılım}}=430 \text{ nm}$ b) $\lambda_{\text{uyarma}}=620 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{yayılım}}=760 \text{ nm}$	123
Şekil 6. 33	9 bileşiğinin 77 K'de 2-metil tetrahidrofuran içerisinde alınan fosforesans emisyon spektrumu ve fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği	125
Şekil 6. 34	9 bileşiğinin [$2,4 \times 10^{-5} \text{ M}$] DMF içerisindeki fotobeyazlaşması.....	126
Şekil 6. 35	MDEA varlığında 9 bileşiğinin fotobazlatıcı mekanizması	128

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1	Nötral oligo-EDOT türevlerinin UV-Vis verileri (Aksi belirtilmedikçe çözücü olarak CHCl_3 kullanılmıştır.) [a] Çözücü belirtilmemiştir.	58
Çizelge 4. 1	Fotokimyasal bir tepkimenin olası mekanizması.....	75
Çizelge 4. 2	Bazı fotokimyasal olaylar.....	75
Çizelge 5. 1	Kullanılan kimyasal maddeler.....	88
Çizelge 5. 2	1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	90
Çizelge 5. 3	2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	91
Çizelge 5. 4	3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	91
Çizelge 5. 5	4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	92
Çizelge 5. 6	5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	93
Çizelge 5. 7	6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	94
Çizelge 5. 8	7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	95
Çizelge 5. 9	8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	96
Çizelge 5. 10	9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	97

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

Sibel EKEN KORKUT

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Ftalosiyanimler, birbirlerine mezo konumlardaki azot atomlarıyla bağlanan dört izoindol ünitesinden oluşan makroheterohalkalı bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genellikle ftalonitril ve bunların çeşitli türevlerinden (örneğin; ftalimid, ftalik asit vb.) veya bunların sübstitüsyon ürünlerinden metallsiz olarak ve metal tuzları ile de genellikle yüksek sıcaklıklarda metalli olarak sentezlenmektedir. Merkezde bulunan metal iyonu ve periferel sübstitüentler değıştirilerek yeni ftalosiyanimler elde edilebilmektedir.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyar madde ve pigment olarak değerdendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Tezin ilk kısmında; öncelikle dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (**1**) bileşigi, asidik CH protonlarına sahip dimetilmalonat'ın, 3-nitroftalonitrildeki NO₂ grubu ile yerdeğıştirme yeteneğinden yararlanılarak elde edilmiştir ve ftalosiyanim türevlerine geçilmiştir. Bu amaçla 3-nitroftalonitril, dimetilmalonat ile K₂CO₃ varlığında susuz DMF içerisinde reaksiyona sokulmuştur ve dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (**1**) olarak adlandırdığımız ftalonitril türevine ulaşılmıştır. Ftalonitril bileşiginin ftalosiyanim türevleri genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. **1** bileşiginin Cu(II), Co(II) ve Pd(II) metalli ftalosiyanimleri (**2-4**) DBU ve ilgili metal tuzu varlığında n-hekzanol içerisinde, 160 °C'de 24 saat reaksiyona sokularak elde edilmiştir. DBU'nun bazikliğı transesterifikasyon için yeterli olmuş ve böylece **2**, **3** ve **4** bileşiklerindeki metil grupları ftalosiyanimlerin oluşumu sırasında hekzanoldeki hekzil grupları ile yer

değiştirmiştir. Ftalosiyenin oluşumundan sonra dimetilester gruplarını aynen muhafaza etmek için reaksiyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Fakat bu koşullarda istenen reaksiyon başarısız olmuştur. Bu yeni sentezlenmiş metaloftalosiyenin en belirgin özelliği etanol, metanol, kloroform, diklorometan, aseton ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yüksek oranda çözünbilmesidir.

1 bileşiğinde sırası ile C≡N, C=O, C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri beklendiği gibi 2233 cm⁻¹, 1758 cm⁻¹ ve 1743 cm⁻¹ ve 1197-1145 cm⁻¹ aralığında çıkmıştır. Ayrıca alifatik gruplardan kaynaklanan CH gerilme titreşimleri 2958 cm⁻¹ ve aromatik CH gerilme titreşimleri 3085-3030 cm⁻¹ aralığında görülmüştür. **1** bileşiğinin IR spektrumu ile **2**, **3**, **4** bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark C≡N gerilme titreşimine ait pikin **2**, **3**, **4** bileşiklerin spektrumlarında olmamasıdır.

1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,05-8,03 ppm ve 7,86-7,78 ppm aralığında çıkmıştır. CH ve CH₃ protonları, 5,21 ppm ve 3,84 ppm civarında bulunmuştur. **1** bileşiğinin ESI MS spektrumunda m/z 281,03 akb'de [M+Na]⁺ piki gözlenmiştir. **3** bileşiğine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar ¹H NMR sonucunda görülmüştür. **1** bileşiğin ¹H NMR spektrumu **3** bileşiğinkine ile karşılaştırıldığında, **3** bileşiğinin spektrumu **1** bileşiğine göre daha geniş pikler vermektedir. **2** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda da 1719,21'de [M+Na+K]⁺ temel piki gözlenmiştir. 1591,23'de [M-COOC₆H₁₃+Na+K]⁺, 1444,12'de [M-2(COOC₆H₁₃)+2Na]⁺, 1315,01'de [M-3(COOC₆H₁₃)+2Na]⁺ gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır. **3** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda da 1699,85'de [M]⁺ temel piki gözlenirken, 1573,44'de [M-COOC₆H₁₃+3H]⁺, 1443,12'de [M-2(COOC₆H₁₃)+2H]⁺, 1316,96'de [M-3(COOC₆H₁₃)+4H]⁺ gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır.

2-4 bileşiklerinin kloroformda alınan UV-Vis spektrumunda 663-683 nm de Q bandı görülmektedir. 331-341 nm de görülen band ise yine ftalosiyenin karakteristik bandlarından B bandıdır.

Tezin ikinci kısmında; periferik konumlarda elektroaktif ve elektropolimerize olabilen EDOT içeren çinko ve kobalt ftalosiyenler sentezlenmiş ve elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik özellikleri çalışılmıştır. Ayrıca elektropolimerizasyonları da gerçekleştirilmiştir.

EDOT süstitüe ftalonitril bileşiğini elde etmek için 4-nitroftalonitril ile hidroksimetil EDOT kuru DMF içerisinde K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığında 96 saat karıştırılmıştır. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile hidroksimetil EDOT bileşiğindeki hidroksi grubunun aromatik nükleofilik süstitüsyonu gerçekleşmiştir. 4-((2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2 il)metoksi)ftalonitril (**5**) bileşiğinin ftalosiyenin türevlerine Zn(II) ve Co(II) (**6**, **7**) dönüşümü, dimetilaminoetanol içerisinde ilgili metal tuzu varlığında gerçekleştirilmiştir.

5 bileşiğinin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2227 cm⁻¹ ve alifatik gruplardan kaynaklanan CH gerilmesi 2933 cm⁻¹'de çıkmıştır. **5** bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,68-7,16 ppm ve 6,32 ppm'de görülmektedir. CH ve CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4,53 ppm ve 4,25 ppm'de görülmektedir. **5** bileşiğinin ESI MS spektrumunda m/z 299,04 akb'de [M+H]⁺ piki gözlenmiştir.

Dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanınların oluşumu (**6**, **7**) 2227 cm^{-1} 'deki keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolmasıyla doğrulanmaktadır. **6** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda $1259,33$ 'de $[\text{M}+\text{H}]^+$, **7** bileşiğinin $1252,58$ 'de $[\text{M}]^+$ temel piki gözlenmiştir. **6** ve **7** bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarına bakıldığında yakın UV bölgesi olarak adlandırılan $337\text{-}356\text{ nm}$ 'de B bandı ve $664\text{-}680\text{ nm}$ 'de Q bandı görülmektedir. Her iki band da $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır.

Tezin son kısmında; tip II fotobaşlatıcı olan yeni bir dinitril bileşiği (**8**) ve çinko ftalosiyanın türevi (**9**) hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. (**9**) bileşiğinde metil metakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu yardımcı başlatıcılı ve yardımcı başlatıcının yokluğunda çalışılmıştır. Floresans ve fosforesans ölçümleri fotofiziksel özellikleri belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Çinko ftalosiyanine nazaran daha düşük floresans kuantum verimine ($\Phi_F = 0.08$) sahip olduğu gözlenmiştir. Bu da fotobaşlatıcının en düşük triplet halden triplet haller arasında geçişi ile açıklanmıştır.

8 bileşiği, 4-nitroftalonitril ile 2-hidroksitiyokzanton'un K_2CO_3 varlığında kuru DMF içinde oda sıcaklığında reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Metalli ftalosiyanın (**9**) argon atmosferinde dinitril bileşiği **8** ile ilgili metal tuzunun n-hekzanol içerisinde 160°C 'de 24 saat reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstitüent bulunduğu için elde edilen Zn(II) ftalosiyanın (**9**) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir.

8 bileşiğin IR spektrumunda aromatik, $\text{C}\equiv\text{N}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri beklenildiği gibi 3066 cm^{-1} , 2232 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1} görülmüştür. **8** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma $8,66\text{-}7,23\text{ ppm}$ aralığında bulunmuştur. **8** bileşiğinin GC-MS spektrumunda $m/z\ 354$ akb'de $[\text{M}]^+$ piki gözlenmiştir.

9 bileşiğin IR spektrumuna bakıldığında görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait piki 2232 cm^{-1} olmaması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu doğrulamaktadır. **9** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda dinitril türevine (**8**) karşılık gelen sinyaller biraz daha geniştir. **9** bileşiğinin MALDI-TOF mass spektrumunda $1483,91$ akb'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki gözlenmiştir. **9** bileşiğin DMF içerisinde alınan UV spektrumu 674 nm 'de Q bandı ve 345 nm 'de B bandı görülmüştür ve $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri doğrulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, elektropolimerizasyon, PEDOT, tiyokzanton, fotopolimerizasyon.

SYNTHESIS of NEW TYPE PHTHALOCYANINES

Sibel EKEN KORKUT

Department of Chemistry

Phd. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Phthalocyanines are macroheterocyclic compounds which comprise of four isoindole units linked by nitrogen atoms at the meso position. Phthalocyanines are usually synthesized starting from the appropriate phthalonitriles and their derivatives (ex.: phthalimide, phthalic acid, etc.) or their substitution yield as metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines which are obtained especially in high temperatures in the presence of a suitable anhydrous metal salt.

Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, infrared dye for laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

In the first part of this study; we have made use of the potential for exchanging the acidic –CH proton of dimethylmalonate with the nitro group of 3-nitrophthalonitrile and dimethyl-(2,3-dicyanophenyl) malonate (**1**) compound and its phthalocyanine derivatives. For this purpose, 3-nitrophthalonitrile was treated with malonic acid dimethyl ester in the presence of K₂CO₃ in anhydrous DMF and the phthalonitrile derivative dimethyl-(2,3-dicyanophenyl) malonate (**1**) was obtained. The synthesis of phthalocyanine derivatives of phthalonitrile compound is usually done in the presence of an N-donor base (ex.: DBU, pyridine) in solvents with high boiling points (ex.: n-pentanol, n-hexanol). The metallophthalocyanines with Cu(II), Co(II) and Pd(II) (**2-4**) were synthesized in n-hexanol in the presence of DBU and the appropriate metal salt, at 160 °C. Reaction was carried out for 24 hours. The basicity of DBU was sufficient to carry out transesterification, so that methyl groups in the precursor (**1**) were converted into hexyl groups during phthalocyanine formation in hexanol. In order to preserve dimethylester functionality after phthalocyanine formation, the reaction was carried out without using any solvent. However, all efforts to accomplish this reaction failed. The

most obvious feature of the newly synthesized metallophthalocyanines is their high solubility in common organic solvents, for example, ethanol, methanol, chloroform, dichloromethane, acetone, and tetrahydrofuran.

In compound **1**, stretching vibrations of $\text{C}\equiv\text{N}$ (2233 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1758 cm^{-1} and 1743 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1197 cm^{-1} - 1145 cm^{-1}) appeared at expected frequencies. CH stretching vibrations are observed 2958 cm^{-1} and aromatic CH stretching vibrations are observed 3085 cm^{-1} - 3030 cm^{-1} . The IR spectrum of **1** and those of **2**, **3**, **4** were similar, the only difference being the disappearance of $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration in the latter group.

In the ^1H NMR spectrum of **1**, the aromatic protons appear at 8,05-8,03 ppm and 7,86-7,78 ppm. CH and CH_3 protons are observed 5,21 and 3,84 ppm. EI-MS spectrum of **1** the $[\text{M}+\text{Na}]^+$ peak appeared at m/z 281,03 amu ^1H NMR investigations of compound **3** provided the characteristic chemical shifts for the structures expected. ^1H -NMR investigation of **3** provided the characteristic chemical shifts for the structure expected. The ^1H -NMR spectrum of **3** is somewhat broader than the corresponding signals in the dinitrile derivative **1**. The mass spectra of **2** and **3** were obtained by MALDI technique. MALDI TOF mass spectrum of **2**, in addition to the $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$ peak at 1719,21, fragment ions such as $[\text{M}-\text{COOC}_6\text{H}_{13}+\text{Na}+\text{K}]^+$ at 1591,23, $[\text{M}-2(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+2\text{Na}]^+$ at 1444,12, $[\text{M}-3(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+2\text{Na}]^+$ at 1315,01, were easily identified. In the case of **3**, we observed an $[\text{M}]^+$ peak at 1699,85 and the other ions such as $[\text{M}-\text{COOC}_6\text{H}_{13}+3\text{H}]^+$ at 1573,44, $[\text{M}-2(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+2\text{H}]^+$ at 1443,12, $[\text{M}-3(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+4\text{H}]^+$ at 1316,96.

UV-Vis spectra of all metallophthalocyanines **2-4** in chloroform exhibit intense Q bands around 663–683nm and the characteristic band of phthalocyanines, B bands in the near UV region, around 331–341 nm.

In the second part of this work, zinc and cobalt phthalocyanines with electroactive and electropolymerizable EDOT's at peripheral positions were synthesized and their electrochemical, spectroelectrochemical, and electrocolorimetric properties were studied. Electropolymerizations were also carried out.

4-((2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)phthalonitrile (**5**) was prepared by a base-catalyzed nucleophilic aromatic displacement of 4-nitrophthalonitrile with hydroxymethyl-EDOT. The reaction was carried out at room temperature in dry dimethylformamide with K_2CO_3 for 96 hours. Cyclotetramerization of the dinitrile compound **5** in the presence of anhydrous metal salts gave the desired metallophthalocyanines of Zn(II) and Co(II) (**6**, **7**).

In compound **5**, stretching vibrations of $\text{C}\equiv\text{N}$ (2227 cm^{-1}) appeared at expected frequencies. The CH stretching vibrations arising from aliphatic groups appeared at 2933 cm^{-1} . ^1H NMR spectrum of **1**, exhibited the aromatic protons, integrating for a total of 5, at 7,68–7,16 ppm and 6,32 ppm. Also CH and CH_2 protons of **5** were observed at 4,53 ppm and 4,25 ppm which integrated for 5 protons. ^{13}C NMR data of **5** confirm the result of the ^1H NMR spectrum. In the ESI-MS spectrum of **5**, we observed the $[\text{M}+\text{H}]^+$ peak at m/z 299,04 amu.

The IR spectra of phthalocyanines confirmed the formation of the metallophthalocyanines (**6**, **7**) via cyclotetramerization of dinitrile compound, due to disappearance of the sharp triple bond signal seen in **5** at 2227 cm^{-1} . In the MALDI-TOF

mass spectrum, we observed a $[M+H]^+$ peak at 1259,33 for **6** and a $[M]^+$ peak at 1252,58 for **7**. UV-vis spectra of all metallophthalocyanines **6**, **7** in DMSO exhibit intense Q bands around 664–680 nm and the B bands in the near UV region, around 337–356 nm.

For the last part of this work; a novel dinitrile compound **8** which is a type II photoinitiator and a zinc phthalocyanine derivative were prepared and characterized. Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate with **9** has been investigated in the presence and absence of a co-initiator. Fluorescence and phosphorescence measurements have been also performed to determine the photophysical properties. Low fluorescence quantum yield ($\Phi_F = 0,08$) compare to the unsubstituted ZnPc has been found. This allows initiator to undergo intersystem crossing into the triplet state.

4-(9-oxo-9H-thioxanthen-2yloxy)phthalonitrile (**8**) was obtained through the reaction of 4-nitrophthalonitrile and 2-hydroxythioxanthone at room temperature in the presence of K_2CO_3 in dry dimethylformamide. The metallophthalocyanine (**9**) was obtained through the reaction of the dinitrile compound (**8**) and the appropriate metal salt in n-hexanol at 160 °C and argon atmosphere for 24 hours. As a naturel consequence of the single substituent on each benzo group, the zinc phthalocyanine is a mixture of four constitutional isomers.

IR spectrum of **8** indicated the presence of aromatic, $C\equiv N$ and $C=O$ groups by the intense stretching bands at 3066, 2232 and 1637 cm^{-1} , respectively. 1H NMR spectrum of **8**, exhibited the aromatic protons, integrating for a total of 10, at 8,66-7,23 ppm. ^{13}C NMR data of **8** confirm the result of the 1H NMR spectrum. In the GC-MS spectrum of **8**, we observed the $[M]^+$ peak at m/z 354 amu.

The IR spectra of zinc phthalocyanine confirmed the formation of the macrocycle, due to disappearance of the sharp triple bond signal seen in **8** at 2232 cm^{-1} . 1H NMR investigation of compound **9** provided the characteristic chemical shifts for the structure expected. The 1H NMR spectrum of **9** is somewhat broader than the corresponding signals in the dinitrile derivative **8**. In the MALDI-TOF mass spectrum, we observed a $[M+H]^+$ peak at 1483,91 amu for **9**. The steady-state absorption spectra of **9** in DMF exhibit intense Q band at 674 nm and the B band in the near UV region, at 348 nm, both correlated to $\pi-\pi^*$ transitions.

Keywords: Phthalocyanine, electropolymerization, PEDOT, thioxanthone, photopolymerization.

1.1 Literatür Özeti

Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninler parlak yeşil ve mavi tonda bileşiklerdir. Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsi ile kompleks oluşturabilmektedir. Metal iyonu türünün ftalosiyaninin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi söz konusudur. Makrosiklik yapının indirgenme-yükseltgenme veya fotokimyasal özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır. Ftalosiyaninler genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler.

Periferal süstitüent içermeyen ftalosiyaninler organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Bu nedenle ftalosiyanin kimyasındaki en önemli hedeflerden birisi çözünür ürünler elde etmektir. Ftalosiyaninlerin uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincirleri [1] ile süstitüe hale gelmesi sonucu oluşan ftalosiyanin ürünleri apolar çözücülerde çözünür hale gelir. Eğer eklenen süstitüent karboksil veya kuaterner amin grupları ise o zaman elde edilen ürünün geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü artar [2], [3], [4], [5]. Süstitüe ftalosiyaninlerde süstitüentin büyüklüğü ve doğası çözünürlüğü belirleyen tek faktör değildir. Ayrıca molekülün süstitüent eklenmesi sonucu simetrisinde gerçekleşen değişimde çözünürlüğü etkileyen bir faktördür. Genellikle tetrasüstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerinden dolayı oktasüstitüentli ftalosiyaninlerden daha karardır [6], [7], [8]. Ftalosiyaninler makrohalkaları arasındaki kısa mesafe sayesinde düzlemsel halkaların arasında π elektronu kümelenmesinin yüksek olduğu konjuge sistemlerdir. Bu makrohalkaların

arasına sübstitüent eklenmesiyle birlikte ftalosiyanin kümeleri arasındaki mesafe artacağından dolayı makrohalkaların çözünürlüğü artarken, diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır [9], [10], [11]. Ftalosiyaninlerin ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır ve çok sayıda kullanım alanına sahiptir. Ftalosiyaninlerin ve metal komplekslerinin (MPc) uygulama alanlarından başlıca birkaçı kanserin fotodinamik terapisi [12], [13], organik boya esaslı nano kristal yapılı ince film güneş pilleri [14], [15], sıvı kristal malzeme üretimi [16], elektrokatalitik uygulamalar [17], kimyasal sensör yapımı [18], elektrokromik görüntüleme [19], boyarmadde ve pigment [20] olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir.

Literatürde ftalosiyaninlerin ester gruplarıyla modifikasyonu ile ilgili çokça çalışma yer almaktadır [21], [22], [23]. Bunun başlıca nedenleri; ester grupları içeren ftalosiyaninlerin birçok organik çözücünde çözünür olmaları ve ester gruplarının hidroliz edilerek suda çözünür karboksilik asit sübstitüe ftalosiyaninlere dönüştürülebilir olmalarıdır [2], [3], [21], [22], [23]. Asidik CH protonlarına sahip malonik ester sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi Roze ve grubu tarafından 1992 yılında gerçekleştirilmiştir [24]. Daha sonra malonik esterdeki ikinci asidik protonun farklı gruplarla yerdeğiştirmesiyle ftalosiyanin molekülünün fonksiyonelleştirilmesi farklı araştırma grupları tarafından gerçekleştirilmiştir [3], [13], [25], [26], [27], [28]. Nazeeruddin ve grubu tarafından, asimetrik triester sübstitüe ftalosiyanin türevinden yola çıkılarak elde edilen asit sübstitüe ftalosiyanin ile yüksek verimli güneş pili bir ilk olarak hazırlanmıştır [14].

Son yıllarda Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) çok büyük bir ilgi çekmiş ve birçok sanayi uygulamasının yanı sıra akademik çalışmalar bakımından da en çok üzerinde durulan iletken polimerlerden biri olmuştur. Bu ilginin sebebi PEDOT'un dikkat çekici iletken özelliği, görünür bölgede çeşitli band boşluklarına sahip olma, yüksek optik geçirgenlik, bir dizi optik özellik, artırılmış redoks özellikleri ve yüksek kimyasal kararlılığından ileri gelmektedir. Buradan yola çıkarak PEDOT'a farklı özellikler kazandırmak amacıyla yeni sübstitüe EDOT bazlı monomerlerin hazırlanması için sentez çalışmaları yapılmıştır. Polikonjuge PEDOT'un sübstitüsüyonu genellikle [29], [30], [31], [32], [33], [34] EDOT'un etilendioksi grubu üzerinden gerçekleşir. Literatürde EDOT

sübstitüe ftalosiyenin sentezi ve polimerizasyonu ile ilgili tek çalışma 2000 yılında, Kingsborough ve Swager tarafından gerçekleştirilmiştir [35].

UV ışık altında fotoindüklenmiş radikal polimerizasyonlarını başlatmak amaçlı kullanılan fotobaşlatıcılar monomerlerin polimerlere yüksek oranda dönüşümlerinde önemli rol oynarlar [36], [37]. Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu α - ayrılması yoluyla (I. tip fotobaşlatıcılar) veya hidrojen abstraktı yoluyla (II. tip fotobaşlatıcı) başlatılabilir [38], [39], [40]. Birçok II. tip fotopbaşlatıcı arasında tiyokzanton (TX) ve türevleri UV bölgesinde yüksek absorpsiyon karakteristiğinden dolayı, UV sertleştirme işlemlerinde en çok kullanılan II. tip fotobaşlatıcıdır. Genel olarak fotobaşlatıcı serbest radikaller uyarılmış triplet haldeki TX'in amin, alkol, eter ve tiyoller gibi hidrojen donör bir gruptan hidrojen almasıyla oluşur [41], [42], [43]. Literatürde ftalosiyenlerin fotobaşlatıcı olarak kullanımı ile ilgili bir örneğe rastlanmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyenler (Pc), 1,3 pozisyonlarından aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Tetrapirel türevleri arasında yer alan ftalosiyenler, yapısal olarak porfirinlere benzemekle birlikte doğal olarak bulunmayan tamamen sentetik maddelerdir. Halka boşluklarına 70'den fazla metal katyonunu bağlayabilen ftalosiyenlerin moleküler yapıları; izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla değiştirilebilir. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştirilebilen çok farklı sübstitüentleri makrosiklik yapısına bağlamak mümkündür.

Üç kısımdan oluşan tezin birinci kısmında karboksilli asit gruplarına hidroliz edilerek suda ve organik çözücülerde çözünebilir ester sübstitüe ftalosiyenlerin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için diester sübstitüe ftalonitril türevi baz katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu ile 3-nitroftalonitril kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra yeni ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu non-periferall pozisyonlarda diester grupları içeren Cu(II), Pd(II) ve Co(II) ftalosiyenler elde edilmiştir. Sentezlenen yeni metalloftalosiyenler alkol dahil birçok organik çözücüde çözünmektedir.

Tezin ikinci kısmında, önemli bir iletken polimer olan PEDOT'un monomerini (EDOT) içeren ftalosiyanınların sentezi, elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve elektropolimerizasyonu amaçlanmıştır. Ayrıca elektropolimerizasyon tekniği ile film haline getirilebilen ve elektrokromik özellik gösteren PEDOT'un yine elektrokromik özellik gösterebilme potansiyeline sahip ftalosiyanın ile sübstitüsyonunun söz konusu özellik üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın üçüncü ve son kısmında fotobaşlatılmış polimerizasyon tekniğinde kullanılan ve tip II fotobaşlatıcılar arasında yer alan tiyokzanton gruplarını içeren çinko ftalosiyanınların sentezi ve metil metakrilatın fotopolimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanımı amaçlanmıştır.

Kısaca bu çalışmada; tetrapirrol yapıların çeşitlenmesi ve zengin çalışma alanlarına katkıda bulunma amacıyla üç yeni tip ftalonitril ve metallo ftalosiyanınların birlikte sentezlenmesi ve bunların karakterizasyonu yapılarak literatüre kazandırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Ftalosiyanınlar elektronikten tıba kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyanınların periferel ve non-periferel sübstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmezler. Periferel ve non-periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

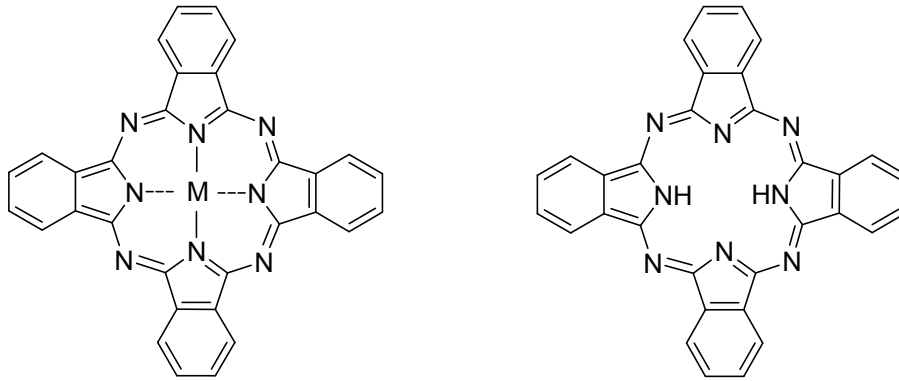
Tezin ilk kısmında; non-periferel pozisyonlarında ester grupları içeren ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmesi düşünüldü. İlk olarak, asidik CH grubu bulunduran dimetilmalonat 3-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak 3 monosübstitüe ftalonitrilin sentezi ve tetradiheksilmalonat sübstitüe Cu(II), Pd(II) ve Co(II) ftalosiyanınların eldesi ve karakterizasyonu hedeflendi.

Bu çalışmanın ikinci kısmında; önemli bir iletken polimer olan PEDOT'un monomerini (EDOT) içeren ftalosiyanınların sentezi, elektrokimyasal özellikleri ve elektropolimerizasyonu düşünüldü.

Tezin son kısmında; tip II fotobaşlatıcı olarak kullanılan tiyokzan gruplarını içeren çinko ftalosiyaninin sentezi, fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi düşünöldü. Daha sonra metil metakrilatın fotopolimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılabilme potansiyelinin araştırılması hedeflendi.

FTALOSİYANİNLER**2.1 Tarihsel Keşfi**

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuş 18π elektron sistemli düzlemsel bir makrohalkadır. Bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır (Şekil 2.1). Makrohalkaların sahip olduğu iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyaninlere çok çeşitli üstün özellikler kazandırmaktadır [20], [44].



Şekil 2. 1 Metalli (MPc) ve metalsız (H₂Pc) ftalosiyaninler

Sahip oldukları üstün koordinasyon ve spektroskopik özelliklerinin yanısıra gösterdikleri yüksek kararlılık ve sentez yöntemlerindeki esneklik ve çeşitliliklerinden dolayı, ftalosiyaninler; makrosiklik ve koordinasyon bileşikleri arasında en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadır [7].

Renk kimyasındaki en iyi keşif olmayı elinde bulunduran ftalosiyaninler (Pc), ilk 1907 yılında Londra’da ftalimid ve asetanhydritten o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan

ürün olarak elde edilmiştir. Benamid bileşiğinin alkol çözeltisinin ısıtılması sırasında, çözünürlüğü oldukça düşük olan mavi renkli ürün reaksiyon ortamında çökmüştür [45], [46].

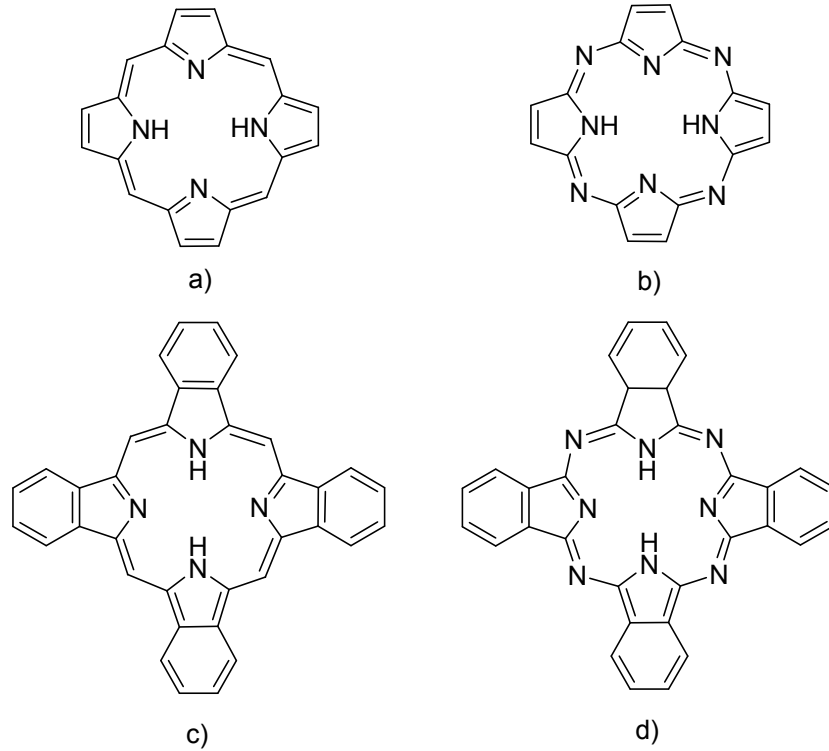
1927’de Londra’da, H. De Diesbach ve E. Von Der Weid, o-dibromobenzenle bakırsiyanür’ü tepkimeye sokup, benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıkları bir anda mavi bir ürün elde etmişlerdir. Scottish Dyes Ltd. şirketinde çalışan kimyagerler, Dandridge, Thomas, Dunworth ve Drescher 1928 yılında, ftalik anhidridin amonyak ile reaksiyonundan ftalimid eldesi sırasında belli kısımlarda mavi renkli safsızlıkların oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Anlaşılmıştır ki bu madde, reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşmuştur [47]. Ftalimid ve ftalik anhidrit beyaz renkli bileşikler olduğundan dikkatlerini çeken mavi renkli bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar; bu mavi renkli bileşiğin demir içeren bir bileşik olduğunu göstermiştir. Emaye kaplamasında çatlaklar oluşan reaktörden reaksiyon ortamına karışan demir ile reaksiyona giren reaktantların bu bileşiği oluşturduğu anlaşılmıştır. Bu buluşun ardından, ftalosiyaninlerin oluşumu, kimyasal yapıları ve özellikleri konusundaki çalışmaları gerçekleştiren Imperial College profesörü Linstead ve çalışma arkadaşları 1934 yılında ftalosiyaninin yapısını aydınlattılar [46], [48], [49].

Ftalosiyanin yapısının tam olarak aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [50]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfonattır [51], [52].

2.2 Yapısı

Makrohalka tetrapiröl türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [53]. Ftalosiyaninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [54]. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört piröl biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin

molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azot atomları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18- π elektronlu iç çekirdekteki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [53]. Kısaca; ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [50]. Bir tetraizoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [55].



Şekil 2. 2 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar. Makrohalkaların sahip olduğu iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyaninlere çok çeşitli üstün özellikler kazandırmaktadır [20], [56].

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azo (azotları) porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [53], [57].

Robertson'un metallsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [44]. Porfirinlerden farklı olarak

tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [50]. Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [50]. Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [58].

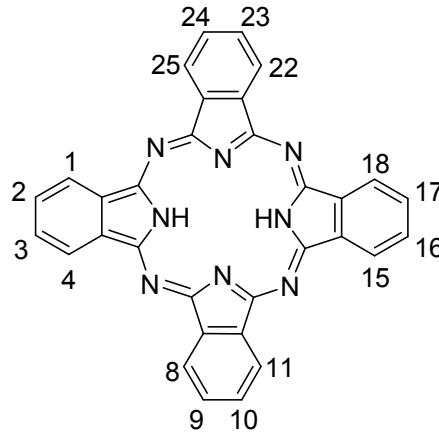
Ftalosiyanin çekirdeği üzerine çeşitli süstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [59].

2.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnız “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır ($ZnPc$ gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Ftalosiyanin molekülleri üzerinde 16 tane süstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyanin halkasındaki 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlardaki süstitüentler β -süstitüentler; 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlardaki süstitüentler α -süstitüentler olarak adlandırılır.

Tetrasüstitüe ftalosiyaninler dört farklı yapısal izomer (C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h}) karışımı halinde bulunmaktadır. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmakla birlikte çok fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir [60].



Şekil 2. 3 Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması

2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört izoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyanimler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunması ftalosiyanimin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, izoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyanimlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyanimin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanimlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyanimlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyanim ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanim molekülünün oyuk çapı olan 1,35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyanimlerden kolayca ayrılabilir. Metallo ftalosiyanimlerin genel olarak iki tipi vardır: Elektrovalent metalloftalosiyanimler; genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanim elde edilir [61], [62].

Kovalent metalloftalosiyanimler; elektrovalent ftalosiyanimlere kıyasla kararlıdır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler.

Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyanınlere çeşitli süstitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir.

Ftalosiyanınlar; termal ve kimyasal kararlılığı son derece yüksek bileşiklerdir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyanınların ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanın varlığında, C_6H_5-CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın, sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyanınlar kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [61], [62]. Ancak nitro grupları ftalosiyanınin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimide substitüsyonları ile indirek olarak ftalosiyanınlere bağlanabilirler [63]. Nitro grupları $SnCl_2/HCl$ muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [64].

Ftalosiyanınların önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. Ftalosiyanınlar, bağlı olan süstitüsyon gruplarının elektron çekici veya verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal nitelikler gösterirler. Örneğin nitroftalosiyanın koyu mavi renktedir (elektron çekici); amine indirgenince koyu yeşil renk alır (elektron verici). π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit

edilmiştir. Ftalosiyanin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatiktir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır.

Ftalosiyaninler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [65].

Ftalosiyaninlerin dikkate değer kararlılığı, molekül fiziğinde birçok dönüm noktası deneylerde kullanılmalarına sebep olmuştur. Ftalosiyaninler çoğu yeni deneysel teknikler için, orjinal teknik geliştirmekte kullanılan kristal inorganik malzemeler (örneğin metaller ve iyonik kristaller) ile bunların moleküler malzemelere uygulanmaları arasındaki boşlukta bir köprü vazifesi görürler.

Ftalosiyaninler, redoks özellikleri, singlet oksijen üretme v.b. gibi özelliklere sahip olmasından dolayı fotodinamik terapi, fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi, biyosensör yapımı, doğrusal olmayan optik uygulamaları, ışığa duyarlı fotovoltaiik hücreler, yarıiletken materyaller, oksidasyon ve redüksiyon katalizi ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bunların nanomateriyallerle olan kombinasyonu ise ftalosiyaninlerin özelliklerini olumlu etkilemektedir.

Ftalosiyaninler kolaylıkla kristallendirilebilirler ve süblimleştirilebilirler. Böylece çok saf ürünler elde edilir. Bu nedenle yüksek saflıkta malzeme üretiminde kullanılabilirler. Bu durum moleküler kimyada sıklıkla karşılaşılan bir olay değildir; genellikle yüksek saflıkta malzeme üretimi için oldukça fazla sayıda farklı saflaştırma yönteminin uygulanması gerekmektedir [66]. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır.

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli substitüentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Prior tarafından yapılan bir inceleme sonucunda 134 uygulama alanı olduğu tespit edilmiştir. 1963-1975 yılları arasında bu rakama 800 değişik uygulama alanı eklenmiş olması [67] günümüzde bu rakamın hangi boyutlara ulaştığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

Ftalosiyaninler, doğada ve canlı yapılarında bulunan porfirinlerin sentetik türevleridir. Metaloproteinler, canlı yapılarında bulunan makrosiklik sistemlerdir. Özellikle N-donor

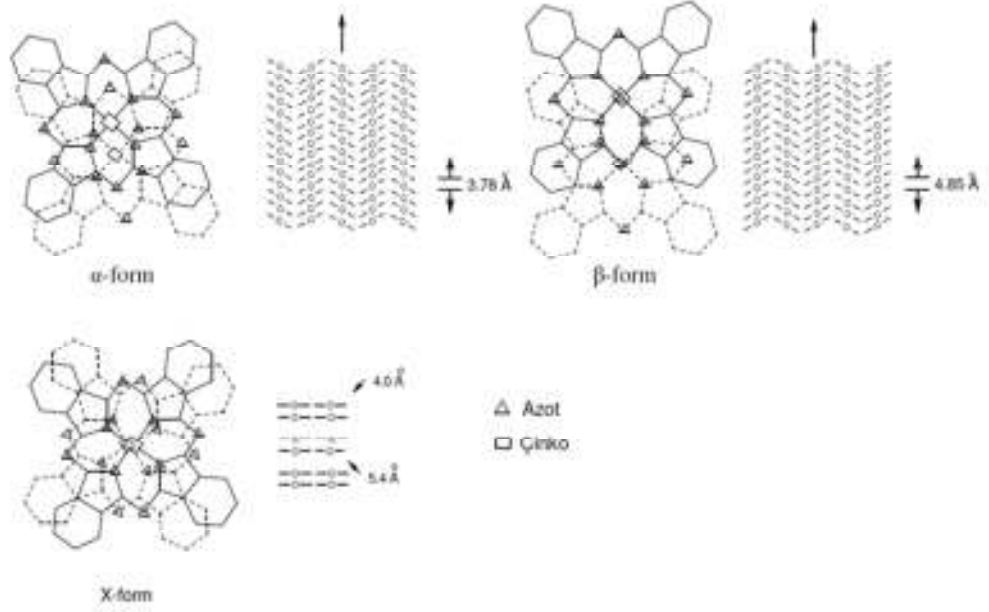
atomların oluşturduğu kompleksler biyoloji ve biyokimya alanlarında önemli yer tutarlar. Ftalosiyanınlar, yapı olarak klorofil ve hemin grubu ile yakın benzerliği vardır. Keskin renk ve yüksek kararlılık doğal porfirinlerin türevleri ile sentetik ftalosiyanınların iki ana özelliğidir. İlk defa Linstead'ın tanımladığı ftalosiyanın kompleksi merkezinde azot atomlarına bağlı iki hidrojen veya bir metal atomu ve etrafını çevreleyen 1,3 diiminoizindolin gruplarının oluşturduğu planar dört dişli bir ligand yapısına sahiptir.

Ftalosiyanınlar yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden, mavimsi yeşile değişen renklerde ve son derece dayanıklıdır. Örneğin; bakır ftalosiyanın 550-580 °C'de bozunmadan süblime olur. Derişik sülfirik asitle muamele edildiğinde seyreltmeyle tekrar geri kazanılabilir. Bu işlem saflandırmada kullanılır [67]. Ftalosiyanınlar amfoteriktirler, molekülün ortasındaki hidrojen atomlarını kaybederek, anyonik hale dönüşebilirler. Ancak ftalosiyanının merkezindeki azot atomlarının pratonasyonu molekül üzerinde stereokimyasal dengesizlikler oluşturmaktadır.

2.5 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

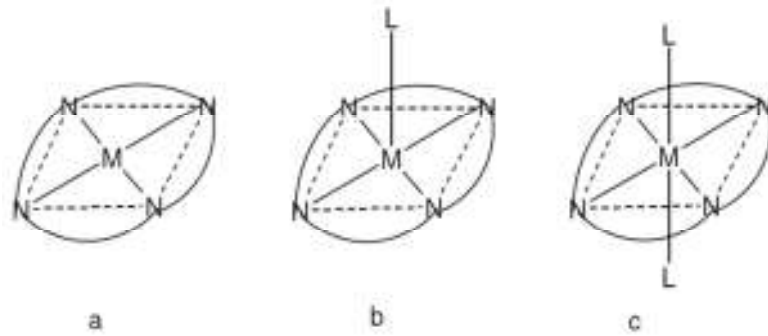
Ftalosiyanınlar genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyanınların α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [68].

α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyanının hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararl olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir (Şekil 2.4) [67]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [69], [70].



Şekil 2. 4 Metalli ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyanınlar yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm^{-1} arasında değişmektedir [63]. Ftalosiyanınların kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.5) [65].

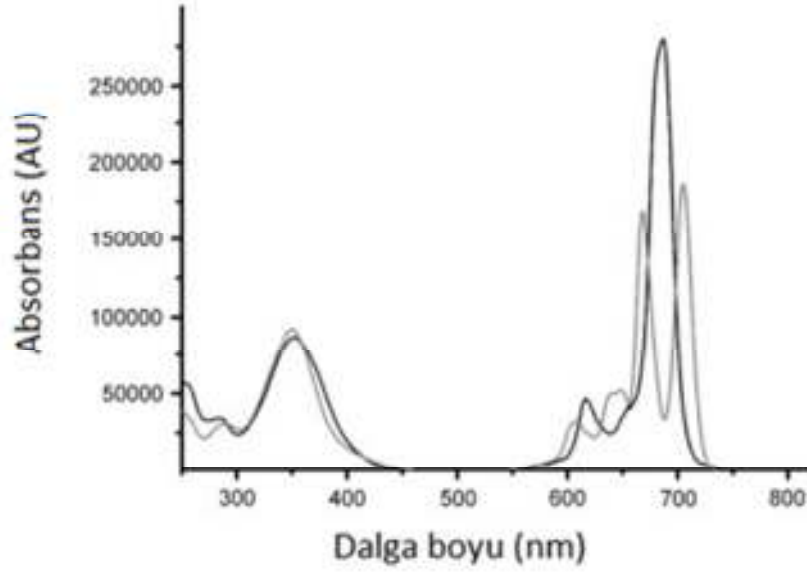


Şekil 2. 5 Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

2.6 Ftalosiyaninlerin Absorpsiyon Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin merkezi spektral özellikleridir. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri en içteki 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. 600-750 nm aralığında görülen absorpsiyon bandı Q band olarak adlandırılırken 300-400 nm aralığında genellikle daha zayıf şiddetli olan absorpsiyon bandları soiret ya da B bandı olarak adlandırılır. Her iki band da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. B bandı B1 ve B2 olmak üzere iki geçiştendir. UV geçirgen çözücüler içinde alınan UV spektrumlarında; daha yüksek enerjilerde ilave $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (N ve C; artan enerjilere göre) gözlenmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetrisindedir [71]. Metal iyonu elektron yoğunluğunu azalttığından metal iyonunun ftalosiyanin oyuğuna ilavesi Q bandında hafif bir hipsokromik kaymaya neden olur. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça oluşan maviye kayma miktarı da artmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirlerken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni, metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h} dan D_{2h} geçişi söz konusu) ve LUMO da dejenerasyonun oluşması ile açıklanabilir. Q bandı; temel halden (A_{1g} simetrisi) E_u simetrisine sahip birinci uyarılmış düzeye geçiştendir. Ftalosiyanin ligandının HOMO ve LUMO seviyeleri arasında geçiş metalinin d orbitalleri bulunuyorsa, metalden liganda (MLCT) veya ligandan metale (LMCT) yük transfer geçişleri oluşabilir. Yük transfer geçişlerine ait absorpsiyon bandları genelde B ve Q bandları arasında ve yakın IR bölgesinde gözlenir. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon bandlarının özellikle Q bandının yeri merkez metal iyonunun yükseltgenme basamağındaki değişikliklerden, eksenel konumlarındaki ligand varlığından, çözücülerden, periferik ve periferik olmayan süstitüsyonlardan, agregasyondan ve konjugasyonun genişlemesinden etkilenmektedir. Eksenel konumlara ligand katılması Q bandında sadece küçük bir miktar kaymaya neden olur. Ftalosiyanin simetrisinde azalma; Q bandının ayrılmasına ya da genişlemesine neden olur [72], [73].



Şekil 2. 6 Metalli (-) ve metalsiz (-) ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri

2.7 Ftalosiyaninlerin Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü ftalosiyanin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler çok hızlı ışımasız deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler [74]. Diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyaninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür. Bir çok çalışmada, ftalosiyaninlerde violet emisyon gözleendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir [75].

2.8 Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerin genel organik çözücülerde çözünürlükleri azdır. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğü, makrohalkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe edilerek veya merkez atoma ekstenel ligandlar eklenerek arttırılabilir. Bu süstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Genelde tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin okta sübstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [76]. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta sübstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır.

Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrohalkanın periferik sübstituentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Genel olarak, çözünürlükleri yüksek olan ftalosiyeninlerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözünür ftalosiyeninlerin ticari değerleri daha fazladır.

2.9 Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerinden, çözündükleri çözücünün özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Örneğin; metalli ftalosiyeninler metallsiz ftalosiyeninlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Agregasyonda çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapıli ftalosiyeninlerin 675 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

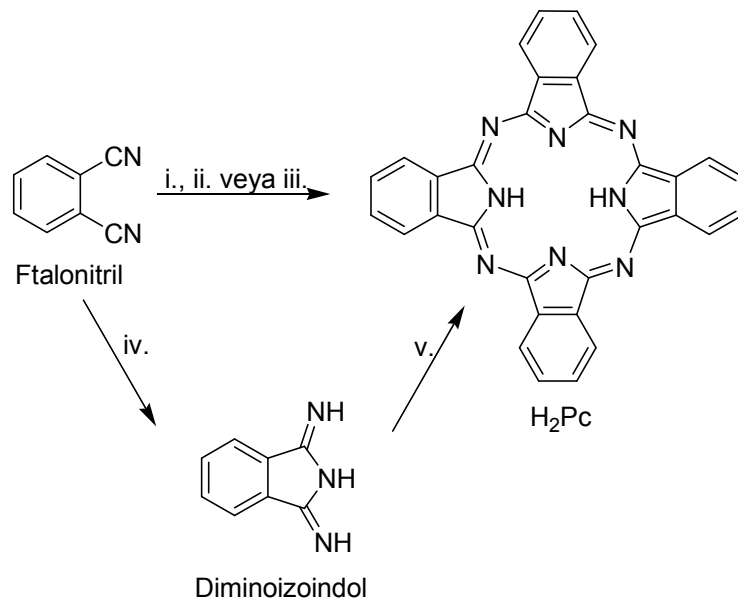
2.10 Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyeninler, ftalosiyenin öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda ve kinolin, nitrobenzen, klorobenzen gibi yüksek kaynama noktası olan çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ayrıca, ftalosiyeninlerin makrohalka oluşumu ise; DBU veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında n-pentanol, n-hekzanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatılarak gerçekleştirilebilir [7], [56], [77].

2.10.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.10.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyaninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir. Ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuvar da daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metodları vardır (Şekil 2.7). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu başlar. Diiminoizindolin H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle H_2Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin n-pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135–140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [78].

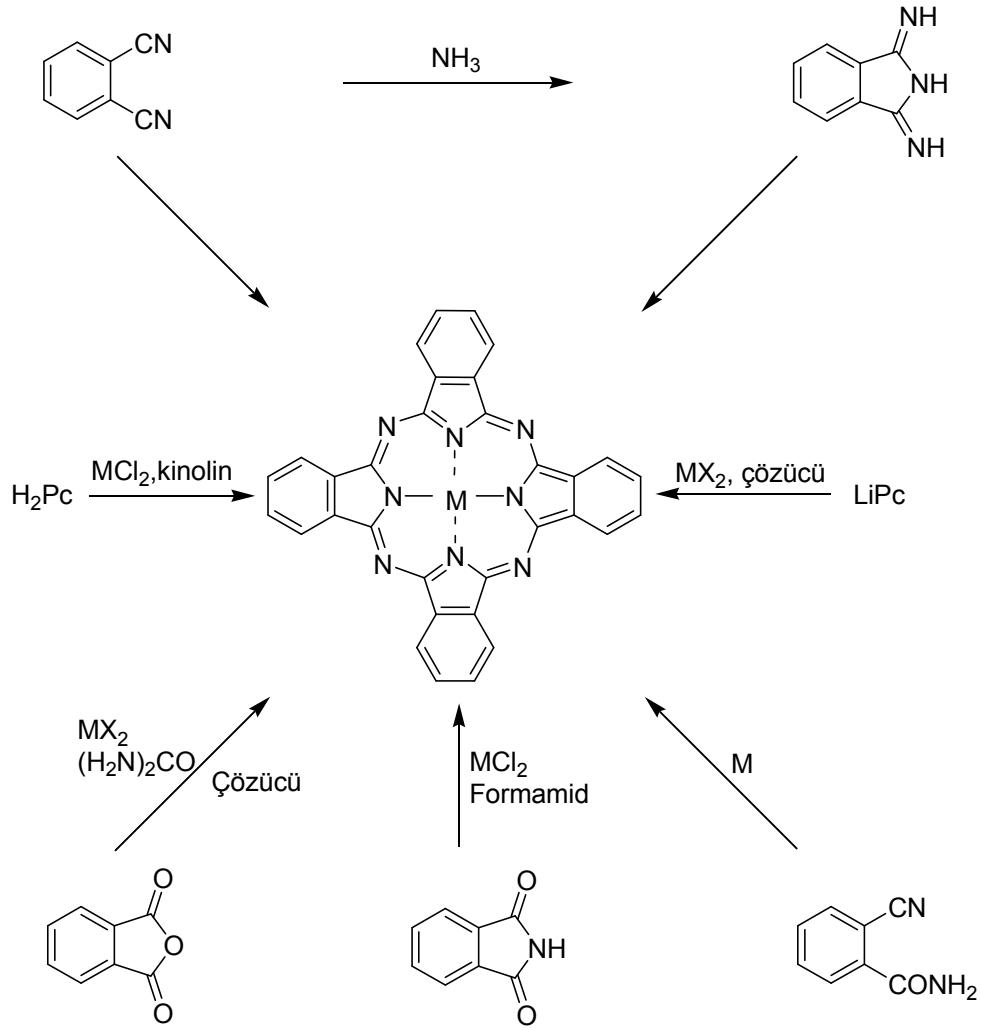


Şekil 2. 7 H_2Pc 'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartları: i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz ii. Hidrokinonla eritme iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma iv. Amonyak, sodyum metoksit, metil alkolde geri soğutucu altında kaynatma v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [78].

2.10.1.2 Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizoidolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.8). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [79].



Şekil 2. 8 Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

2.11 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması için Uygulanan Metotlar

Süstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyenin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyeninler için, süstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasüstitüe ftalosiyeninler süblime olmazken 2, 9, 16, 23-tetra-t-bütil ftalosiyeninler süblimleşme ile saflaştırılabilirler.

Bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz.

Bazı ftalosiyaninler örneğin; tetra-t-bütilftalosiyanin, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktametoksiftalosiyanin ve 2, 3-naftalosiyanin derişik sülfürik asit içinde bozulmaktadır. Hatta ftalosiyanin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmaktadır veya bazı ftalosiyaninler ise derişik sülfürik asitte çözünmektedir. Bu sebeplerden dolayı, sübstitüe ftalosiyaninlerin konsantre sülfürik asitte çözülüp tekrar çöktürölmeleri işlemi pek sağlıklı sonuçlar vermemektedir.

Çözünörlöğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözöüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemi uygulanabilir.

Sübstitüe ftalosiyaninler için öngörölen saflaştırma yöntemleri:

1. Derişik sülfat asidinde çözdükten ve süzdükten sonra, buzlu suya dökerek çöktürme
2. Aminoftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözöüp, seyreltik bazla çöktürme
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözöcünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözöcünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
5. Jel geçirgenlik kromatografisi
6. Çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çeşitli çözöcülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak
7. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözöcüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyaninlerin yeniden kristallendirilmesi
8. Süblimasyon yöntemleri
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Bu yöntemlerde karşılaşılan bazı problemler vardır:

Yöntem 2 için, istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir.

Kromatografik yöntemler 3 ve 4'de çözünür sübstitüe ftalosiyanın bileşikleri ayrılabilir. Bütün ftalosiyanınler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden kolondan çıkan bandlar ya da TLC'deki tek nokta saf Pc, sübstitüe olmayan ftalosiyanın ve diğer ftalosiyanınleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band veya TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir.

Yöntem 5, jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller boyutuna göre ayrılır. Bu yöntemle binükleer ftalosiyanınler, mononükleer ftalosiyanınlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyanınler ayırlamaz. % 1 çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jel geçirgen kromatografisi kolonunun kendinde tutulmuş olan çok az safsızlıklar da silika ya da alümina kolondan ayrılmalıdır.

Yöntem 6 da olduğu gibi çözünmeyen ftalosiyanınler değişik solventlerle yıkanarak çözünen safsızlıklarından ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklar kalır.

Yöntem 7, çözünebilen sübstitüe ftalosiyanınleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyanınleri veya ftalosiyanın içeren safsızlıkları verebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik yöntemlerle uygulanmalıdır.

2.12 Ftalosiyanınlerin Başlıca Kullanım Alanları

1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar pigment olarak kullanılmışlardır. Ftalosiyanınler ve türevlerinin kullanım alanları gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan Pc'ler, fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Redoks özellikleri, singlet oksijen üretme v.b. gibi özelliklere sahip olmasından dolayı fotodinamik terapi, fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi, biyosensör yapımı, doğrusal olmayan optik uygulamaları, ışığa duyarlı fotovoltaiik hücreler, yarıiletken materyaller, oksidasyon ve redüksiyon katalizi ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bunların nanomateriyallerle olan

kombinasyonu ise ftalosiyaninlerin özelliklerini olumlu etkilemektedir. Bu nedenle ftalosiyaninler üzerindeki bilimsel araştırmalar oldukça artmıştır.

Ftalosiyaninlerin ticari etkinliğinin temel üç ana nedeni vardır:

- Maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları,
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı dayanıklı olmaları.

Bu önemli özellikler diğer boyar maddelerde bulunmamaktadır; kıyaslama yapmak gerekirse doğal boyalar olan klorofil hassas yapılara sahip olduklarından ışığa, ısıya veya ılımlı kimyasal reaktiflere maruz bırakıldıklarında bozunurlar [46].

Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyanin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

2.12.1 Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyaninlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [20].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitter iyonik yapıya sahip Cl-pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyanin türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir [80]. Hem ftalosiyanin mavi (bakır ftalosiyanin) hem de ftalosiyanin yeşil (klorun 14–16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyenin mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları örnek olarak verilebilir. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uyması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir.

Ftalosiyenin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyenin % 5–75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyenin % 33–90 oranında sarı α -aromatik açilamino antrakinon ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit – demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyenin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Metalli ftalosiyenler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metalli ftalosiyen oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetondaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C'de ısıtarak metalli ftalosiyenle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C'de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kırmızı mavidir.

2.12.1.1 Tekstil Uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyen pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [81], bakır ftalosiyenin kristalize tipi rengini yitirmeden kullanılabilir diye tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir. Demir ftalosiyen ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyaları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyen pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu

dispersiyon halindeki ftalosiyanin pigmentleri, reçine emilsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır.

Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanin pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyanin pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyaninler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon “Perlon L” ve “Rilsan”ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, “Perlon” ve “Rilsan” için kullanılabilirler.

2.12.1.2 Baskı Mürekkebi Uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyaninler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98'ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyaninler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdir. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyaninin hem metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyaninin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanin, “tavus kuşu tonu” olarak da bilinen bu ftalosiyanin, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütıl benzoat ya da alüminyum benzoatın çöktürülmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyenin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyenler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdır. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4–7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyenler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyenler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut [82] ftalosiyenlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

- Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

2.12.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyenler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metali enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren

maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [83]. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyenler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotoalgılayıcı olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyenler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyenlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyenler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyenin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

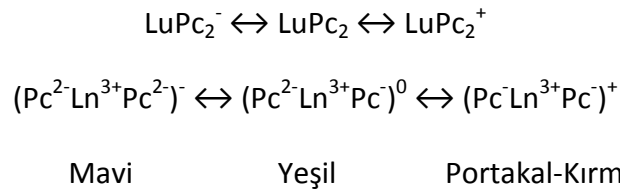
CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.12.3 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyenler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyenleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyenine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyen halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyenin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyenlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

2.12.4 Optik Veri Depolama Ortamı

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorptör boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod

lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.12.5 Optik Filtreler

Metalli ftalosiyaninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. Metalli ya da metalsiz ftalosiyaninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Monomerik ftalosiyanin kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler, ftalosiyaninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanaması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyaninler dar aralıklı Q-bandları, dalgaboyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünen boyalar kullanılmaktadır [84]. Suda çözünür dendrimerik ftalosiyaninler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyanin bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır [85].

Ftalosiyanin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyaninlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyaninin periferik grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir; örneğin kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra substitue ftalosiyaninlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyanin bileşiğinin çözeltisinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerin okta- α -butoksi sübstitue ftalosiyaninler ile örtülmesiyle elde edilir [86].

2.12.6 Elektrofotografi

Işık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemi olan elektrofotografi, özellikle fotokopi ve lazer baskı alanlarında yaygın kullanımı olan bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Modern lazer yazıcılarda latent görüntünün oluşturulmasında kullanılan materyaller arasında en etkili olan madde titaniloksiftalosiyanimin tip IV polimorfudur [87]. Bu bileşiğin yarı-iletken kızılötesi lazerlerle uyumluluğu mükemmeldir. Renkli fotokopi cihazların ve lazer yazıcıların tonerlerinde CI-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyanimin pigmenti kullanılmaktadır.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil (oksotitanyum) ftalosiyanimler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında γ -formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanim ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunuldu.

Galyum ftalosiyanimin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyanimin γ -formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyanimin dimeri 600–650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

2.12.7 Organik Alan Etkili Transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir [66]. Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanim tabanlı transistörler; yarıiletken (LuPc_2) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyanimlerden oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir [88]. Ftalosiyanimlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik

eldesini için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal sıralı bakır ftalosiyanın kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler [89].

2.12.8 Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

- Reseptör kısmı
- Transducer kısmı

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez.

Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliğı vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğinin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

Ftalosiyanın organik ışın yayıcı cihazlardaki (LED) kullanımı da oldukça önemlidir. Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyanın temelli iletken polimerlerinin LED ve fotoelektrik dönüştürücülerdeki kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ayrıca; iki farklı okuma/yazama dalga boylu ftalosiyanın esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır.

Ftalosiyenin ve subftalosiyenin boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır [90].

2.12.9 Nükleer Kimyada Uygulamaları

Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, MPC'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin: ^{64}Cu , ^{60}Co ve ^{90}Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPC ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu “ Szilard Prosesi” olarak bilinir [91].

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPC'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli MPC'lerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [83], [91].

2.12.10 Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri

Ftalosiyeninler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarıiletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve görece yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyeninler, güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyeninler ve yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaiik cihazlara anten olarak eklenmektedirler [92]. Bu bağlamda; ftalosiyenin- C_{60} diyod ve ftalosiyenin-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir [93]. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyeninler DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar [94].

2.12.11 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi (PDT) onkolojik, dermatolojik, kardiyovaskular ve oftalmik hastalıkların tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotoalgılayıcı vücuda alınır ve hedef dokunun ışına mahruz bırakılmasının ardından fotonla doku seçimli bir şekilde yok edilir. Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir. Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler; fotoalgılayıcı konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasında farklı olması ve hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır [95].

Fotoalgılayıcının fotodinamik etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotoalgılayıcı ışımayla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süre ile koruması gerekmektedir.

Birinci nesil fotoalgılayıcılar hematoporfirin türevi (HpD) bileşikleridir. Oligomerik bileşenlerini tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin saflaştırılmış versiyonu olan ‘fotofrin’ kullanılmaktadır. HpD’nin iki temel dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi; daha yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyonlara sahiptir. İkincisi; melanin ve hemaglobin gibi kromofor; ışığı absorplamaları ve saçmaları nedeniyle ışığın dokuya nüfusunu azaltmaktadırlar. Bu fotoalgılayıcıların dezavantajları nedeniyle PDT’nin etkinliğinin arttırılması için ikinci nesil fotoalgılayıcılar geliştirilmiştir. Bu bileşikler, daha uzun dalga boylu ışığı absorplamakta ve kırmızı dalga boyu bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları vermektedirler. Dokulardan çok daha iyi nüfus edebildiği için kırmızı ışık tercih edilmektedir [96].

Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanın bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotoalgılayıcılar fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır.

Ftalosiyaninler uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler 400–600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyeninlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyeninler; foto uyarılmış triplet halin yaşam süresinin oksijen gibi hücrel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun olması ve maksimum absorpsiyon bandlarının uzun dalgaboyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer fotoalgılayıcıdır [97].

İLETKEN POLİMERLER

3.1 İletken Polimerlere Giriş

Polimerler, monomer adı verilen tekrarlanan ünitelerin birbirleriyle kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşan makromoleküllerdir. Polimerler yalıtkan özellikleri ile birçok uygulamada yeri olan bir malzemedir. Ayrıca polimerlerin esneklikleri ile plastik oluşturabilme ve elektrik akımına karşı direnç özellikleri de vardır.

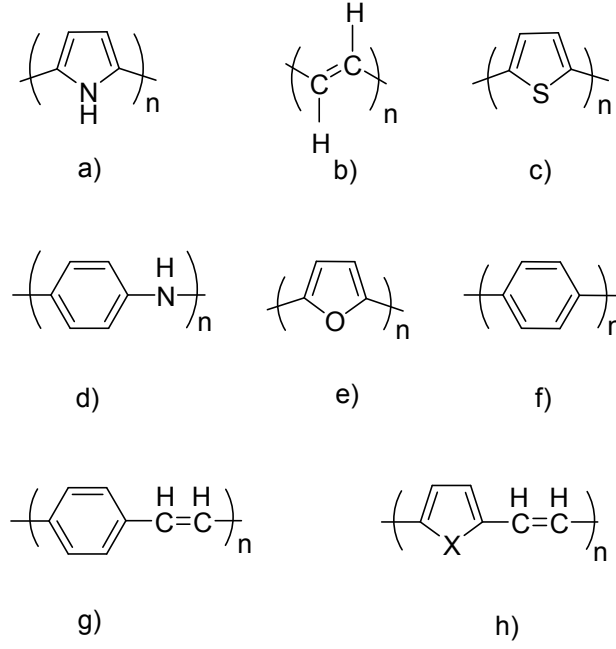
Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir.

İletken polimer, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına ve yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliğine sahip olmalarıdır. Dolayısıyla sadece konjuge olmuş polimerler elektriği iletebilir. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmeleri için elektronların polimer örgüsünde zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop

işlemiyle artırılır. Dop işlemi ile polimer yapısında iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek veya alınarak artı yüklü boşluklar oluşturulur ve bu sayede iletkenlik sağlanır. Bu polimerler çok önceleri değişik metotlarla sentezlenmişler fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir.

Shirakawa ve çalışma arkadaşlarının sayesinde ilk olarak yarı iletken ve iletken polimer (CPs) kavramı ortaya çıkmıştır [98]. Shirakawa ve çalışma arkadaşları poliasetilene (PA) iyot molekülünü ilave ederek iletken polimer elde etmiştir. Bu keşif bir öğrenci tarafından asetilen üretimi esnasında katalizörün kaza eseri bin kat fazla konulması sonucu gerçekleşmiştir. Kaptaki sıvının yüzeyinde güzel bir gümüş film gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkılarak film tabakasının iletkenliği ölçülmüştür. Oldukça yüksek ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) olduğu gözlenmiş ve bu değer asetilene normal değerlerde iyot katılması sonucu oluşan malzemeden daha yüksek iletkenlikte ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) olduğu gözlenmiştir.

İletken polimerlerin keşfedilmesinin ardından birçok polipirol, politiyofen, polianilin, polifuran, poli p-fenilen türevli organik iletken polimer sentezlenmiştir [99], [100], [101]. Bu grupların arasından polianilin ailesinin iletken formları düşük maliyetlerde, kolay işlenebilir ve büyük miktarlarda üretilmeye müsaittir [102]. Bozunması esnasında muhtemel olarak zehirli toksik bileşik (benzidin) ortaya çıkaracağından dolayı polianilin üzerinde çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bu yüzden bu grup üzerinde endüstriyel ve bilimsel çalışmalar sınırlı kalmıştır. Yapılan çalışmalar daha çok çevre dostu polimerlere yöneldiği için politiyofenler daha çok ilgi görmüşlerdir. Fakat, politiyofenler çevre dostu olsalar bile çözünmeme ve kaynaşmama gibi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için ana zincir yapısını koruyup yan gruplar ekleyerek birçok özellik polimer sistemlerine kazandırılabilir. Bu yan grupların yapıya katılmasıyla fiziksel ve elektronik özellikler kontrol edilebilse de elde edilen elektronik özellikler bu polimerlerin süstitüent takılmamış orijinal hallerine göre daha düşük olmaktadır.



Şekil 3. 1 İletken polimerler: a) Polipirol b) Poliasetilen c) Politiyofen d) Polianilin e) Polifuran f) Poli(p-fenilen) g) Poli(p-fenilen)vilinen h) Poli(heterosiklik) vinilen (n; birleştirilmiş polimerlerin bir sayısıdır.)

1970'lerde oksitlenmiş poliasetilenin yüksek iletkenliğe sahip olduğunun keşfedilişinden itibaren [98], [103], iletken polimerlerin çalışma alanı inanılmaz bir şekilde büyümüştür [104], [105], [106]. Bunun bir kanıtı olarak Nobel kimya ödülü bu alanın ilk başlatıcıları olan Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid'e 2000 yılında verilmiştir. Geçen on yıllar boyunca geliştirilen ve çalışılan polimerler arasında poli(3,4 etilendioksitiyofen) ve diğer adıyla PEDT veya PEDOT pratik ve teorik bakımdan en verimli polimerlerden birisi olmuştur [107]. Diğer politiyofen türlerine nazaran birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Bunlar düşük oksidasyon potansiyeli ve oksitlenmiş halde daha iyi kararlılık ve ılımlı bir bant aralığı gibi özelliklerdir [107], [108], [109]. Ayrıca halka kapanmasının β konumu bloke edilerek α - β bağlarının oluşumu önlenabilir ve daha regiokimyasal özellikte malzemeler elde edilmesini sağlar. Yüksek iletkenliğin yanısıra, ince filmlerinin oldukça şeffaf ve geçirgen olduğu gözlenmiştir. Bu yararlı özellikleri sayesinde PEDOT'lardan fotoğraf filmlerinin kaplanması, katı hal kapasitörlerinin elektrot malzemeleri, elektrolüminesans lambalardaki indium tin oksitlerde (ITO) ve polimer bazlı OLED ve PLED'lerde yararlanılır [107], [110].

Cihazları küçük boyutlara getirmek, analit iyonlarını görüntülemek gibi özellikler elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi için iletken polimerlere olan talebi artırmıştır.

Elektrokimyasal sensörlerin en önemli alt gruplarından biri olan potansiyometrik sensörler ayrıca iyon seçici elektrot olarak tanınırlar. Karışık elektron ve iyon iletkenliğinden dolayı iletken polimerler, elektronik kondüktörler ve iyon seçici membranlar arasında dönüştürücü olarak kullanılabilirler. Bu dizilim geleneksel iyon seçici elektrotlarda olan doldurma sıvısına gerek bırakmayacak ve katı hal iyon seçici elektrotların ortaya çıkması ile sonuçlanacaktır. PEDOT'lar yüksek potansiyel kararlılıklarından dolayı bu tip sensörlerde umut vadetmektedirler [111].

İletken polimerlerin özellikleri fonksiyonlaştırma ile önceden dizayn edilebilir, kovalent bağlı yan grupların konjuge iskelete katılmasıyla [112] ve elektropolimerizasyon sırasında farklı anyonların birbiri ile kaynaşması bu duruma örnek olarak gösterilebilir [113]. Bu özellikler iletken polimerleri uygun kiral seçici yapar. Canlı sistemlerinin içindeki birçok sistem kiral moleküllerden oluşur; örneğin proteinler, amino asitler, şekerler ve nükleik asitler gibi. Doğada bu moleküller yalnızca iki muhtemel formda bulunurlar [114]. Çoğu durumda kiral molekülün yalnızca bir enantiyomeri tercih edilir. Kiral ilaçlarda bir enantiyomer istenen sonucu verirken diğer enantiyomer inaktif veya toksik bile olabilir. Bu yüzden kiral sensörlerin üretilmesi önemlidir.

İletken polimer elektrokromik uygulamalar konusunda da son zamanlarda çok fazla dikkat çeken bir konu olmuştur. İletken polimerlerin anorganik bileşiklere göre birçok avantajı vardır. Bunlar mükemmel renklendirme etkinliği, hızlı iletkenlik yeteneği, aynı malzemede birden çok renk ve kimyasal modifikasyon aracılığı ile band aralığı ve renklerin ayarlanabilmesidir. İletken polimerler için elektrokromizm özellik artırma veya artırmamaya bağlıdır. Özellik arttırma süreci boyunca polimerin elektronik yapısı modifiye edilir, band içerisinde yeni elektronik seviyeler oluşturulur ve buda renklerin değiştirilebilmesini sağlar. Elektronik absorpsiyon özellik artırma süresince renk koyuluğunu değiştirir ve polimer band aralığına bağlı olarak özelliği arttırılmış ve arttırılmamış hallerin renklerinin açıklığı ve koyuluğunda farklılık meydana gelir. Elektrokromik polimerik malzemeler üzerinde yapılan çalışmalarda odak noktası kopolimerizasyon, ana zincir ve yan zincirin yapısında değişiklik yaparak renklerin kontrol edilmesi olmuştur.

3.1.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi

Klasik polimerler ilgi çekici kimyasal ve mekanik gibi özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılırlar [115]. İletken polimerlerin iyi birer elektrik iletken görevi görebileceği fikrinin ortaya çıkışı MacDiarmid ve arkadaşlarının yüksek iletkenliğe sahip bir patlayıcı anorganik polimer olan polisülfürnitriti bulmasına kadar uzanır. Polisülfürnitritin ilgi çekici iletkenlik özellikleri bugünkü bilinen iletken polimerlerin ortaya çıkışına ön ayak olmuştur [116].

İletken polimerin ilk sentezi 1862 yılında Letheby tarafından kayda geçmiştir. Anilinin anodik oksidasyonu elektrotta siyah bir toz kalıntısına neden olmuş ve bu madde suda ve organik çözücüde çözünmeme özelliğine sahiptir [117].

İletken polimerler için altın çağ 1970'lerde Heeger ve MacDiarmidin poliasetileni $((CH)_x)$ sentezlemesiyle başlamış ve Shirkawa metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen maddenin iletkenlik özelliği iyot molekülünün yük transferi sayesinde iletkenlik özelliği 11 kat artmıştır [98].

Poliasetilen birbirine bağlı monomer zincirlerinin üzerinde π elektronlarının delokalize olduğu en basit iletken polimer formudur. Ancak yinede oksijen ve suyla olan aşırı etkileşimi ve kararsızlığı yüzünden bir türlü ticari hale gelememiştir [118]. Poliasetilenin yetersiz özelliklerinden dolayı diğer aromatik yapılar ve konjuge sisteminin özellikleri araştırılmıştır.

İletken polimerlerin geliştirilmesi adına bir adım 1979 yılında pirolün oksidatif polimerizasyonu ile yüksek iletkenlik (100 S/cm) gösteren heterojen polipirol filmi üretilmiştir [119], [120]. Polipirol suda esnek ve kararlı olmasına rağmen çözünmeme ve suyla etkileşim gibi özelliklere sahiptir. Daha sonraları elektrokimyasal polimerizasyon çalışmaları yapısında tiyofen, furan, anilin ve karbazol gibi heteroatomik gruplar bulunduran bileşiklere doğru kaymıştır.

Yüksek çevresel kararlılıkları ve yapısal çeşitlilikleri sayesinde monomerlerin elektronik yapıları değiştirilebilir. Bu sayede iletken polimerler hızlı bir şekilde ilgi odağı olmuştur. Polianilin hariç genel olarak bütün bu sistemlerin yapıları aynıdır ve sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon iskeletine sahiptirler. İletken polimerler sahip oldukları π sistemleri

sayesinde konjuge durumdadırlar ve bu özellik iletken polimerleri diğer polimer türlerinden farklı kılar [121].

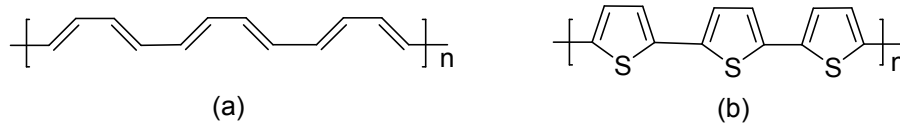
İlk başlarda konjuge polimerlere olan ilgi elektrik iletkenliklerinden dolayı günümüzde birçok teknolojide komplike olarak kullanılmaktadırlar. Çalışmalarda ilgi odağı iletkenliği artırmaktan ziyade artık bu polimerlerin optik, yapısal ve elektrik özelliklerini modifiye etmeye doğru yönelmiştir.

İletken polimerler ışık yayabilen diotlarda kullanıldıkları için 1990 lardan beri büyük bilimsel ve teknolojik önem taşımaktadırlar [122].

3.2 İletken Polimerlerde Bant Teorisi ve İletim Mekanizması

Bütün iletken polimerlerin temel özelliği yinelenen monomer ünitelerindeki π elektronu döngüsü ve konjugasyondur. Bu modelin en basit örneği Şekil 3.3’de gösterilen ark tipi poliasetilendir.

Delokalize π elektron sistemi polimere iletkenlik özelliği kazandırır. Negatif ve pozitif yüklerin yüksek mobilite ile zincir boyunca iletilmesini sağlar.



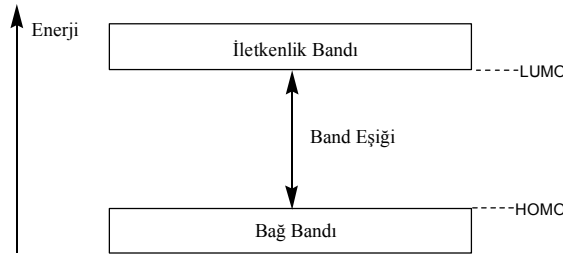
Şekil 3. 2 Konjuge polimer yapısı a) cis poliasetilen b) politiyofen

3.2.1 Band Teorisi

Elektrik iletkenliği olan polimerler oldukça iletken polimerlerdir ve boyutsal, delokalize, bant benzeri elektronik yapıya sahip olduklarına inanılmaktadır. Bant teorisi malzemelerin elektronik yapısını ve iletim mekanizmasını açıklamak için kullanılır. Bu teoriye göre malzemeler yalıtkan, yarı iletken veya enerji seviyelerindeki dolu veya boş orbitallere bakılarak metaller olarak belli kısımlara ayrılır.

Bu band monomer ünitelerindeki etkileşen moleküler orbitallerin birbirinden ayrılmasından ileri gelir [123], [124]. Katı halde, her bir atomun atomik orbitalleri komşu atomların atomik orbitalleri ile her yönde örtüşerek küçük moleküllere benzer moleküler orbitaller oluştururlar. Bir monomerin polimerizasyonu HOMO ve LUMO

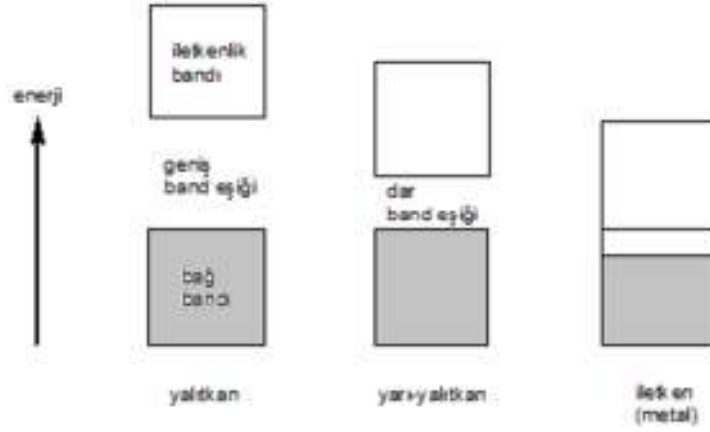
orbitallerinin birbirinden ayrılmasına neden olur ve bunun sonucunda bağ bandı ve iletkenlik bandı olmak üzere iki ayrı enerji bandı oluşur. İki band arasındaki enerji farkı band aralığı olarak adlandırılır.



Şekil 3. 3 İletken polimerde band yapısı

Band aralığı iletken polimerin UV spektrumunun absorpsiyon bandı kenarlarına bakılarak ölçülebilir. Absorpsiyon bandı kenarı bir elektronu bağ bandından iletken banda geçirmek için olan enerji miktarı kadardır ve iki band arasındaki mutlak enerji değerini verir. Band aralığını ölçmenin bir diğer yolu ise yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin arasındaki farkın hesaplanmasıdır [125].

Şekil 3.4 band yapısını metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar için açıklamaktadır. Bu malzemeler arasındaki en büyük fark bağ ve iletkenlik bantları arasındaki boşlukların değişik olmasına dayanmaktadır. Metallerde bağ ve iletkenlik bantları arasında enerji aralığı yoktur ve elektronlar kolayca malzeme boyunca hareket edebilirler. Yalıtkanlarda ise iki enerji bandı arasında fark büyüktür ve buda yalıtkan cismin düşük iletkenlikte olmasına neden olur. Yarı iletken davranışı ise Valans banttaki en üst elektron ile iletkenlik bandının altındaki elektronun yakınlığına bağlıdır. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandı ve bağ band birbirinden ayrı ve aralarındaki fark yaklaşık 1-4 eV aralığındadır. Bu enerji aralığı görünür bölge spektrumu ile ilişkili ve elektronik geçişlerle alakalıdır [126]. Bu yüzden bu malzemeler genellikle yoğun renklere sahiptir.



Şekil 3. 4 Band yapısı a) yalıtkan b) yarı iletken c) iletken (metal)

3.3 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler, π sisteminin yükseltgenmesi veya indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere dop edilirler [127]. Bu nedenle iletken polimerlerin sentezi için çok farklı metodlar varken hepsinde en önemli ve ortak nokta monomer yapısında yer alan π elektronlarının birleşip konjugasyonu sağlamasıdır.

İletken polimerler; kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikler ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu, zieglar natta katalizörlü gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir. Bu polimerizasyon metodlarından en sık kullanılanları elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyondur [128]. Kimyasal olarak sentezlenmiş polimerler genellikle yalıtkan ve modifiyesiz polimerdir. Özellikleri artırılmamış bu polimer kimyasal veya elektrokimyasal olarak modifiye edilebilir yani bir başka deyişle özellikleri arttırılabilir ve iletken bir hale getirilebilir. Elektrokimyasal olarak üretilmiş polimerler ise zaten yükseltgenmiş halde iletkenler ve polimer filminin kalınlığı ve morfolojisi elektroliz süreci boyunca kontrol edilebilir. Kimyasal oksidasyonla büyük miktarlarda üretim yapılabilir; fakat genellikle elde edilen polimerler düşük kalitede ve safsızlıklara sahip olabilir. Ayrıca kuvvetli oksitleme ajanlarının kullanılması aşırı oksitlenme ve polimerin dekompozisyonuna neden olur. Bunun aksine elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimer zaten oksitlenmiş iletken halinde oluşur ve film kalınlığı zaman, halka sayısı ve kullanılan elektrokimyasal tekniklere göre belirlenebilir. Polimer kimyasal veya elektrokimyasal yöntemle yarı iletken hale indirgenebilir. Ek olarak

kullanılan elektrotlardan dolayı polimere herhangi bir safsızlık geçmezken oluşan polimer yüksek kalitede elde edilmiş olur. Sonuç olarak elektrokimyasal metod kimyasal oksidasyona göre daha çok tercih edilir. Fakat elektrokimyasal tekniklerde de ufak miktarlarda üretim ve oluşan filmi elektrotlardan çıkarabilme gibi dezavantajlara sahiptir. Bu problem polimerin NMR ve tanecik boyutu kromatografi ile karakterizasyonu sırasında zorluklar çıkarabilir.

Elektrokimyasal yöntem endüstriyel üretimler için uygun olmasa bile bilimsel çalışmalar için iyi bir yöntemdir. İletken polimerleri sentezlemek için potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik yöntemler gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılabilir. Kantitatif ölçümlere uygulanabilme özelliklerinden dolayı potansiyostatik ve galvanostatik yöntemler genellikle çekirdek mekanizmaları ve makroskobik büyümeyi incelemek amaçlı kullanılabilir. Oysa potansiyodinamik yöntem elektropolimerizasyon reaksiyonlarının önceki basamaklarında redoks sürecini incelemek amaçlı kalitatif olarak kullanılır [129].

İletken polimer sentezi genel olarak iki başlık altında da toplanabilir. Bunlar, kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonudur. Nerdeyse tüm elektrokimyasal sentezler katılma polimerizasyonu iken bazıları kimyasal sentez ve katılma polimerizasyonudur.

3.3.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezindeki monomer uygun çözücüde çözülerek katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca, kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenme nedeni ile polimerin parçalanmasına neden olabilir.

3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerlerin çoğu elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Elektropolimerizasyon, monomerin orta potansiyelde uygun elektrolit-çözücü ve hafif potansiyelde yükseltgeyici içine konmasıyla gerçekleşir. Aşağı yukarı iletken polimerlerin bütün elektrokimyasal polimerizasyonu aynı reaksiyon üzerinden gerçekleşir. Bu reaksiyon ortak özelliklere sahiptir ve aşağıdaki gibidir:

- 1) Başlangıç basamağı, elektrokimyasal yükseltgenme yolu ile, radikal oluşumu
- 2) Çoğalma basamağı
 - a) Radikal-radikal eşleşmesi ile
 - b) Radikal-radikal ara geçiş bileşiklerinden iki proton kaybedilmesi, dimer oluşumu
 - c) Dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi, diğer bir oligomerik radikalın oluşumu

Oksidatif elektrokimyasal yöntemle hazırlanan polimerler genellikle kimyasal ve elektroredüksiyon yöntemiyle hazırlanan polimerlerden daha iyi özellik gösterirler. Diğer kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kıyaslandığında oksidatif elektropolimerizasyonun avantajları aşağıdaki gibidir [130], [131].

- Reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği gibi özellikler uygulanan potansiyel, polimerizasyon süresi ve elektrokimyasal potansiyel tarama oranı ile kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Elektrokimyasal olarak aktifliği yüksek ve iletken polimer filmler elektrot üzerinde kolaylıkla üretilebilir ve direk olarak bir batarya veya sensörde elektrot olarak kullanılabilir. Polimere iletken özellik istenilen iyon cinsini seçerek kazandırılabilir.
- Kopolimerler ve graft polimerler elde etmek mümkündür.
- Elde edilen iletken polimerin, polimerizasyon sürecinin ve özelliklerinin elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle “in situ” yani sentezleme

sırasında ya da sentezlenme sonrasında gerek çözelti fazında gerekse buhar fazında katkılama yaparak incelenmesini sağlar.

Elektropolimerizasyon şartları, elde edilen polimerin yapısını ve özelliklerini büyük oranda etkilediği saptanmıştır.

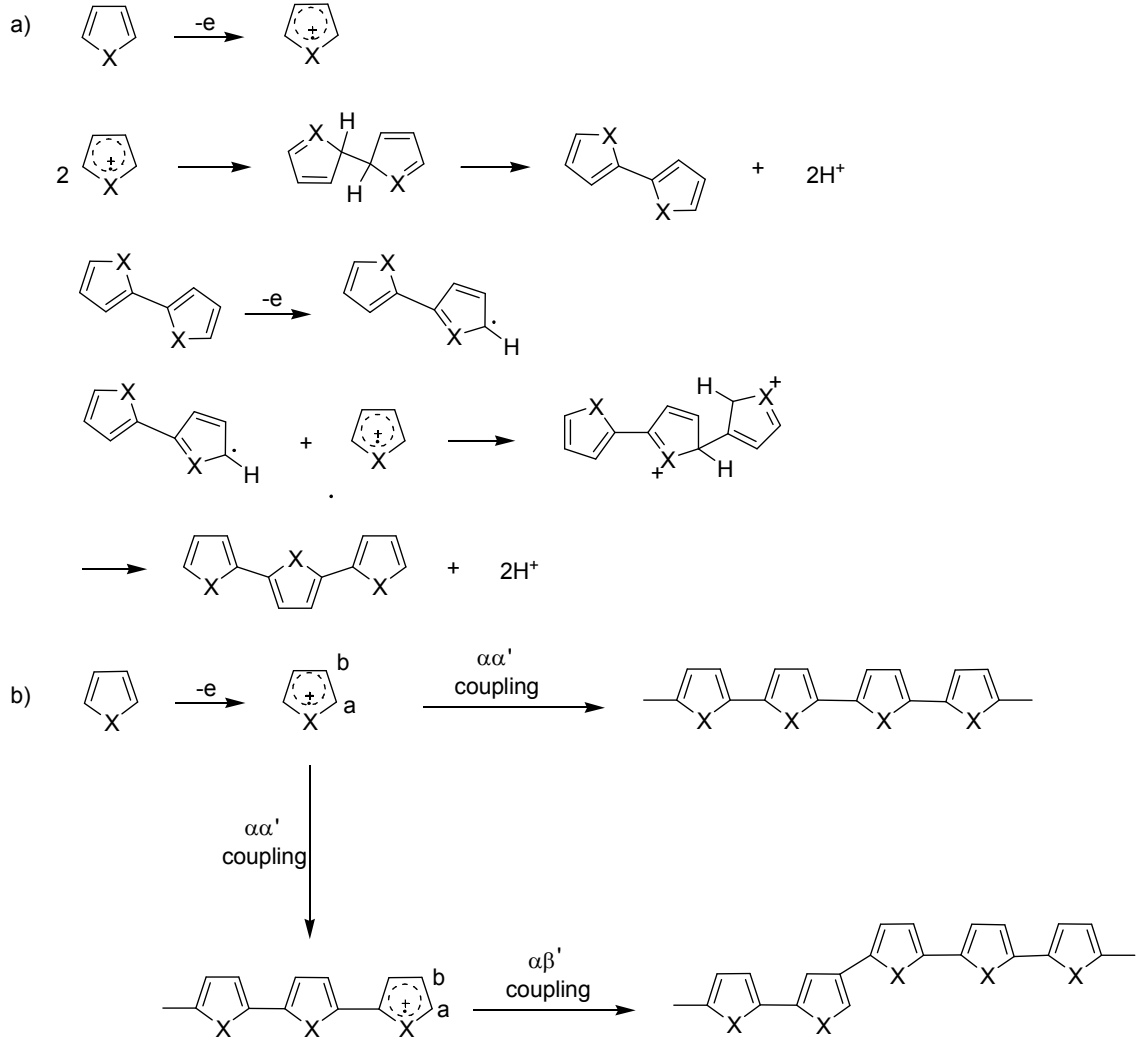
Politiofen, polipirol ve PEDOT gibi iletken polimerlerin elektrokimyasal oluşumu anot yüzeyinde nötral monomerin yükseltgenmesi yoluyla gerçekleşir [132], [133], [134]. Bu yükseltgenme basamağı molekül başına iki elektron gerektirir ve sentez boyunca yükseltgenme olayının gerçekleşebilmesi için molekülde yük artışı gerekmektedir.

Şekil 3.5’de heterosikliklerin polimerizasyonu için önerilen mekanizma gösterilmektedir. X ile gösterilen S, O veya N-R gruplarından birisi olabilir. İlk basamak radikal katyonunun oluşmasını sağlayan monomer yükseltgenmesinden oluşur. Anota doğru monomer geçişi oran belirleyici basamaktır ve elektron transferi reaksiyonundan daha yavaştır. Sonuç olarak elektron transfer reaksiyonunun, monomerin hacimli çözültiden difüzyonundan daha hızlı olmasından dolayı yüksek miktarda radikal elektrot yüzeyine yakın kısımda toplanır. Oldukça reaktif türlerin ileriki akıbeti elektrolit birikmesi, sıcaklık, uygulanan potansiyel, oluşan birikimin doğası ve morfolojisi vs. gibi deney şartlarına bağlıdır. İkinci basamak ise iki farklı eşleşme yoluyla gerçekleşebileceğinden dolayı tartışmalı bir basamaktır. Eşleşme reaksiyonu iki radikal katyonunun birleşmesi veya radikal katyonunun heterosiklik monomere katılmasıyla gerçekleşir. Kısaca; dihidro dikasyon dimerinin oluştuğu dimerizasyon reaksiyonudur. İki radikal katyonunun eşleşmesi ile oluşan yapı iki elektron kaybeder ve nötral dimer yapısına geri döner. Halka üzerinde oluşan aşırı konjugasyondan dolayı dimer, monomerin kendisinden daha az bir yükseltgenme potansiyeline sahiptir ve kolaylıkla radikal katyonu yapısına geri dönebilir. Adım adım radikal iyonlarının birleşmesi sonucu zincir büyür veya nadiren iki radikal katyonunun eşleşerek nötral monomer haline geçmesi olayı gözlenir. Zincir boyu arttıkça oluşan oligomerler çözünmez hale gelir ve anot üzerinde çöker.

Elektrokimyasal polimerizasyon başarılı bir şekilde elektrokimyasal ve kimyasal basamakların ardından Şekil 3.5’e göre devam eder ancak oligomer elektrolitik

çözültide çözünemez hale gelip elektrot yüzeyinde çökünce polimerizasyon sona erer [135], [136].

Pirol ve tiyofen gibi ilk oluşan heterosiklikler muhtemel olarak iki yolla oluşurlar (Şekil 3.8b). Polimerizasyon boyunca gerçekleşen α - α bağlanması lineer çizginin oluşmasını ve elektriksel özelliklerin artırılmasını sağlar. Bir zincirde α - β bağlanmasının varlığı zincirin elektronik dağılımını değiştirir ve enerji olarak daha uygun bölgelere doğru dallanmasına neden olur. Dahası bu bağlanma bozukluklarının varlığı bitişik zincirlerde kıvrılmalar oluşturur ve sonuç olarak yapıda daha fazla bağlanma bozukluklarının oluşmasına neden olur. Yapıda istenmeyen bağlanmaların sayısında bir artış olur ve bunun sonucunda polimerdeki etkin konjugasyon uzunluğu azalır. Bu durum yapıdaki bozukluklarda istenmeyen bir artışın yanı sıra iletkenlikte de azalmaya neden olur. Bu yüzden polimer büyümesinin ince filmlere doğru kısıtlanması oldukça uyumlu bir malzemenin çok az kusur ve artırılmış elektriksel özelliklerle sentezlenmesini sağlar [137], [138].



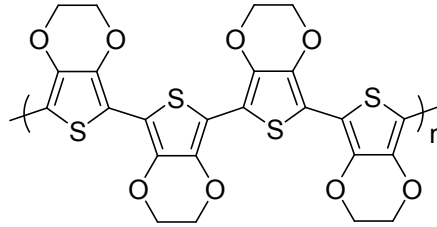
Şekil 3. 5 Elektropolimerizasyon mekanizması a) Heterosikliklerin Polimerizasyonu (X: S, O, NH) b) Sübstitüe olmayan poliheterosikliklerde gerçekleşen yarışmalı reaksiyon yolları

En iletken politiyofen filmleri tiyofenin organik çözeltilerde elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanır. Reaksiyon sırasında tiyofenin 1,6 V üzerinde elektro yükseltgenmesi gerçekleşir. 1,4 V potansiyelin üstünde politiyofenin yan reaksiyonlar nedeni ile degrade olduğu bildirilmiştir [139]. Bu durum elektrobirikme ve degradasyonun yarıştığı politiyofen paradoks [140] olarak adlandırılır ve özellikle yüksek potansiyellerde veya düşük monomer konsantrasyonlarında gerçekleşir [141]. Buradan yüksek kalitede elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polimer elde etmek için tiyofenin yükseltgenme potansiyelinin düşük tutulması gerekir. İstenmeyen α - β ve β - β eşleşmeleri, β pozisyonundaki monomer sübstitüsyonu ile elimine edilebilir. Elektron verici grupların yardımıyla gerçekleşen tiyofen sübstitüsyonu monomer yükseltgenme

potansiyelinde düşmeye neden olur, düşük potansiyellerde elektrosentez ile malzemenin aşırı yükseltgenmesinin önüne geçilebilir. Örneğin EDOT molekülünde her iki β pozisyonları süstitüe olmuş durumdadır ve polimerizasyon istenildiği gibi α - α eşleşmeleri üzerinden gerçekleşir. Süstitüentin doğru seçimi malzemenin çözünür ve kolay polimerize olmasını sağlar.

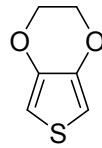
3.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

1980'lerde Almanya'da BAYER AG şirketinden bir bilim adamı poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) olarak adlandırılan ve ticari olarak Baytron olarak bilinen yeni bir politiyofen türevini sentezlemiştir. 1992 yılında Hewyang ve Jonas elektrokimyasal PEDOT sentezini ilk olarak yaptığı bilinen bilim adamlarıdır.



Şekil 3. 6 PEDOT'un molekül yapısı

PEDOT monomeri, 3,4-etilendioksitiyofen kendine özgü bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. EDOT 225 °C'de kaynama özelliğine sahip ve havayla temasında yükseltgenmeden dolayı rengi yavaşça kararmaya başlar. 3 ve 4 konumunda tiyofende oksijenin elektron vericiliğinden dolayı hidrojen süstitüsüyonu EDOT'un yükseltgenmesini tiyofene nazaran azaltır [29].



Şekil 3. 7 EDOT'un kimyasal yapısı

PEDOT, ilk başlarda α - β ve β - β eşleşmeleri yapmayan ve suda çözünebilen bir iletken polimer elde etmek üzere geliştirilmiştir. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenen PEDOT, ilk elde edildiğinde çözünmeyen bir polimer olmuştur. Buna rağmen birçok konjuge polimer arasında ilgi çekici bazı özelliklere sahiptir. PEDOT'un bu ilgi çekici özellikleri yüksek iletkenlik, çevreye karşı

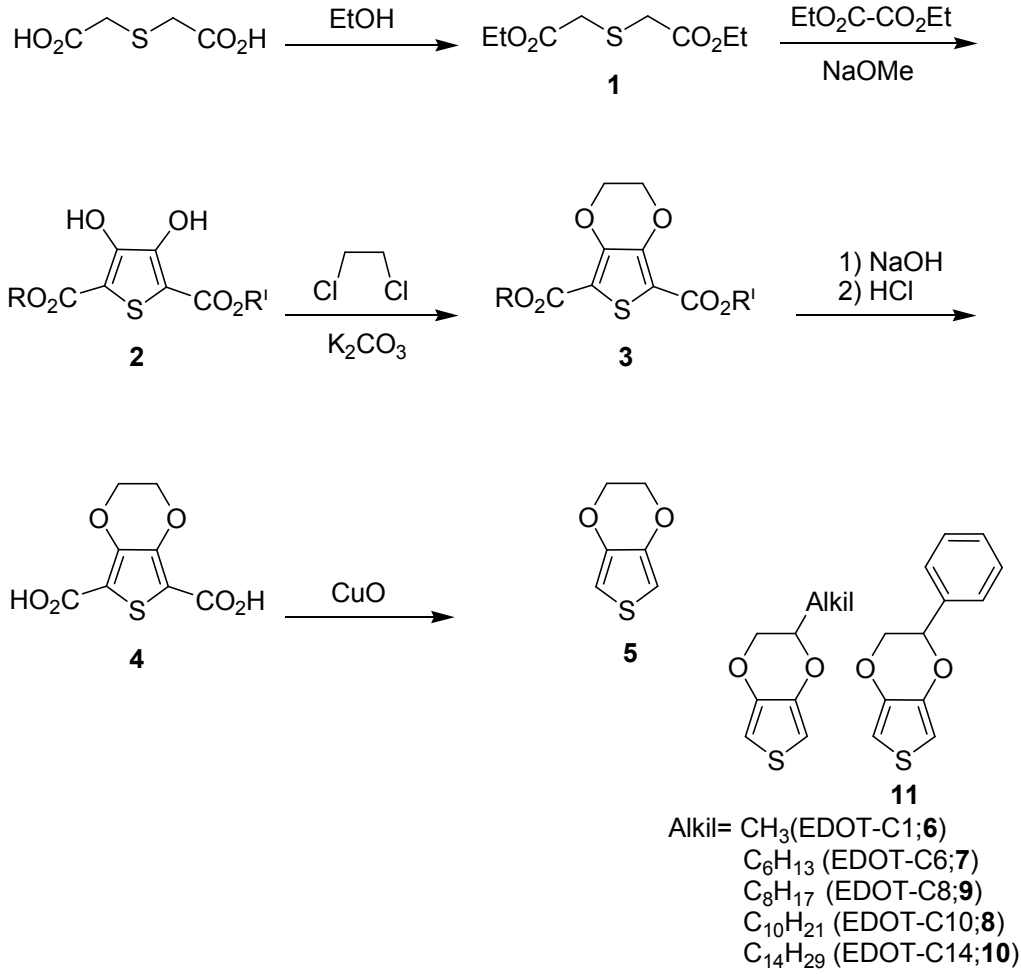
dayanıklılık, yüksek geçirgenlik [107], düşük yükseltgenme potansiyeli, göreceli düşük band aralığı [109], [142], iyi kimyasal ve elektrokimyasal özelliklere sahip olmasıdır. PEDOT ve türevleri oksidatif kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve geçiş metali aracılığıyla EDOT türlerinin eşlenmesi gibi üç farklı yolla sentezlenebilir. Siklik voltammetri, kronoamperometri ve kronopotansiyometri gibi farklı kimyasal yöntemler PEDOT ve kopolimer bazlı EDOT sentezlemek amacıyla kullanılmıştır [143]. Bu teknikler sayesinde çok küçük miktarlarda monomer ile kısa sürede polimerizasyon gerçekleşir.

EDOT ve PEDOT'un kendi hallerinin ve özelliği artırılmış normal hallerinin suda çözünme sorunu vardır. Bu sorunun üstesinden polimerizasyon boyunca ortama , poli (stiren sülfonik asit) (PSS) eklenmesi ile gelir. PSS suda çözünebilen bir polielektrolittir; yük dengeleyici ve iletkenlik arttırıcı olarak özellik gösterir. Bunun sonucunda güzel film özellikleri, yüksek iletkenlik, yüksek görünür ışık iletkenliği ve üstün bir kararlılığa sahip ve suda çözünebilen polielektrot sistemi elde edilmiştir [144]. PEDOT/PSS filmleri hava ortamında 100 °C'de 1000 saat ısıtıldığında iletkenlikte çok küçük bir değişme gerçekleşmiştir. Ticari adı BAYTRON P olarak bilinen bu yeni sistemle BAYER araştırmacıları birçok yeni uygulama geliştirmiştir. İlk olarak AGFA tarafından fotoğrafik filmlerde antistatik kaplama olarak kullanılmasına rağmen son birkaç yıldır kondansatörlerde elektrot malzemesi, baskılı devre panolarında açık delik kaplama malzemesi gibi birçok yeni uygulama hayata geçirilmiştir. PEDOT/PSS'nin özellikleri anlaşıldıktan sonra özellikle son on yıl içinde pek çok araştırma grubu PEDOT ile ilgilenmiştir. PEDOT ile ilgili patentler alınmış ve dergiler yayınlanmıştır. Bu genişleyen ilgi yeni malzemeler, cihazlar ve yerli endüstriyel uygulamaların geliştirilmesini sağlamıştır [107].

3.4.1 EDOT ve PEDOT'un Sentezi ve Karakterizasyonu

3.4.1.1 3,4-Etilendioksitiyofen ve Sübstitüe Olmuş Türevleri

Her ne kadar EDOT sentezi ile ilgili birçok sentez yolu bulunsa da, Jonas ve çalışma arkadaşları Şekil 3.8'de gösterilen yeni bir mekanizma bulmuştur.



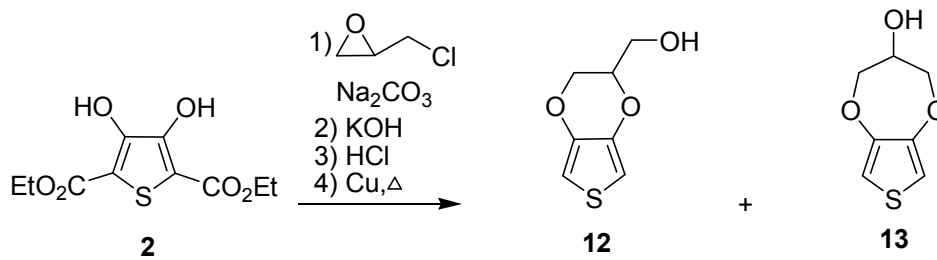
Şekil 3. 8 EDOT sentezi (R, R' = Metil ya da Etil)

Sentez reaksiyonu tiyodiglikolik asitten yola çıkarak 3,4-etilendioksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit sentezine dayanmaktadır [145]. Sonra bakır tuzu kullanılarak gerçekleştirilen dekarboksilasyon işlemi, beş basamakta EDOT oluşumuna yol açar [108], [146], [148]. EDOT; 225 °C'de kaynama noktasına sahiptir. Hava ortamı ve ışık ile teması halinde kısmi yükseltgenme durumundan dolayı yavaşça kararmaya başlar. Artık günümüzde BAYER AG EDOT'un sentezini tonlarca yapmakta ve BAYTRON M ticari adı ile piyasaya sürmektedir.

EDOT özünü koruyarak çeşitli gruplar tarafından birçok EDOT türevi sentezi gerçekleştirilmiştir. 1992 yılında Heywang ve Jonas alkil sübstitüenti bulunan EDOT-C1 (**6**), EDOT-C6 (**7**) ve EDOT-C10 (**8**) [149] adlı EDOT türevlerini sentezlemiştir. Ayrıca Şekil 3.8'deki beş sentez basamağı takip edilerek 1,2-dikloroetan yerine 1,2-dibromoalkan kullanıldığında Williamson eter sentezinin verimi ikincil bromürün varlığından dolayı

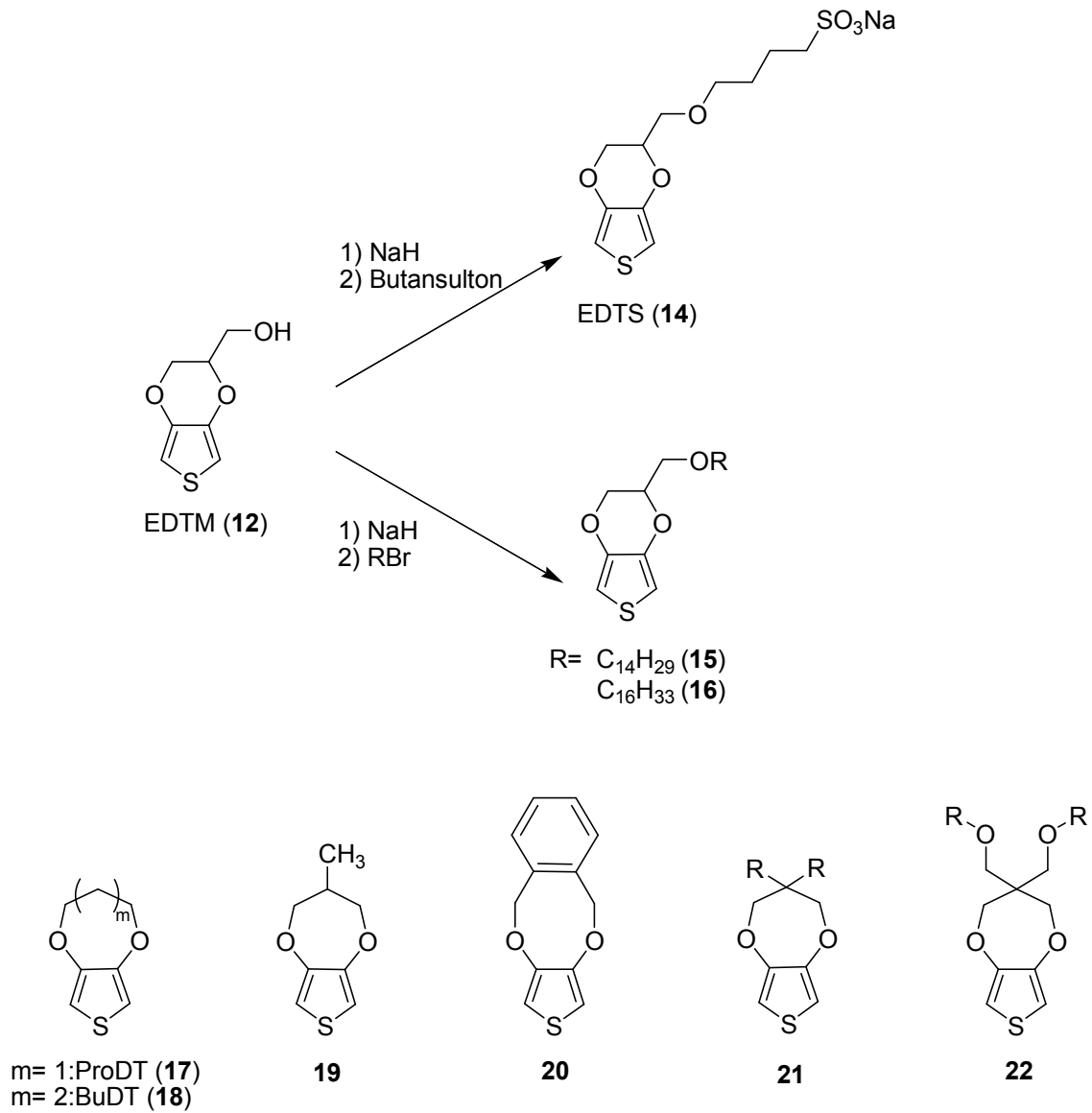
düşmektedir. Ek olarak, hidrolizin verimi ve dekarboksilasyon basamağın etkinliği büyüyen alkil zincirlerinin molekülün lipofilik özelliğini artırmasından dolayı düşer. Bunu takiben, Reynolds ve çalışma arkadaşları sübstitüe fenil grubu içeren EDOT türevi EDOT-C₆H₅ (**11**)'in [150], [151] yanısıra benzer alkil EDOT türevleri olan EDOT-C₈ (**9**) ve EDOT-C₁₄ (**10**)'ü [152], [153], [154] sentezlemiştir.

Blohm önderliğinde gerçekleşen çalışmalarda [155] hidroksimetillenmiş EDOT türevi sentezlenmeye çalışılmıştır. Şekil 3.9'da görüldüğü üzere epiklorohidrinin dihidroksitiyofen türevi (**2**) ile olan reaksiyonu iki izomer karışımını oluşturur. Bu iki izomer karışımı ise hidroksimetilat EDOT ve 3,4-propilendioksitiyofen (ProDT) dir.



Şekil 3. 9 Hidroksimetilat 3,4-etilendioksitiyofen' in sentezi (**12**)

Daha sonra Chevrot ve çalışma arkadaşları benzer bir yol uygulamış ve kromatografi kullanarak altı üyeli halkayı, halkası yedi üyeli olan izomerinden ayırmayı başarmıştır [156]. 3,4-etilendioksitiyofen metanol (EDTM; **12**), bütansülfonikasitle fonksiyonalize edilmiş EDOT'un (EDTS; **14**) [157], [158] suda çözünebilen sodyum tuzuna ve alkoksi sübstitüe EDOT (**15**, **16**) türevine dönüştürülmüştür (Şekil 3.10) [159], [160].



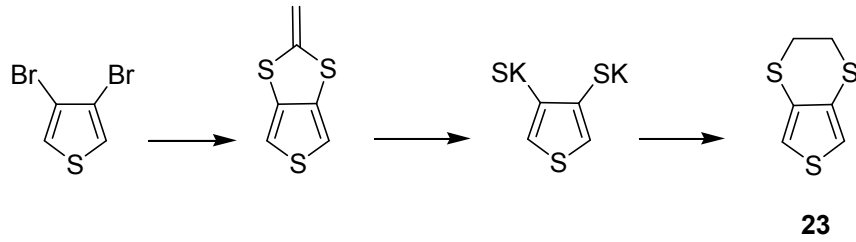
Şekil 3. 10 Sülfanatoalkoksi ve alkoksi sübstitüe EDOT türevlerinin sentezi

Sübstitüe olmamış ProDT (17) [108], [109], [146], [149] yapısını muhafaza ederek Reynolds ve arkadaşları BuDT (18), ProDT-ME (19) ve fenil türevlerini (20) içeren çeşitli 3,4-alkilendioksitiyofen türevleri sentezlemiştir [150], [151].

İletken ve elektroaktif polimerlerin hazırlanması için çok geniş bir alanda farklı sübstitüente sahip 3,4-alkilendioksitiyofen grupları sentezlenmiş ve monomer sentezlerinde kondenzasyon kimyasından yararlanılmıştır [161], [162], [163]. Williamson eter sentezinde halka kapanması reaksiyonları gerçekleşirken yaşanan sterik engellerin aşılmasında bu yöntemin oldukça faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Bu amaçla -CH₃, -C₂H₅ ve -C₈H₁₇ gruplarının bulunduğu daha fazla ProDT alkil türevi (22)

hazırlanmıştır [161], [164], [165], [166]. Bu polimerler, monomerleri simetrik olarak türetildiği için oldukça ilgi çekmektedir ve bu monomerlerin polimerizasyonu sonucu oluşan polimerler, çözünme özelliğine sahip ve filmlerde düşük spinli kaplama yapımına uygundurlar.

Kanatidis ve arkadaşları EDOT ile yapısal olarak benzeyen 3,4- etilenditiyotiyofen (EDOTT; **23**)'yi Şekil 3.11'deki gibi 3,4-dibromotiyofenden yola çıkarak sentezlemiştir [167].



Şekil 3. 11 3,4-etilenditiyotiyofenin (EDOTT; **23**) sentezi

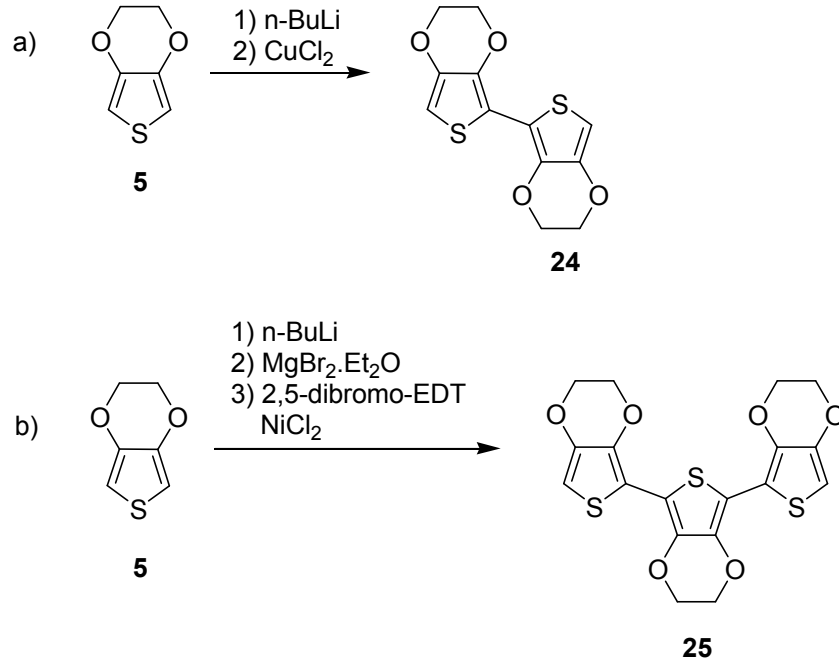
Bu yöntemle gerçekleşen sentezde verim oldukça düşük olsa da, burada önemli olan etilenditiyo köprülü tiyofenin elektroaktif bir polimere dönüştürülebileceğinin ispatlanabilmesidir. Daha sonra bu gruptan bir polimer olan 3,4-bis(izopropiltiyotiyo)fen'in yüksek verimle sentezlenebildiği bildirilmiştir [168].

Hakkında diğer bahsedilmesi gereken EDOT türevi ise 3,4-etilendioksipiroldür (EDP). Bu bileşik ilk olarak Merz tarafından sentezlenmiştir [169]. Yoğun elektron zenginliği sayesinde, EDP havada kolayca yükseltgenir. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda argon gazı altında saklanmalıdır aksi takdirde kısa bir sürede kendiliğinden polimerleşecektir. Yakın geçmişte Reynolds ve çalışma arkadaşları EDP'nin en geniş halkalı analogunu sentezlemiştir [170], [171], [172].

EDOT türevlerinin bütün moleküler karakterizasyon yöntemleri oldukça basittir. EDOT normalde renksiz bir sıvıdır fakat EDOTM, EDOTS ve ProDT gibi bazı türevleri katıdır. Katı olması durumunda yöntem olarak distilasyon veya kolon kromatografisi yerine kristallendirme uygulanacağı için saflaştırma işlemi kolaylaşır. Ayrıca maddenin katı olması X-ray kristalografisi yardımıyla yapısal karakterizasyonunun yapılmasına olanak tanır [150], [151], [173].

3.4.1.2 Oligo(3,4-etilendioksitiyofen) ve İlgili Ko-Oligomerleri

Oligo(3,4-etilendioksitiyofen)'ler düşük yükseltgenme potansiyelinden dolayı sentezlenmesi oldukça zor malzemelerdir. Bugüne kadar 2,2'-bis(3,4-etilendioksitiyofen) dimeri (bis-EDOT; **24**) [174], [175], [176] ve 2,2':5',2''-ter(3,4-etilendioksitiyofen) trimeri (ter-EDOT; **25**) [177] Şekil 3.12'de gösterildiği gibi izole edilmiştir.

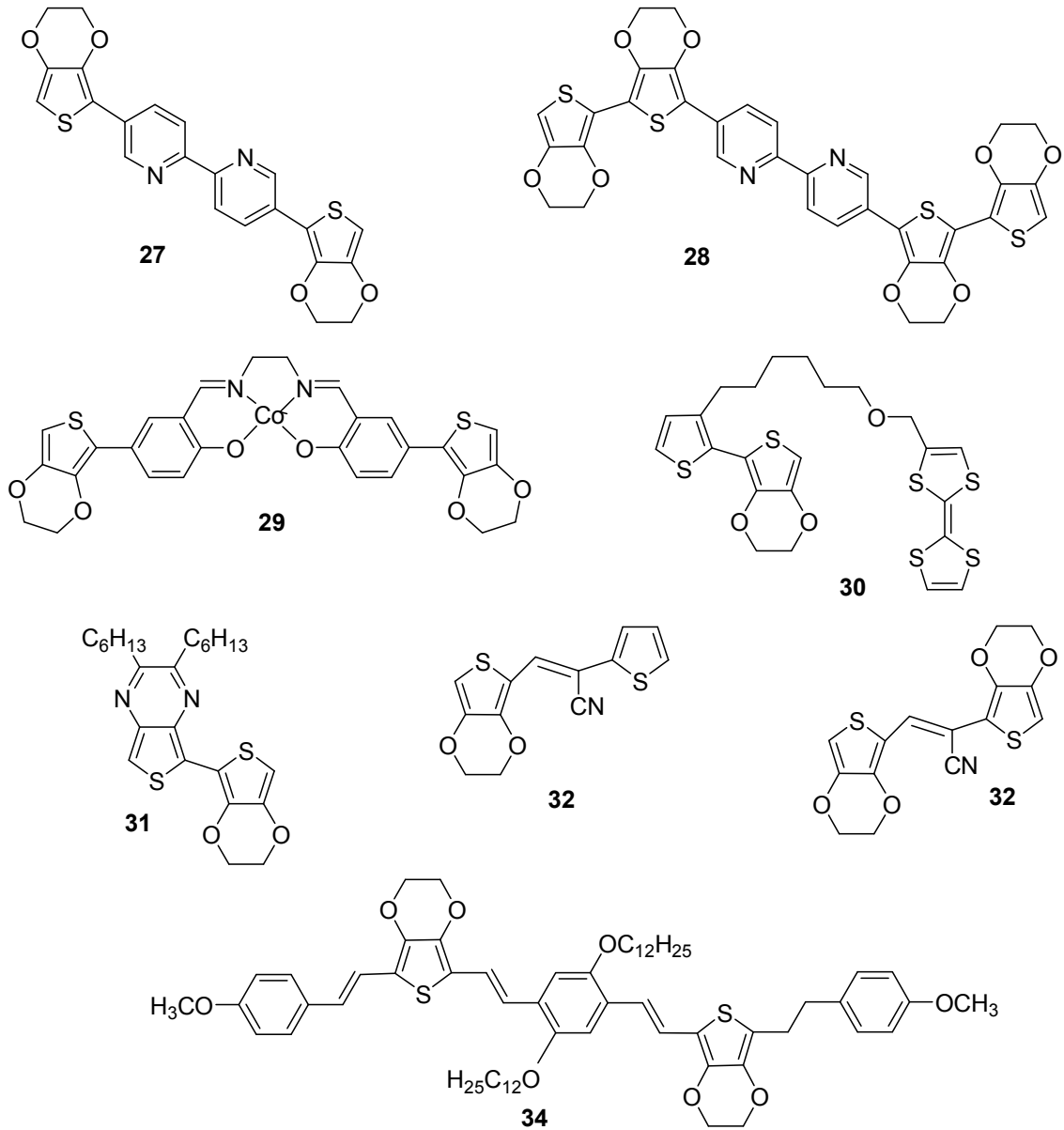


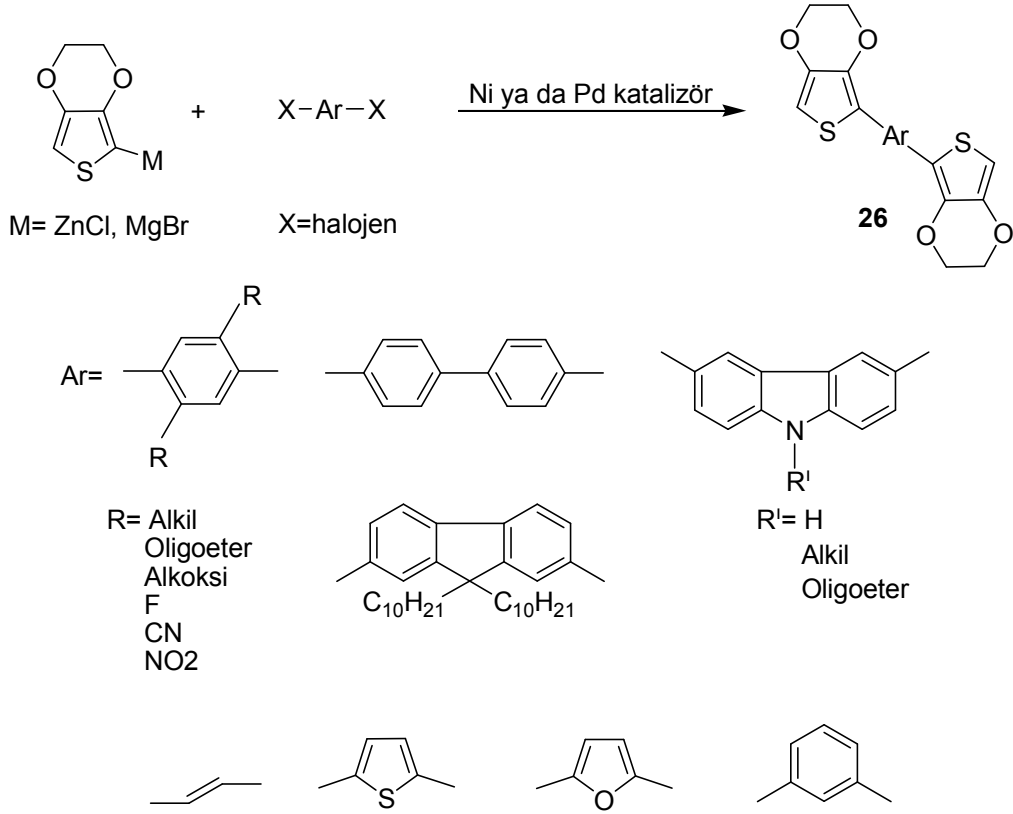
Şekil 3. 12 2,2'-bis(3,4-etilendioksitiyofen) (**24**) ve 2,2':5',2''-ter(3,4-etilendioksitiyofen) (**25**) 'in sentezi

Dimer **24** Şekil 3.12a'daki gibi, EDOT'un BuLi ile seçimli α -lityumlanması sonucu elde edilmiş ardından CuCl_2 kullanılarak gerçekleşen oksidatif eşleme sonucu elde edilmiştir. Trimer **25** ise Şekil 3.12b'de görüldüğü gibi Kumada çapraz-eşleme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Düşük oksidasyon potansiyellerinden dolayı her iki oligomer de oldukça verimli bir şekilde oksidatif polimerleşme reaksiyonu verir. Trimer molekülünün bile kendi kendine polimerleşmesini engellemek için düşük sıcaklıklarda ve inert atmosferde muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca; bis-EDOT (**24**) ve ter-EDOT'a (**25**) [178] ek olarak, Reynolds ve çalışma arkadaşları redoks, optik ve elektrokromik özellikleri olan polimer elde etmek için bis-EDOT-arilen çoklu halkalı monomer sentezi üzerine yoğunlaşmışlardır. Kumada ve

Negishi çapraz-eşleşme reaksiyonları ile elde edilen bu monomerlerin yapısı Şekil 3.18'deki gibidir [177], [179], [180], [181], [182], [183].



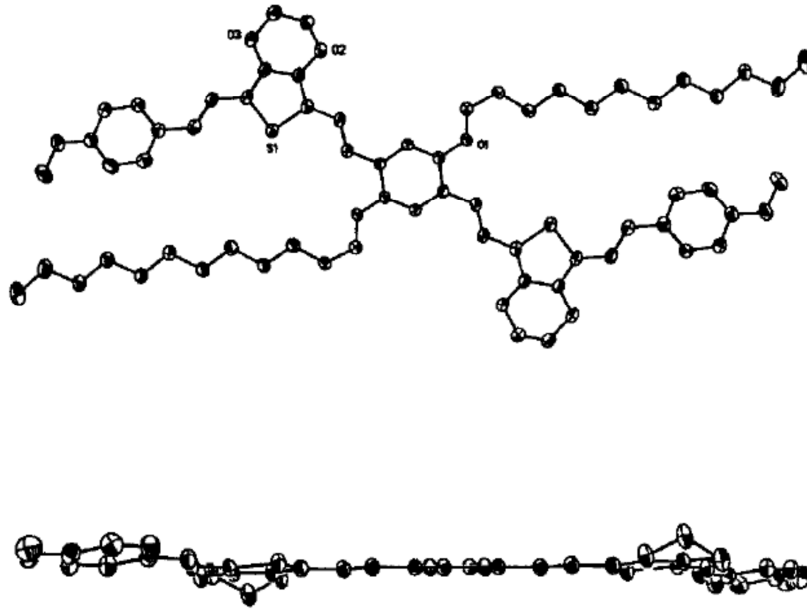


Şekil 3. 13 Kumada ve Negishi reaksiyonları ile hazırlanan bis-EDOT-arilen oligomerlerin (**26**) bazıları

Bu yöntemler diğer gruplar tarafından EDOT bazlı ko-oligomerlerin sentezinde de kullanılmıştır. Zhu ve Swager Stille eşleşmesi yöntemini kullanarak 5,5'-bis(3,4-(etilendioksi)ien-2-il)-2,2'-bipiridin (**27**) ve 5,5'-bis(3,4:3,4'-bis(etilendioksi) [2,2'-bitiyofen]-5-il)-2,2'-bipiridin (**28**) moleküllerini sentezlemiştir [176]. Bu iki bileşik bipiridin ünitesindeki metal iyonlarıyla kompleks yapabilme ve konjuge iskelet ile iletişim kurabilme yeteneğine sahiptir [184]. Metal iyonuna sahip salin bazlı bis-EDOT oligomerleri (**29**) [185], [186] ve tetrafulvalen süstitüe dimerin (**30**) [187], [188], [189] yanı sıra verici-alıcı sisteminin varlığı (**31**) [190], [191] bildirilmiştir. Daha sonraları düşük band aralığına sahip polimerleri sentezlemek için oluşturulan sistemler oldukça ilgi çekicidir. Aynı yöntemden yola çıkılarak, Knoevenagel kondenzasyonunun alıcı-verici olarak kullanıldığı sistemle siyanovinilen bağlı EDOT oligomerleri **32** ve **33** sentezlenmiştir [192], [193]. EDOT'un elektronik özellikleri ile alkil tiyofenin işlenebilirlik özelliğini birleştirerek, Buvat ve Hourquebie EDOT ve 3-oktiltiyofen kombinasyonu bazlı yeni birer dimer ve trimer sentezlemiştir [194], [195]. Son olarak da Zotti bis EDOT-asetilen oligomerini sentezlemiştir; oysaki Cava ve çalışma

arkadaşları Witting ve Stille reaksiyonlarından yararlanarak çeşitli EDOT bazlı oligomerler hazırlamışlardır [196], [197].

5-23 numaralı tek halkalı polimerlerin yanı sıra çok halkalı monomerler **24-33** yapısal olarak analiz edilmiştir. Ayrıca birçok oligomer X-Ray kristalografisi yöntemiyle karakterize edilmiştir [177], [179], [180], [181], [182], [183]. Sonuçlar sterik ve elektronik özelliklerin, konjuge sistemin düzlemsel olmaya eğilimi ve halkadaki sübstitüentlerin burkulma hareketlerinden dolayı, birbiri ile etkileşim halinde olduğunu göstermiştir. **34** nolu EDOT içeren oligomer, şu ana dek bilinen en uzun türdür (Şekil 3.14). **34** nolu tek kristalin 4^0 derecelik bir sapma ile oldukça düzlemsel olduğu X-Ray kristalografisi ile gözlenmiştir [166].



Şekil 3. 14 34 Numaralı oligomerin X-Ray kristal yapısı

Oligomerik EDOT türevlerinin UV-vis spektroskopisi artan konjugasyon uzunluğu ile daha ilginç bir hale gelmiştir. Ancak ne yazık ki, şimdiye kadar bu karakterizasyon metodu kullanılarak yayınlanan çok az çalışma yapılmıştır. Çizelge 3.1’de farklı oligomerler, çoğunlukla bis-EDOT türevi olan çeşitli oligomerlerin ve maksimum absorpsiyon değerleri listesi gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1 Nötral oligo-EDOT türevlerinin UV-Vis verileri (Aksi belirtilmedikçe çözücü olarak CHCl₃ kullanılmıştır.) [a] Çözücü belirtilmemiştir.

Oligomer	Maksimum Absorpsion [nm]
EDOT-EDOT (24) [32]	320
EDOT-EDOT-EDOT (25) [34,36]	400
EDOT-Ph-EDOT (26) [34,36]	344
EDOT-Ph-Ph-EDOT (26) [34,36]	342
EDOT-Th-EDOT (26) [34,36]	374
EDOT-F-EDOT (26) [34,36]	362
EDOT-CH=CH-EDOT (26) [34,36]	359
EDOT-ThPy (31) [40]	456 [a]

Oksidasyon potansiyelleri ile ilgili olarak, EDOT (**5**), bis EDOT (**24**) ve ter-EDOT (**25**)'in Ep ve EDOT ünitesi sayıları ile ters lineer ilişki içinde oldukları belirlenmiştir ve sırasıyla 1,1 V, 0,5 V, 0,15 V şeklindedir. EDOT ünitelerinin sayısı sonsuz bir sayıya kestirildiğinde - 0,2 V gibi bir yükseltgenme potansiyeli değeri elde edilir. Bu değer deneysel olarak ölçülen PEDOT değeri ile ilişkilidir [174], [175]. EDOT ve türevleri verimli bir şekilde elektrot destekli film formuna elektropolimerize olur. Uygun şartlar altında serbest filmler elde edilebilir.

3.4.1.3 PEDOT Türevlerinin Sentezi

PEDOT türevlerinin sentezi üç farklı polimerizasyon reaksiyonu başlığı altında toplanabilir.

- EDOT bazlı monomerlerin oksidatif kimyasal polimerizasyonu
- EDOT bazlı monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu
- Dihalojenlenmiş EDOT türevlerinin geçiş metali-arageçiş eşleşmesi

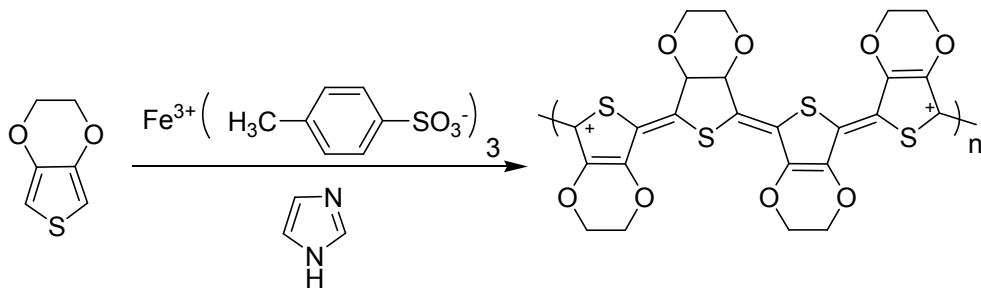
3.4.1.3.1 EDOT Bazlı Monomerlerin Oksidatif Kimyasal Polimerizasyonu

EDOT türevlerinin kimyasal polimerizasyonu çeşitli yöntem ve yükseltgenler aracılığı ile gerçekleştirilebilir. Klasik metod FeCl₃ ve Fe(OTs)₃ gibi yükseltgeme ajanlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilir. EDOT'un kendisi ile mukayese edildiğinde elde edilen

PEDOT siyah, çözünmez ve karakterize edilmesi zor bir bileşiktir. Ancak bu metotları yararlı elektrik ve optik özellikleri olan substrat destekli filmler elde etmek mümkündür [108], [146], [144], [149], [198], [199].

Alkillenmiş [150], [151], [152], [153], [154] veya alkoksilenmiş [159], [160] EDOT türevlerinin kimyasal polimerizasyonu rastgele PEDOT türevlerini verir ve bu PEDOT türevleri kloroform, diklorometan ve tetrahidrofuran gibi yaygın olarak bulunan organik çözücülerde çözünebilir. Bu sayede bu polimerler, jel filtrasyon kromatografisi gibi standart karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilebilirler. PEDOT için jel filtrasyon kromatografisi ile belirlenen molekül ağırlığı değerleri 10.000-25.000 g/mol arasında değişmektedir. Kumar ve Reynold artan $[\text{FeCl}_3]/[\text{monomer}]$ oranının artmasının polimerde çapraz bağlanmayı artırdığını ve dolayısı ile organik çözücülerde çözünmez hale geldiğini kanıtlamıştır [154]. $[\text{FeCl}_3]/[\text{monomer}]$ oranının 5'e eşit veya daha fazla olması durumunda tamamen çözünmez polimer oluşacaktır.

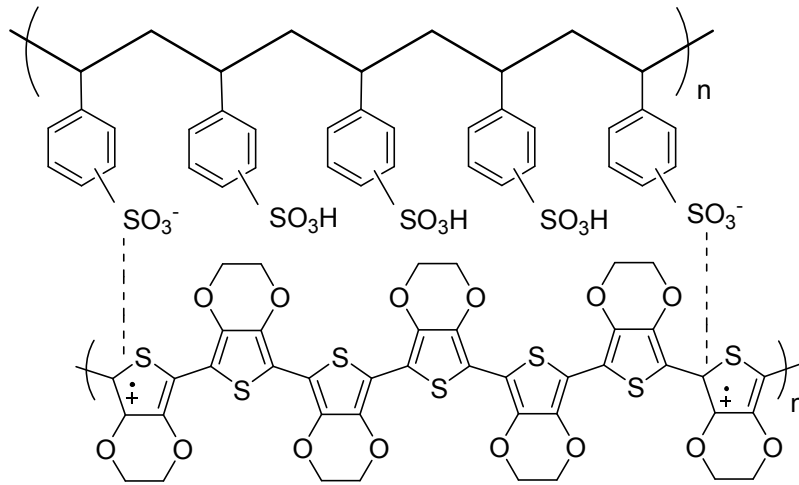
İkinci bir EDOT polimerizasyon yöntemi Leeuw tarafından bildirilmiştir [200], [201], [202]. Yüksek sıcaklıklarda $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OTs})_3$ ve imidazol kombinasyonunun bazik özelliğinden yararlanılarak siyah, suda çözünmeyen ve erimeyen PEDOT filmi elde edilmiştir. PEDOT'un su ve n-bütanolle durulandıktan sonra elde edilen filmin 550/cm değerinde bir iletkenlik sergilediği gözlenmiştir (Şekil 3.15) [203], [204].



Şekil 3. 15 EDOT'un Leeuw tarafından geliştirilen kimyasal polimerizasyonu

Üçüncü ve pratik olarak en kullanışlısı EDOT polimerizasyonu ise Bayer AG tarafından geliştirilen BAYTRON P sentezidir [144], [205], [206]. Bu yöntemde EDOT'un PSS gibi sulu polielektrolitte çözünerek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile yükseltgenmesine dayanır. Bu reaksiyonun oda sıcaklığında tamamlanması sonucunda kapalı mavi PEDOT/PSS dispersiyonu elde edilir. Bu ürün ticari olarak BAYTRON B ismiyle piyasada mevcuttur (Şekil 3.16). BAYTRON P sentezinin ilginç yönü kuruduktan sonra arta kalan PEDOT/PSS filminin

yüksek iletken, geçirgen, mekanik dayanıklı olması ve herhangi bir çözücünde çözünmemesidir.



Şekil 3. 16 PEDOT/PSS Karışımı (BAYTRON P)

BAYTRON P ilk olarak fotoğraf endüstrisinde antistatik uygulamalar için geliştirilmiştir. Günümüzde ise birçok uygulamada çok amaçlı iletken polimer karışımı olarak kendisinde yararlanılmaktadır. Ayrıca ışık yayan diyot uygulamaları gibi farklı elektronik kademelerde de kullanılabilmektedir.

Çözünebilir durumda olan alkillenmiş PEDOT türevlerinin standart yöntemlerle karakterizasyonu yapılabilirken, çözünür özellikte olmayan PEDOT/PSS ve PEDOT türevlerinin karakterizasyonu neredeyse imkansızdır. Elektronik ve titreşim spektroskopisi çalışmalarına dayanılarak her iki bileşiğinde elektron karakteri yüksek yapısı sayesinde kolayca yükseltgenebildiği ve konjuge olduğu bilinmektedir. Fakat molekül ağırlığı, polidispersite ve uç grupları gibi detaylı yapısal özellikleri hala tam olarak bilinmemektedir.

PEDOT'un yapısal karakterizasyonuna önemli bir katkıda Inganas ve çalışma arkadaşlarından gelmiştir [207]. Inganas ve ekibi bilinen ilk yapısal modeli tosilat ile modifiye edilmiş PEDOT için ileri sürmüştür. Leeuw'un kimyasal yöntemini yüzey sınırlı bir polimerizasyon ile devam ettirerek [200], [201], [202], ince PEDOT filmleri hazırlamış ve daha sonra sinkotron ışınları kullanarak X-Ray kırınımı ile bu filmleri analiz etmişlerdir. Bu çalışmalardan malzemenin oldukça anizotropik ve sınırlı kristalin yapısında olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yine aynı grup PEDOT'un elektronik

yapısını X-Ray ve ultraviyole fotoelektron spektroskopisinin yanı sıra [208], spektroskopik elipsometri ile de çalışmıştır [203], [204]. Sonuçlara göre bu yöntemle hazırlanan PEDOT'un anizotropik metal yapısında olduğu söylenebilir.

3.4.1.3.2 EDOT Bazlı Monomerlerin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Elektron zengini EDOT monomerlerinin elektrokimyasal yükseltgenme özelliğinden yararlanan bir diğer polimerizasyon yöntemi elektrokimyasal polimerizasyondur. Bu metod küçük miktarda monomeri kısa sürede gerçekleşmesi ve hem elektron destekli hem de serbest film haline dönüştürebilir.

Sadece EDOT'un varlığında elektrokimyasal polimerizasyon yapıldığında anotta oldukça şeffaf gökyüzü mavisi attırılmış PEDOT filmi elde edilir [198], [209]. Polielektrotların da dahil olduğu birçok elektrolitin EDOT türevlerinin polimerizasyonu ile yarışma halinde olduğu Wernet ve ekibi tarafından kanıtlanmıştır [156], [209], [210], [211], [212]. Benzer şekilde sübstitüe EDOT farklı monomerlerin kombinasyonu ile de elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilir [150], [151], [152], [153], [154], [156].

Elektrokimyasal polimerizasyonun biraz modifiye edilmiş hali olan elektrokimyasal desilasyon yöntemi uygulanırken α , ω -desillenmiş EDOT bazlı monomerlerden yararlanır [174]. Trimetilsili (TMS) gruplarının kaybedilmesine dayalı bu yöntem ana monomerlerin polimerleştğinde elde edilen tekrarlanan ünitelerin aynı şekilde sübstitüe polimerlerde tekrarlanmasını sağlar. Bis-TMS türevli monomerlerin kullanılmasının iki avantajı vardır. Birincisi, bu yöntemle elde edilen filmler elektrot yüzeyinde daha kuvvetli bir şekilde yükseltgenerek oluşurlar ve bu durumda bu filmlerin daha yüksek iletkenlik özelliklerine sahip olmasını sağlar. Ayrıca daha kompleks ve çok halkalı monomerler hazırlanabilir ve TMS türevlendirmesi bu filmlerin çözünürlüğünü yüksek oranda arttırdığı için kolayca karakterize edilmesini sağlarlar.

3.4.1.3.3 Dihalojenlenmiş EDOT Türevlerinin Geçiş Metali-Argeçiş Eşleşmesi

Birçok tiyofen bazlı polimer yıllarca aktif organometalik türevlerin geçiş metali katalizli eşleşmesi sonucu elde edilmiştir [213]. Yakın zaman önce Yamamoto bu yöntemi nötral PEDOT elde etmek için kullanmıştır [214]. Bu yöntem düşük molekül ağırlıklı

malzemelerin sentezini sağlasa da, çözünebilir yan grubu olan monomerlere uygulandığında ilginç sonuçlar verir.

3.4.1.4 Kopolimer Bazlı 3,4-Etilendioksitiyofen

Kopolimer bazlı EDOT türevleri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenebilir. Bis-EDOT-arilen türevlerinin çoğu elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir [179], [180], [181], [182]. Kimyasal olarak polimerleşmiş kopolimerlerle ilgili olarak, FeCl_3 tipinden metal aracılı çapraz eşleşmeye kadar sıralanan birçok farklı yöntem vardır [194], [215]. Hibrit tipli EDOT bazlı polimerlerin hazırlanması konusunda Elsenbaumer ve ekibi birçok çalışma yapmış ve poli(EDOT-vinilen)'lerin sentezinin yapılmasına öncü olmuşlardır [216], [217]. Bu vinilen polimerleri halkalar arası sterik etkileşimlerin daha rahatlamış durumda olmasından dolayı PEDOT'un kendisine göre daha düşük band aralığı özelliğine sahiptirler. Şu ana kadar EDOT ünitelerin A-B kopolimeri bazlı yapma konusunda çok az çalışma olduğundan dolayı gelecekte bu konuda birçok çalışma olacağı tahmin edilmektedir.

3.4.2 PEDOT Türevlerinin Özellikleri

Şu ana kadar sentezlenen PEDOT türevli polimerler incelendiğinde en ilgi çekici özelliklerinden biri sentetik olarak esnek yapıda oluşudur. Yüksek oranda elektron zengini yapısı sahip olduğu birçok optik, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikte kilit rol almaktadır. PEDOT türevlerinin iletken formu görünür ışığı yüksek derecede iletebilen ve çevresel faktörlere karşı kararlı yapıdadır ki bu da endüstriyel uygulamalar için hayati önem arz etmektedir. EDOT monomerleri hızlı ve verimli bir şekilde PEDOT filmlerine polimerleşir. Elde edilen bu filmler elektrot malzemesi özelliği taşır ve düşük yükseltgenme potansiyeli, uzun dönem elektrokimyasal iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. PEDOT türevleri çeşitli band aralığı özelliğine sahiptir. Bu yüzden spektrumun her rengine sahip olabilen filmler vermektedir.

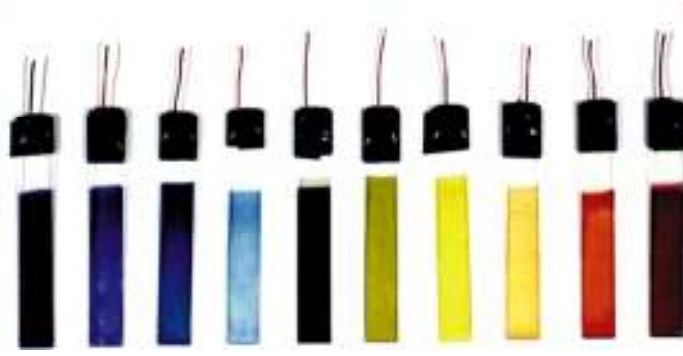
3.4.2.1 Nötral PEDOT ve Türevleri

PEDOT, π - π^* absorpsiyonlarına bağlı olarak 1,6-1,7 eV ve $\lambda_{\text{max}}=610$ nm elektronik band aralığına sahip ve koyu mavi renktedir [109]. Düşük yükseltgenme potansiyeli

dolayısıyla PEDOT filmlerinin ince filmleri çok dikkatli şekilde muhafaza edilmelidir aksi takdirde hava ortamında hızlıca oksitlenir. Oksidatif polimerizasyon ile hazırlanan alkil türevlerinin çözeltileri (9, 10), moleküler ve makromoleküler karakterizasyon için yeterince kararludur [152], [153], [154]. Molekül film formundan konformasyon olarak daha kararsız olduğundan dolayı bu çözeltilerin absorpsiyonlarının başlangıcı 1,8 eV değerinde ve maksimum absorpsiyonu ise 575 nm (2,15 eV) değerindedir. Çözünebilir PEDOT türevleri, kalıba dökme veya spreyleme metotları ile çözelti haline getirebilir. Bu doğal PEDOT türevlerinin havadaki kararsızlığından dolayı azot ortamında işlenmeleri gerekir. Son olarak, organik çözücülerde çözünebilen iletken PEDOT malzemelerin geliştirilmesinin ileride büyük yararlar sağlayacağı söylenebilir.

3.4.2.2 PEDOT ve Türevlerinde Band Aralığı Kontrolü

EDOT'un sentetik esnekliği onu BAYTRON M ile özdeşleştirmiş ve çeşitli band aralığına sahip konjuge polimerlerde kullanılan eşsiz bir bileşen haline gelmiştir. Genel olarak, konjuge zincirin elektronik band aralığı sterik etkileşimler yoluyla gerçekleşen π örtüşmelerin derecesi ve π sisteminin elektronik karakterinin elektron alıcı veya verici sübstitüentler eklenerek değiştirilmesi yoluyla kontrol edilebilir. Daha sonraki kısımda ise kontrol işlemi HOMO ve LUMO seviyelerini ayarlanan uygun sübstitüentler veya tekrarlanan üniteler kullanılarak gerçekleşir. EDOT bazlı polimerlerin çoğu PEDOT ailesinde daha yüksek enerji boşlukları ile hazırlanmıştır. Bunlar band aralığı 1,4-2,5 eV arasında değişen bis EDOT arilenler (26) gibi oksidatif olarak polimerleşebilen polimerler kullanılarak hazırlanır. Doğal polimerlerin rengi mavi, mor, kırmızı, turuncu, yeşil ve sarı renkler arasında değişir. Şekil 3.17'de PEDOT türevlerinin muhtemel renkleri sıralanmıştır.



Şekil 3. 17 Çeşitli band aralığına sahip değişik renkteki EDOT bazlı kopolimerlerin fotoğrafı

Band aralığı kontrolünü kanıtlamak için vinilen, alkoksifenilen, bifenil, dialkilflorene, ve karbazol halkasını içeren çalışmalar yapılmış ve bu metodun çok yönlülüğü ispatlanmıştır.

Ek olarak; EDOT kompleks monomerlerde PEDOT ailesinden küçük band aralığına sahip polimer elde etmek amacıyla bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Örneğin, siyano vinilen kabul edici ünitesine sahip monomer **33**, iki EDOT ünite arasında konjuge halka olarak polimerleşmiş ve PBEDT-CNV bis köprülü bileşiği oluşmuş ve oluşan bu bileşik için E_g değeri yaklaşık 1,1-1,2 eV değerleri arasındadır. Daha ileri bir çalışma bis EDOT-piridin polimerlerinin n- ve p- tipi modifiye edilebilmesine bu da çok renkli (3 renk) elektrokromizme imkan tanır [218]. Özellikle düşük band aralığına bağlı polimerler elektron zengini EDOT ünitelerinin ve tiyopirazin ünitelerinin kombine edilmesiyle hazırlanabilir. Bu düşük band aralığına bağlı polimerler ayrıca n-tipi modifiye de edilebilirler [190], [191].

3.4.2.3 PEDOT ve Türevlerinin İletkenlik Özellikleri

Çözeltide Bayer oksidasyon polimerizasyonu, yüzey sınırlı kimyasal polimerizasyon, eş zamanlı elektropolimerizasyon/biriktirme yöntemleri kullanılarak daha kararlı ve özellikleri attırılmış iletken formda PEDOT hazırlanabilir. PEDOT/PSS'in sulu çözeltisinden oluşan filmler 1 ve 10 S/cm aralığında değişen iletkenlik ve mekanik bütünlük özelliğine sahiptirler. Bu filmler oldukça kararlı ve iletkenlik özelliği değişmeden 100 °C'de yaklaşık 1000 saate kadar ısıtılabilirler [108], [146], [147], [148], [149]. PEDOT/PSS'in görünür bölgedeki ışığı yüksek oranda geçirebilme özelliği, onun fotoğrafik film kaplamalarında antistatik malzeme olarak kullanılmasına imkan tanır.

Elektroaktif polimerlerin özelliklerini arttırmada kullanılan bir diğer metod polimer harmanlama işlemidir. Örneğin poli(anilin kamfor sülfirik asit), poli(metilmetakrilat) ve naylon ile harmanlandığında oldukça düşük yükleme değerlerinde yüksek iletkenlik özelliği sergiler [219]. Bu yüksek iletkenlik iletken polimerin büyüyen ağ yapısına katkıda bulunur. Bu durum ayrıca PEDOT/PSS'in polar host polimerlerle olan blend sistemlerine de uygulanabilir [220]. Bu duruma örnek olarak, blentin çift değerlikli bir metalle muamelesi düşük yükleme değerinde iyonik çapraz bağlı ve artırılmış elektrik özelliklere sahip iletken polimer elde etmeyi sağlar. Ayrıca PEDOT/PSS ve polietilendioksitin kristalizasyon-indirgenmiş faz ayırımı sonucu oluşan blend, amorf host polimerler kullanılarak hazırlanan blendlerden daha yüksek iletkenliğe sahiptir. İletken polimer blendleri optik ve elektronik özelliklerin kontrol edilmesi gereken uygulamalarda oldukça faydalıdır [221]. Bu duruma örnek olarak bu blendlerin elektro-optik cihazların yapılarında kaplama olarak kullanılması gösterilebilir. PEDOT/PSS'in poli(vinilalkol) ile karışımı, düzlemsel olmayan optik tabakasında yüksek etkili destekleme alanı yaratmak üzere kullanılabilirler [222].

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak, polimerizasyon koşullarının (konsantrasyon, sıcaklık, elektrot malzemeleri gibi) dikkatli bir şekilde kontrolü, çeşitli katkı anyonları kullanılarak serbest PEDOT filmlerinin hazırlanmasını sağlar [223], [224]. Bu filmlerin iletkenlik özelliğinin arttırıcı anyonun doğasından kaynaklandığı ve oda sıcaklığında 10^0 - 10^2 S/cm'dir. PF₆⁻'ün arttırıcının karşıt iyonu olarak kullanılması oda sıcaklığında yüksek iletkenliğe sahiptir. Malzemenin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olması, malzemenin metal yalıtkan geçiş halindeyken özelliklerinin metale yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

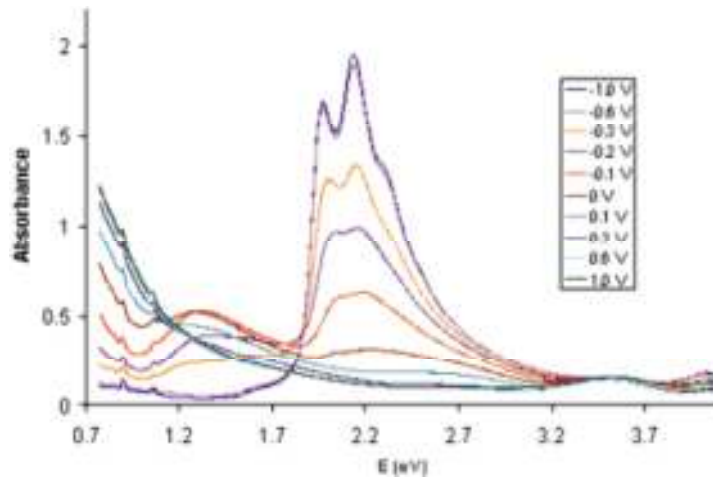
PEDOT filmleri polimerik elektrot kullanılarak elektropolimerizasyon veya kimyasal polimerizasyon yoluyla elde edilebilir [210], [211], [212]. Aslında 20 metreye kadar uzunlukta olan filmler dönen paslanmaz çelik anotlar kullanılarak hazırlanabilir. Sülfatlanmış poli(β -hidroksieter) ile özelliği artırılmış PEDOT filmleri muhteşem mekanik özellikler sergiler ve elektrolit arttırıcısı sayesinde 150-180 S/cm aralığında iletkenlik gösterir. Bis-triflorometil fonksiyonlu sülfatlanmış poli(β -hidroksieter) kullanılarak 400 S/cm iletkenliğe çıkılabildiği bildirilmiştir. Daha esnek polimerik arttırıcılar kullanıldığında ise polimerde yaklaşık % 80-110 arasında uzama gözlenmiştir.

ileride polimer/iyon etkileşimleri, polimer yapısının molekül ağırlığı gibi sentetik durumlarının etkileri daha ayrıntılı olarak anlaşıldığında daha yüksek özellikli PEDOT filmleri üretilebilecektir.

3.4.2.4 PEDOT ve Türevlerinin Elektrokimyası

Düşük oksidasyon potansiyeli ve düşük bant aralığı PEDOT'a eşi benzeri olmayan bazı elektrokimyasal ve spektroskopik özellikler katar. Bant aralığı görünür bölge ve IR bölge arasında yer aldığı için PEDOT kuvvetli bir katodik renk verici, özelliği arttırılmış ve iletken halde iken mavi renkteki indirgenmiş halinden ışığı daha fazla geçirgen özelliktedir [198]. Polimer, özelliği arttırılmış ve arttırılmamış hallerde devrilenirken Ag/Ag^{+} ye karşı $E_{1/2}$ değeri 0,0 V gibi yayvan siklik voltammetrik cevap verir. Bu durum ayrıca raman spektroskopisi ile de karakterize edilebilir [225]. Deneyler boyunca elde edilen ilginç bir gözlem ise PEDOT'un iletken elektrot desteği kullanılmadan elektrokimyasal iletkenliğe ulaşabilmesidir. Yalıtkan polyester yapraklarda filmler hazırlandığında bu filmlerin yalıtkan halden iletken hale verimli bir şekilde geçebildiği gözlenmiştir [226].

PEDOT malzemesinin spektrokimyasal özellikleri incelendiğinde kuvvetli yakın IR ve orta-IR bölgesinde absorpsiyon verir [227], [228]. Bunun sebebi molekülün iletken özellik kazandıkça görünür bölgeye doğru kaymasıdır. Bu kayma alkil sübstitüentli PEDOT ve PProDT türevlerinde bastırılmış durumdadır. Bu durum, iletken polimer formunun geçirgenlik özelliğinin ve filmlerdeki elektrokromik zıtlığının artmasını sağlar (Şekil 3.18) [152], [153], [161], [198].



Şekil 3. 18 PProDT-Me₂'nin spektroeletrokimyası

PEDOT ve diğ er EDOT bazlı monomerli polimerlerin katı hal elektrokimyasal hücrelerde kullanılması sonucu bu elektrokromik cihazlarda d      makas değiştirme voltajlarına inebilinildiği gözlemlenmiştir (1,5 V) [229]. Bir  ift yönlü polimer yapısı kullanılarak farklı renkler elde edilebilir ve önemli derecede elektrokromik kontrasta sahip cihazlar saniyeden kısa sürede makas değiştirme hızına sahip olurlar [180]. Bu cihazlar kendi sigorta sistemine sahip olduklarından yaşanabilecek patlamaların önüne geçilebilir ve EDOT polimerinin üstün redoks özellikleri sayesinde çeşitli koyu mavi renkli anahtarlar elde edilebilir.

Günümüzde PEDOT ailesi çeşitli uygulamalarda elektrot malzemesi olarak kullanılabildiği için büyük ilgi görmektedir. En sık görülen uygulamaları optik  effaf ITO ve ışık yayıcı arasında iletken tampon veya organik ve polimer LED’lerde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmasıdır [208], [230]. PEDOT, fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot ve redoks çifti arasında yük transfer oranlarını artırmak için kullanılır [231]. Fosfat tamponlarında yapılan PEDOT elektrokimyasının çalışmalarında, PEDOT’un polipirollere göre oldukça yüksek kararlılıkta olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu polimerlerden biyosensör olarak da yararlanılabilmektedir [210].

3.4.3 PEDOT Türevlerinin Günümüz ve Gelecekteki Uygulamaları

PEDOT birçok yararlı ve ilgi çekici özelliği sayesinde kendine çok geniş kullanım alanlarında yer bulmuştur [144], [146], [149]. PEDOT elektroaktif malzemelerdir bu yüzden özellikleri konjuge yapının yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine bağlıdır.  zelliği artırılmamı  halde PEDOT uygun band aralığına sahip organik yarı iletkenlerdir ve elektriği ışığa veya ışığı elektriğe d n  t rebilirler. Bu  zellikler PEDOT güneş hücrelerinde ve OLED’lerin enjeksiyon tabakasında kullanılmak için ideal yapar.

iletken polimerler arasında polipirol ve polianilin kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle kolayca sentezlenebilir fakat d      kararlılık bu polimerlerin uygulamalarda kullanılması için bir engeldir [104]. Diğer bir yandan politiyofen oldukça kararlı bir iletken polimerdir fakat elektrokimyasal olarak sentezi tiyofenin yüksek oksidasyon potansiyelinden (+1,60 V vs SCE) dolayı oldukça zordur [232]. Bu problemin üstesinden yeni monomer EDOT un ke fedilmesiyle gelinmiştir. PEDOT un dikkat çekici özelliklerinden dolayı, PEDOT elektrokimyasal cihazlarda,

antistatik kaplanmalarda [233], yakalanan enzimlere matris [234] katı hal kapasitörü, elektrolüminesans cihazlar ve devrelerin alt tabakalarında [142] kullanılabilir. Ayrıca iletken polimerler yüksek çözünürlüklü mürekkep yazıcıların elektrik devrelerinde kullanılmak üzere düşük maliyetlerde üretilebilirler [235]. PEDOT yük dağıtıcı kaplama olarak kullanılmaktadır [236]. Ayrıca yükseltgenmiş halde oldukça iletken ve şeffaf indirgenmiş halde de mavi renkte olmasından dolayı elektrokromikler alanında PEDOT'tan yararlanılmaktadır [198]. EDOT kullanmanın sentetik avantajlarından birisi çok halkalı yapılarının oldukça kolay hazırlanabilmesi ve yüksek konjugasyonlu yapıların elde edilebilmesidir [177]. Daha önce PEDOT'tan çift polimer bazlı elektrokromik bazlı cihazlarda kullanıldığı ve yüksek zıtlık oranlarına sahip olduğu ve oldukça kararlı olduklarına değinilmiştir [237]. Bu cihazların iletkenlik oranları geleneksel elektrokromiklere nazaran daha fazla olsa da, bu gelişmiş özellikler malzemenin redoks basamaklarına uzun süreli kararlılığı ve elektroaktif filmin yüzeyinin elektrotta uzun süreli tutunmasına bağlıdır.

iletken polimerle ayrıca sulu çözeltilerde sentezlenebilirler [111]. Susuz çözeltilerin kullanımından kaçınarak konjuge polimerler biyoyumlu hale getirilebilirler ve dolayısıyla elektrokimyasal sensörler, biyosensörler ve medikal teşhis laboratuvarlarında kullanmak üzere ucuz maliyetlerle üretilebilirler. Kimyasal sensörler örneklerde yer alan belli iyonlar ve bileşiklerin varlığı hakkında gerçek zamanlı ve online bilgi sağlayan analitik cihazların hacimlerini küçültür. Kimyasal sensörlerde iyon tanıma işleminden sonra dönüştürücü tarafından kimyasal sinyal elektrik sinyale dönüştürülür. Konjuge polimerler katı hal potansiyometrik iyon sensörlerinin üretiminde kullanılmak için adeta bir biçilmiş kaftandır. Kimyasal elektrokimyasal polimerizasyon boyunca çeşitli tipte özellik artırıcı karşıt iyonların ortama katılmasıyla iletken polimerlerin özellikleri istenen şekilde ayarlanabilir. Bu yöntem izlenerek geliştirilen uygulamalardan birisi kiral elektrotların üretimidir. Kiral özellik arttırıcıların elektrotta biriken PEDOT'larla reaksiyonu sonucu kiral PEDOT oluşur ve kiral PEDOT'lar kiral seçiciler olarak kullanılabilirler [113].

3.4.3.1 Plastiklerin PEDOT/PSS Kullanarak Antistatik Uygulaması

Plastik malzemeler sürtünmenin sonucunda statik yüklenmeye uygun malzemelerdir. Bir sentetik halı üzerinde yürümek binlerce voltluk yükün insan üzerine geçmesine neden olur, ancak bu yük kapı kolu gibi bir cisimle temas edildiğinde uzaklaşır. Aynı yük oluşumu durumuna, eğer antistatik muamele uygulanmazsa fotoğraf filmlerinin işlenmesi ve üretilmesi esnasında uygulanan, bobine sarma işleminde de rastlanır. Bir flaş ışığı oluşması ile fotoğraf filminin yükü fotoğraf makinesinde kullanılmadan önce boşalır ve bu durumda da film kullanılamaz hale gelir. Statik yüklenme olayından kaçınılması gereken diğer bir alan ise üretilen elektronik eşyaların paketlenmesi işlemidir. Statik yüklenmenin gerçekleşmesi durumunda elektronik eşyalarda bulunan transistörler ve entegre devreler 100 V'un üzerinde geri dönüşümsüz olarak zarar görebilir.

Pratikte gerçekleşen bu kötü etkileri engellemek için, fotoğraf filmleri ve paketleme malzemelerine antistatik işlem uygulanarak plastiğin iletkenliği artırılmalı böylece plastik üzerindeki fazla yükten kurtulabilmelidir. Çoğu durumda 10^9 ohm değerinin altında yüzey direnci plastik için antistatikliğin bir göstergesidir.

Genelde 10^{11} ohm değerinden küçük yüzey dirençleri film substratının antistatik ajanlar kullanılarak kaplanması ile elde edilir. Bu kaplamaların yüzey direnci yüksek oranda atmosferdeki havanın nemine bağlıdır. Havanın neminden etkilenmeyecek polimer geliştirebilmek için antistatik ajanlar yardımıyla iletken polimerler sentezlenmekte ve en büyük amaç bir gün şeffaf ve 10^8 ohm değerinden küçük dirence sahip kaplama elde edebilmektir. Sonraki amaç ise çevre dostu yüksek ve güzel teknik özelliklere sahip malzemeler elde etmektir.

Daha önce de belirtildiği gibi EDOT un PSS varlığında kimyasal polimerizasyonu sonucu sulu işlemlere uygun olan PEDOT çözeltisi elde edilir [206], [238]. 20 mg PEDOT/PSS/m² polietilen teraftalat filmde biriktiğinde, 10^6 ohm değerinden küçük yüzey direnci ve optik yoğunluğu 0,01'den küçük malzeme elde edilir. Elde edilen PEDOT/PSS atmosferik neme karşı daha dayanıklı ve hidroliz, ışık ve sıcaklığa karşı diğer polimerlerden daha karardır. Bu özellikler fotoğrafik filmler için antistatik tabaka oluşturmaya yeterlidir ve bunun sonucunda PEDOT/PSS her yıl BAYER firması

tarafından tonlar mertebesinde üretilmektedir. Her yıl 100 milyon metre kareden fazla fotoğrafik film bu şekilde kaplanmaktadır.

Ayrıca fotoğrafik filmlerin dışında diğer plastiklerin ve camların kaplanması da PEDOT/PSS'den yararlanılmaktadır [239]. Uygun bağlayıcıların eklenmesi, uygun substratın kullanılması ile geçirgen, gri renkli ve yüzey direnci $200-10^7$ ohm arasında değişen ve birçok olası uygulamada yararı olabilecek kaplama elde etmek mümkündür.

3.4.3.2 Katı Elektrolit Kapasitörlerinde PEDOT'un Elektrot Olarak Kullanılması

PEDOT türevlerinin diğer bir uygulandığı alan katı hal kapasitörleridir. PEDOT bu kapasitörlerde elektrot görevi görür [240].

Bu kapasitörleri hazırlamak için, alüminyum veya tantalumun yüzeyi kazınarak pürüzlü hale getirilir veya metal tozu ile katılaştırılır. Bu şekilde elektrotun yüzey alanı ve kapasitesi artırılır. Dielektrik görevinde olan metal oksit filmi anodizasyon yolu ile elektrotta uygulanır. Son olarak zıt elektrot kapasitörü tamamlamak üzere uygulanır. Geleneksel kapasitörlerin hazırlanışında son basamak mangan nitrat çözeltisinin emdirilmesi ve sonrasında bu maddenin iletken mangan dioksit piroliz edilmesidir [241]. Son basamakta uygulanan mangan dioksit iletkenliğinin düşük olmasından dolayı bilim adamları yüksek iletkenlik değerine sahip ve uygulaması kolay olan organik malzemeler mangan dioksit yerini kullanmaya çalışmışlardır. Bu amaçla Bayer AG, PEDOT ve basit emdirme basamağı kullanarak yeni bir yöntem geliştirmiş ve bu yöntemdeki emdirme basamağı pirolizin ve elektrokimyanın yerini almıştır [242]. Bu yöntemde EDOT çözeltisi ve yükseltgeme ajanının bir çözeltisi tantalum oksit folyo kaplı tantalum üzerine kaplanır. Çözücünün uçmasıyla birlikte EDOT polimerleşir ve doğrudan iletken PEDOT'un zıt elektrotunu oluşturur. Bu kapasitörlerin elektriksel kapasite özellikleri sıvı elektrolit kapasitörlerinkine benzemekte fakat yüksek frekanstaki özellikleri bakımında sıvı elektrolit kapasitörlerden daha iyidir [241].

3.4.3.3 PEDOT Türevlerinin Diğer Uygulamaları

Yukarıda bahsedilen uygulamaların dışında PEDOT türevleri günümüzde mevcuttur ve gelecekte farklı uygulamaları da olacaktır. Elektrik devrelerinin kaplanması [243], toz

oluşumunu engellemek için üretilen katot ışık tüplerinin antistatik kaplanması [244], plastiklerin elektostatik spreyle kaplanması [202], organik elektrolümünanesans cihazlardaki ITO substratlarının enjeksiyon tabakası olarak [208], [230] yeniden doldurulabilen piller [245], sensörler [185], [186], katot radyasyon tüpleri [246], elektrokromik pencereler [180], [229], [238], korozyon koruma [247], 4π beta radyoaktif kaynaklarda membran [248] olarak kullanılır ve fotovoltaiik cihazlarda görev alırlar [249]. PEDOT laboratuvarında bir merak sonucu denenen ve birçok teknolojik uygulamada görev alır hale gelen birkaç organik iletken polimerden biri haline gelmiştir.

Sonuç olarak; geçtiğimiz 10 yıldaki araştırma ve geliştirme çabaları, iletken polimerler alanında PEDOT'u hızlı bir şekilde ön plana çıkarmıştır. PEDOT'un özellikleri olan mükemmel kararlılık, yüksek iletkenlik, görünür ışığı yüksek geçirgenlik ve PSS katkılı formundaki sulu işlenebilirlik onu endüstriyel olarak yararlı bir malzeme yapmıştır. Sonuç olarak PEDOT ve PEDOT/PSS; fotoğraf filmlerinde antistatik malzeme, kapasitörlerde elektrot malzemesi ve kaplamada iletken tabaka uygulamaları bulunmuştur. EDOT'un sentetik kimyası ve türevleri yüksek düzeyde yapısal esneklik sağlar. Diğer uygulamalarının özellikle gelecekte geliştirileceği öngörülüyor. Göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktör de PEDOT'un maliyeti ve ticari olarak yararlı bir malzeme olmasıdır. EDOT'a göre pirolün ve anilinin düşük fiyatı nedeniyle, polipirol ve polianilin dökümü ya da kaplaması daha düşük fiyata üretilebilir. Bunlar olurken daha fazla uygulamalar PEDOT ve benzerlerinin, dünyanın en çok uygulanan iletken polimer olduğunu ortaya çıkaracaktır.

4.1 Fotokimyaya Giriş

Görünür ışınların karışımına ışık denilmektedir. Dalga boyu ışığa yakın olan morötesi ışınlardan bir kısmı ile dalga boyu 200–1000 nm arasında yer alan ışığın sebep olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına fotokimya (ışık kimyası), daha yüksek enerjili ışınların sebep olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına ise radyasyon kimyası (ışın kimyası) denilmektedir. Fotokimya ile radyasyon kimyasını kesin sınırlarla ayırmak mümkün değildir. Fotokimyada, daha çok uyarılmış moleküller, radyasyon kimyasında ise daha çok iyonlar etkin olup, radikaller her iki durumda da etkin olabilmektedir [250].

Işımayı oluşturduğu ve ışık hızı ile hareket ettiği varsayılan parçacıklara foton denir. Fotonlar kuantlaşmış enerji taşıyan parçacıklardır. Her fotonun enerjisi $E = h\nu$ bağıntısıyla gösterilir. Bu bağıntı Einstein-Planck bağıntısı olarak bilinir.

Işınlar, elektromagnetik dalgalar ve partikül demetleri olarak iki gruba ayrılır. Elektromagnetik dalgalar; kızılötesi, görünür, morötesi, X ve γ ışınlarıdır. Partikül demetleri ise; α ışınları, β ışınları ve katot ışınlarının yanı sıra, siklatron adı verilen protonlar, döteryumlar ve benzeri parçacıklardır.

Uyarılarak, en yüksek elektronik enerji düzeyine getirilen moleküllerin en düşük enerji düzeylerine dönmesi esnasında meydana gelen ışınların güçlendirilmesiyle Laser ışınları elde edilmektedir. Laser ışınları ile moleküller ve elektromagnetik dalgalar arasında enerji alışverişi en iyi şekilde sağlanmaktadır.

Işın absorpsiyonu sırasında absorblanan ışının enerjisine bağlı olarak moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerinin uyarılması yanında radikal oluşumu ve iyonlaşma gözlenmektedir. Bu durum yeni fiziksel ve kimyasal olaylara yol açmaktadır [251].

Fotokimya; kimya, biyokimya, tıp, biyofizik, malzeme bilimi gibi tüm bilim dalları için birleştirici bir çalışma konusu haline gelmiştir. Günlük yaşantımızda, fotokimyanın katkısıyla üretilmiş ürünler ile kuşatılmış durumdayız. Bunlara; bilgisayar çipleri, iletişim ağları, elektrik devreleri, nanoteknoloji, sürdürülebilir teknolojiler, kozmetik ürünleri örnek olarak verilebilir [252].

Fotopolimerizasyon reaksiyonları, sıvı monomerin katı polimere dönüşmesini ışık yoluyla sağlayan reaksiyonlardır. Isı yerine ışığın kullanımı; çözücü içermeyen formülasyonlar, oda sıcaklığında yüksek reaksiyon hızları ve verimleri, polimerizasyonun kontrolü gibi birçok alanda avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda fotopolimerizasyon alanındaki araştırmalar, reaksiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına ve böylece birçok endüstriyel alanda ve tıp alanında kullanılmasına yol açmıştır [253]. Mikrofabrikasyon, kaplamalar, yapıştırıcılar, dolgu malzemeleri, elektro-optik ve elektronik materyaller gibi bazı donanımların yüzey modifikasyonunda bu teknik kullanılmaktadır.

Fotobaşlatıcılar, fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerdir. Araştırmaların birçoğu, uyarılma ile α -bölünmesine uğrayan ve iki radikal üreten I. tip fotobaşlatıcılar üzerine yoğunlaşmıştır. II. tip fotobaşlatıcılarda ise triplet uyarılmış haller, hidrojen vericilerle reaksiyona girerek başlatıcı radikali oluşturur. Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar I. tiplerden daha yavaşırlar [254], [255].

4.2 Fotokimyanın Yasaları

1817 ve 1843 yıllarında yalnızca absorblanan ışığın fotokimyasal değişmeye yol açtığı Grotthus ve Draper tarafından belirlenmiştir. Fotokimyasal aktivasyon kuralı ve Grotthus-Draper yasası olarak bilinen bu durum fotokimyanın birinci yasası olarak kabul edilmiştir. Atom ya da moleküllerde absorblanan ışık çoğu hallerde geri salındığından dolayı, absorblanan ışığın her zaman bir kimyasal tepkimeye neden

olmadığı bilinmektedir. Kimyasal tepkime olmaksızın, yalnızca moleküllerinin enerji düzeylerinin değişmesi ile sonuçlanan bu türden ışık alışverişlerine fotofiziksel olay denir.

Her molekülün yalnızca bir ışık kuantumu alarak uyarıldığını, 1908–1912 yılları arasında, Stark ve Einstein göstermişlerdir. Stark-Einstein fotokimyasal eşdeğerlik kuralı olarak da bilinen bu durum fotokimyanın ikinci yasası olarak kabul edilmiştir. Bu yasaya göre, bir mol fotonun toplam enerjisi, bir mol molekülü uyarmaktadır.

Bir fotokimyasal tepkimenin birinci basamağı olan ya $A + h\nu \rightarrow A^*$ ya da $A + h\nu \rightarrow$ radikaller, şeklindeki birincil fotokimyasal olayın hızı, Stark- Einstein kuralına göre birim hacimde birim sürede absorplanan foton sayısı olarak tanımlanan ve λ şeklinde gösterilen ışık şiddetine eşittir [250].

4.3 Fotokimyasal Bir Tepkimenin Mekanizması

Klor ve hidrojen arasında Hidrojen Klorür vermek üzere gerçekleşen fotokimyasal tepkimenin olası mekanizması Çizelge 4.1’de verilmiştir. Başlama ve sonlanma basamakları çok az sayıda molekül ile yürüdüğünden dolayı, toplam tepkime bulunurken gözönüne alınmaz ve yalnızca zincir gelişimi basamakları toplanır. Birincil fotokimyasal olay adı verilen birinci basamakta, klor molekülü bir foton absorplayarak enerji düzeyini yükseltir. Zincir gelişiminin olduğu ikinci ve üçüncü basamaklardaki olaylara ikincil fotokimyasal olaylar denir. Absorblanan fotonun enerjisi, ortalama termal enerjiden çok büyük ($h\nu \gg k_B T$) olduğundan dolayı birincil fotokimyasal olay sıcaklıktan bağımsızdır. İkinci fotokimyasal olayların hızı ise sıcaklık yükseldikçe yükselmektedir. Tepkimeye giren maddelerin molariteleri yanında, absorplanan ışığın şiddeti de fotokimyasal tepkimenin hızını etkiler. Belli bir süre sonra çarpışacak klor ve hidrojen molekülü bulamayan az sayıdaki uyarılmış klor molekülleri, ya bir başka M molekülüne çarparak ya da kendiliğinden $h\nu$ kuantumunu salarak ortadan kalkmaktadır [250].

Çizelge 4. 1 Fotokimyasal bir tepkimenin olası mekanizması

$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}_2^*$	Başlama (Birincil fotokimyasal olay)
$\text{Cl}_2^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HCl}^*$	Zincir gelişimi
$\text{HCl}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}_2^*$	(ikincil fotokimyasal olaylar)
$\text{Cl}_2^* \rightarrow \text{Cl}_2 + h\nu$	Sonlanma
$\text{Cl}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$	(Radikallerin ortadan kalkması)
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	Toplam tepkime

4.4 Fotokimyasal Olaylar

Bir sistemde gerçekleşebilen fotokimyasal olaylar Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4. 2 Bazı fotokimyasal olaylar

Birincil ışık absorpsiyonu	İyonlaşma
$\text{S} + h\nu \rightarrow \text{S}^*$	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}^+ + \text{e}^-$ (etkiyle)
Fotofiziksel olaylar	$\text{A}^* + \text{B} - \text{C}' \rightarrow \text{A} - \text{B}^+ + \text{C} + \text{e}^-$ (ayrışmayla)
$\text{S}^* \rightarrow \text{S} + h\nu$ (floresans)	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{A}^* + \text{B} + \text{e}^-$ (çarpışmayla)
$\text{S}^* + \text{M} \rightarrow \text{S} + \text{M} + h\nu$ (çarpışma ışıması)	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{AB}^* + \text{e}^-$ (birleşmeyle)
$\text{S}^* + h\nu \rightarrow \text{S} + 2h\nu$ (güçlendirilmiş ışıma)	Fotokimyasal olaylar
$\text{S}^* \rightarrow \text{T}^*$ (sistemlerarası geçiş)	$\text{A} - \text{B}^* \rightarrow \text{A} + \text{B}$ (ayrışma)
$\text{T}^* \rightarrow \text{S} + h\nu$ (fosforesans)	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ (bağlanma)
$\text{S}^* \rightarrow \text{S}^{*1}$ (sistemiçi geçiş)	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{C}' + \text{D}$ (dönüşme)
$\text{S}^* + \text{S} \rightarrow \text{S} + \text{S}^*$ (singlet enerji geçişi)	$\text{A} \rightarrow \text{A}'$ (izomerleşme)
$\text{S}^* + \text{S}^* \rightarrow \text{S}^{**} + \text{S}$ (enerji birikimi)	$\text{A}^* + \text{C} - \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{C}^* + \text{D}$ (ayrışma ile uyarma)
$\text{T}^* + \text{S} \rightarrow \text{S} + \text{T}^*$ (triplet-singlet geçişi)	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ (fotosensitizasyon)
$\text{T}^* + h\nu \rightarrow \text{T}^{**}$ (triplet-triplet absorpsiyonu)	$\text{D}^* + \text{E} \rightarrow \text{ürünler}$

Işıma enerjisini doğrudan alamayıp, A* molekülünden aldığı enerji ile aktiveleşen bir B molekülünün tepkimeye girmesi olayına fotosensitizasyon denir.

A* molekülü, çarpışma esnasında bir B molekülüne enerji aktararak ilk temel elektronik haline dönerken, $A + B^* \rightarrow A + B$, B molekülünün de ötelenme, dönme ve titreşim enerjileri artmaktadır. Işın yayınlanmadığından dolayı, bu olaya ışımasız deaktivasyon denir.

Relaksasyon esnasında, A* molekülü ışımasız olarak $A^* \rightarrow A^{*1}$ şeklinde farklı bir elektronik hale uyarılır. Enerjinin korunumu ilkesine göre, her iki halin enerjileri toplamı eşit olacağından dolayı, genelde elektronik enerjisi artan A^{*1} molekülünün titreşim enerjisi azalmaktadır.

$A^* \rightarrow A^{*1}$ gibi, iki singlet veya triplet hal arasındaki ışımasız geçişlere iç geçiş denir. Eğer biri singlet ve diğeri triplet elektronik hal ise bu geçişlere sitemlerarası geçiş adı verilir [250].

4.5 Absorpsiyon ile Uyarılma

Absorpsiyon yönteminde bir molekül ışını absorpladığı zaman uyarılmış haldedir. Fotokimyasal ilginin olduğu dalgaboyu bölgesinde ki absorpsiyon, absorplayıcı molekülün elektronik uyarılmasına neden olur. Daha uzun dalga boylarındaki absorpsiyonlar genellikle, temel haldeki bir molekülün dönme ve titreşimsel uyarılmalarına neden olur [256].

4.6 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Farklı tipte ve özellikteki polimerler, ışık-indüklenmiş kimyasal proseslerle sentezlenebilirler, bu teknik fotopolimerizasyon olarak adlandırılır. Fotopolimerizasyon işleminde, polimerize olacak sistem tarafından ışık absorpsiyonu sonucunda bir zincir reaksiyonu başlar. Işık, yalnızca polimerizasyonu başlatma aracıdır.

Polimerleşecek formülasyona az miktarda "fotobaşlatıcı" eklenir. Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerdir. Araştırmaların birçoğu, uyarılma ile α -bölünmesine uğrayan ve iki radikal üreten I. tip fotobaşlatıcılar üzerine yoğunlaşmıştır. II. tip fotobaşlatıcılarda ise triplet uyarılmış haller, hidrojen vericilerle reaksiyona

girerek başlatıcı radikali oluşturur. Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar I. tiplerden daha yavaşlardır [254], [255]. Fotobaşlatıcılar, UV ve/veya görünür bölge aralığında ışık absorplama özelliğine sahip, termal olarak kararlı organik bileşiklerdir. Birçok yüksek verime sahip fotobaşlatıcı ticari olarak elde edilebilirler. UV-duyarlı sistemlerin kurulması kolaydır. Birçok alanda, fotobaşlatma, diğer başlatma sistemlerinin yerini almıştır. Serbest radikal veya iyonik fotopolimerizasyonların her ikisi de yalnızca belirli tipte monomer kullanılarak gerçekleştirilebilir. Birçok olefinik ve karilik monomerler serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilirken, epoksitler ve vinil eterler katyonik mekanizmayla polimerleştirilirler. Fotopolimerizasyon işlemi oda sıcaklığında, hatta düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Daha fazlası, çözücü içermeyen formülasyonlar kullanılabilir. Bu nedenle, kürleşebilen kaplamalar ve mürekkepler gibi birçok alanda kullanılır [257].

4.7 Floresans

Uyarılmış bir atom ya da molekülün, toplam elektronik spini değişmemek üzere temel haline dönerken, $A^* \rightarrow A + h\nu$ şeklinde yaptığı ışıma floresans denir [250]. Floresans adını bu olayın sıklıkla gözlemlendiği, kalsiyum floritten oluşan "florid" adlı mineralden almıştır.

Uyarıcı ışın yok olduktan sonra floresans genellikle çok hızlı bir şekilde durur ($\sim < 20$ ns). Floresans, en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) temel singlet hale (S_0) geçen ışımalı yayılım işlemidir. Floresans spektroskopisinin diğer tekniklere göre avantajı, iki ölçülebilir değer fonksiyonu olarak spektral şiddetin gözlemlenebilir olmasıdır. Bu değerler; uyarma dalga boyu (λ_u) ve yayılım (λ_y) dalga boyudur. Eğer λ_u sabit değer, ve λ_y taranıyorsa 'floresans yayılım spektrumu' elde edilir, eğer λ_y sabit değer, ve λ_u taranıyorsa 'floresans uyarma spektrumu' elde edilir. Birçok molekül için floresans yayılım spektrumunun şekli uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Uyarma spektrumunun şekli de yayılımın gözlemlendiği dalga boyundan bağımsızdır.

Bileşiklerin floresans özellikleri genellikle hem uyarma hem de yayılım spektrumunun incelenmesi ile elde edilir. Floresans bir veya daha fazla uyarma dalga boylarında incelenebilir veya uyarma eğrisi verilen floresans dalga boyunda belirlenir.

Floresans oluşumu her molekülde değil, ancak belli niteliklere sahip moleküllerde gözlenir. Floresans oluşturmada uyarıcı olarak çoğu kez 250 nm'den daha uzun dalga boylu ışınlar kullanılır. Daha kısa dalga boylu (daha yüksek enerjili) ışınlar kullanılırsa bunlar, uyarılmış türlerin ayrışmalarına ve ön ayrışmalarına (fotobozunmalarına) neden oldukları için floresans verimini düşürürler. Örneğin 200 nm dalga boylu bir ışın ~600 kJ/mol'lük bir enerjiye eşdeğerdir ve birçok molekülde bu enerjiyle kopabilen bağlar bulunur. Kısacası yüksek enerjili ışınların uyardığı moleküllerin $\sigma^* - \sigma$ geçişlerinden oluşacak floresansa pek rastlanmaz, onun yerine floresans daha düşük enerjili olan $\pi^* - \pi$ ve $\pi^* - n$ geçişlerinden oluşur. Buna göre floresan bileşiklerin birçoğunun yayımı, nispeten daha az enerji isteyen $n - \pi^*$ ve $\pi - \pi^*$ uyarılmaları sonucu oluşurlar.

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayınımları veya çarpışma ile deaktif olarak kaybedebilir. Çok atomlu bir organik molekülün floresans ışıması yayınlatabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan karbonil gruplarının floresans yayımı, $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan aromatik hidrokarbonlardan daha düşüktür. Aromatik halkalardaki elektronlarının yoğunluğu da yüksek floresans verimleri için önemli bir faktördür [258]. Yeterince düşük basınçlarda floresans yayınımları tüm atomlar için beklenebilir. Bununla beraber birçok moleküler parçacık, bimoleküler reaksiyon veya fiziksel deaktivasyonun oluşmadığı durumlarda floresans vermez.

4.8 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)

Kavramsal olarak Floresans Kuantum Verimi (Φ_F), yayılan fotonların absorplanan fotonlara oranı olarak tanımlanabilir. Kuantum veriminin 1 olması durumunda soğurulan ışığın tamamının emisyon şeklinde geri verildiği varsayılır. Kuantum verimi hesaplamada birçok yaklaşım vardır. Tüm yaklaşımlardaki ortak nokta kuantum verimi bilinen bir referans madde ile bilinmeyen maddenin spektral performansını karşılaştırmaktır. Kuantum verimleri referans ve analit açısından tek nokta için yapılan ölçümlerle hesaplanabileceği gibi referans ve analit için belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından da hesaplanabilir. Belirli

derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından hesaplama yapmak için aşğıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Basit olarak, birlikte yürüyen bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır. Fotokimyasal tepkimeler için kuantum verimi tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinir.

Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle birden küçüktür.

$$\Phi_F = \Phi_{F(std)} \frac{F \cdot A_{std} \cdot \eta^2}{F_{std} \cdot A \cdot \eta_{std}^2} \quad (4.1)$$

Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, çinko ftalosiyanın standart olarak alınır.

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

$\Phi_{F(std)}$: Standart bileşğin floresans kuantum verimi

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

F_{std} : Standart bileşğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

A : Numunenin absorbansı.

A_{std} : Standart bileşğin absorbansı.

η : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.

η_{std} : Standart bileşğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime, τ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri (lifetimes), floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile aşğıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (4.2)$$

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

τ_F : Floresans ömürleri (lifetime)

τ_0 : Numunenin doğal radiatif ömürleri(Natural radiative lifetime).

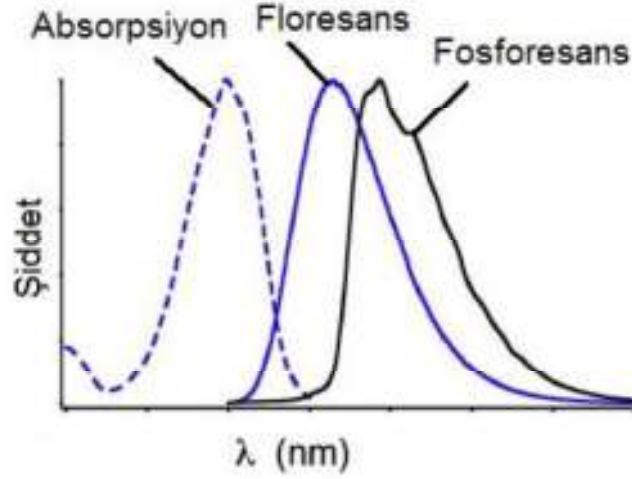
Floresans ömürleri ayrıca PhotoChemCAD programı kullanılarak da hesaplanabilir.

4.9 Fosforesans

Uyarılmış triplet halindeki A^* molekülü, moleküllerarası çarpışmalar sırasında fazla elektronik enerjisini ya ışıma ile kaybederek ya da titreşim enerjisine dönüştürerek temel elektronik haline döner. Toplam spinler arasındaki fark $\Delta S \neq 0$ olacak şekilde

$A^* \rightarrow A + h\nu$ ışımasına fosforesans denir [250]. Kısaca; fosforesans en düşük uyarılmış triplet halden (T_1) temel singlet hale (S_0) geçen ışımalı yayılım işlemidir. Floresanstan farklı olarak, fosforesans maddeler soğurdukları enerjiyi hızlıca geri vermezler. Kendiliğinden ışıma uzun zaman alabilir. Floresans ve fosforesans arasındaki bu fark, floresansda absorplanan ışının anında yeni bir ışına dönüştüğünü, fosforesansda ise enerjinin önce bir şekilde depolanıp sonra yavaş yavaş ışın halinde harcandığını gösterir [259]. Fosforesans olayı $\Delta S=0$ seçim kuralına uymadığından çok düşük olasılıkla ortaya çıkar. Çarpışmalar olmadığı zaman en düşük uyarılmış triplet halin yaşam süresi 10^{-3} ile 1s arasında değişmektedir. Fosfor bileşiklerinde rastlandığından dolayı bu tür ışımaya fosforesans adı verilmiştir.

Organik moleküllerdeki fosforesans yayımı bir triplet halden ‘yasaklanmış’ bandın yayınıdır. Bu tip geçişlerin uzun radyasyon ömründen dolayı, triplet halin deaktivasyonu radyasyonla etkin bir şekilde yarışır. Aromatik hidrokarbonların fosforesans ömrü $^3(\pi, \pi^*)$ karakterindedir ve 10-100 s arasındadır. Karbonil bileşikleri ise $^3(n, \pi^*)$ karakterinin en düşük triplet haline sahiptir ve fosforesans ömürleri 10^{-3} , 10^{-2} s arasındadır. Fosforesansta sistemler arası geçiş ile T^1 'den S^1 'e geçiş söz konusudur. T^1 halin enerjisi S^1 'den daha düşüktür ve uzun ömürlü yayılım (fosforesans) her zaman kısa ömürlü yayımdan (floresans) daha uzun dalga boyuna sahiptir [238].



Şekil 4. 1 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans

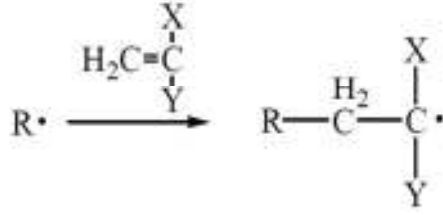
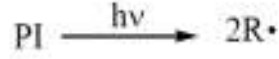
4.10 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretiler [410]. Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonun reaksiyonunun en önemli özelliği temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır:

- Başlama
- Çoğalma
- Sonlanma

4.10.1 Başlama

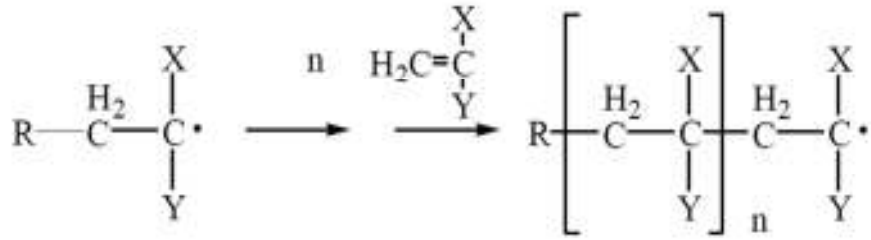
Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir [260]. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 4.2).



Şekil 4. 2 Başlama aşaması

4.10.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3 Çoğalma aşaması

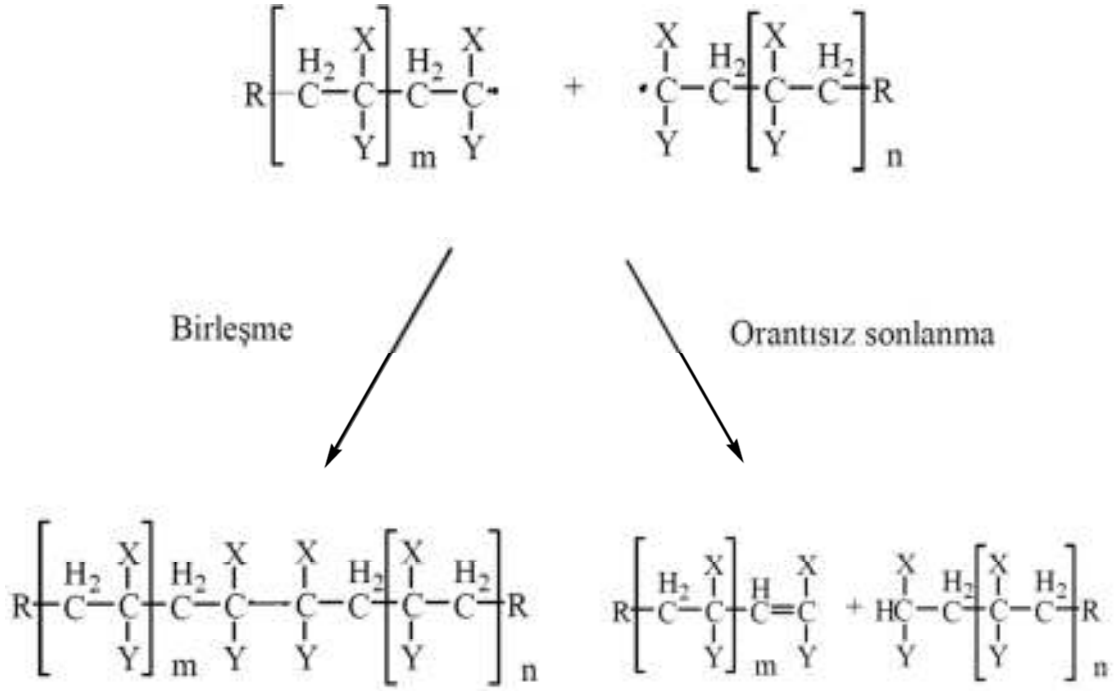
4.10.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur.

İki tür sonlanma reaksiyonları vardır:

- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir. Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder (Şekil 4.4). İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 4. 4 Sonlanma aşaması

Zincir polimerizasyonu, başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir [260].

4.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotopolimerizasyon işlemlerinde, hazırlanan formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

-Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.

-Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.

-Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

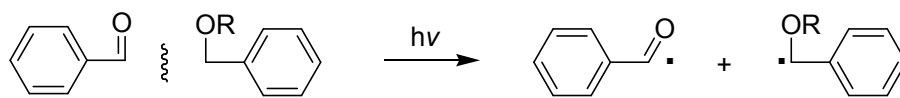
-Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir [261].

Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, fotosensitizerler ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir [262]. Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

4.11.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

I.tip başlatıcılar aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar iki radikal oluşturmak üzere α ve β bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Şekil 4.5). Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu Birinci Tip Norrish Reaksiyonu olarak adlandırılır.



Şekil 4. 5 Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması

α -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez [263]. Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I.Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

4.11.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon ve türevleri, tiyokzantonlar, benzil, kinonlar ve organik boyalar gibi II. tip fotobaşlatıcılar, alkoller, eterler, aminler ve tiyoller gibi hidrojen vericiler ile birlikte kullanılırlar [264]. Çeşitli boyaaların üçüncül aminlerle birlikte kullanımı akrilat ve metakrilatların polimerizasyonu için mükemmel II. tip fotobaşlatıcı sistemleridir Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendığı ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

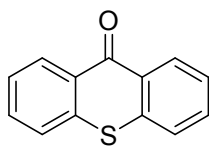
1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

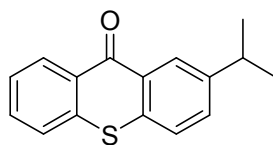
Son yıllarda, yeni bir tip olan tek bileşenli tiyokzanton (TX) türevleri sentezlenmiş ve olefenik bileşiklerin radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır. Bu bileşiklerin başlatma yetenekleri ışık absorplayan ve hidrojen veren kısımları tek molekül üzerinde

bulunmasından kaynaklanmaktadır. Serbest radikal oluşma mekanizmasına göre bu bileşikler tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılmıştır. Bu başlatıcılarda tiyokzanton yapısının seçilmesi iki nedenden dolayıdır. İlk olarak fotobaşlatıcının takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında olması ve bu nedenle katkı maddelerinin absorpsiyonu ile çakışmaması, ikinci neden ise, sentezinin çok kolay gerçekleştirilebilir olmasıdır.

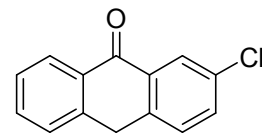
Tiyokzantonlar, özellikle vinil polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Tiyokzanton ve türevleri, fotobaşlatıcı ve aktivatör olarak doymamış bileşiklerin fotopolimerizasyonunda, yüzey kaplamaların sertleştirilmesinde ve matbaa mürekkeplerinde kullanılırlar. Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Yapılan çalışmalar TX uyarılmış hallerin bir yük transfer kompleksi oluşturmak üzere aminlerle tepkimeye girdiğini göstermektedir [265,266]. Tiyokzantonun ve aminin aynı polimer zincirinde bir araya getirilmesinin birçok avantajı vardır. Bu bimoleküler sistemlerde fotobaşlatıcının aminle etkileşimi bir elektron transfer işlemine neden olur. Bu fotokimyasal işlemin verimi aminin yapısına bağlıdır. Aminin yapısı radikal üretiminde ve radikalın alkenlere katılımının hız sabitinde önemli bir etkiye sahiptir [267]. Tiyokzantonlar yakın UV'de 400 nm'ye kadar aydınlatıldığında yüksek fotobaşlatma aktivitesi gösterirler. Bu durum onları beyaz pigmentli (TiO₂) reçinelerde kullanılmak üzere elverişli kılar [268]. Çözünürlüğünün arttırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 4.6).



Tiyokzanton



İzopropil Tiyokzanton



Kloro Tiyokzanton

Şekil 4. 6 Ticari tiyokzanton türevleri

Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir

yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar [269].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

5.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 5. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
Aseton	Merck	100014
Bakır(II)klorür	Merck	102733
Çinko(II)asetat	Merck	102711
Diklorometan	Merck	106049
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	Merck	103034
DBU(1.8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en)	Fluka	33482
Dimetil malonat	Merck	818760
Dietileter	Merck	100926
Dimetilsülfoksid	Merck	802912
Etil alkol	Merck	100983
n-Hekzan	Merck	104368
n-Hekzanol	Merck	822265
Hidroksimetil-EDOT	Aldrich	687553
Kloroform	Merck	102445
Kobalt(II)klorür	Merck	102539
Metil alkol	Merck	106007
3-nitroftalonitril	Aldrich	411914
4-nitroftalonitril	Aldrich	330590

Çizelge 5. 1 Kullanılan kimyasal maddeler (devam)

Palladyum(II)klorür	Merck	807110
Potasyum karbonat	Merck	104928
Tetrabutyl amonyum tetrafloroborat	Fluka	86896
Tetrahidrofuran	Merck	108114

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR) 'Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)' spektrofotometresinde alındı.

Mor Ötesi (UV) spektrumları 'Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer' spektrofotometresinde alındı.

Kütle spektrumları 'Agilent 6890N GC-System-5973 MSD, Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS' ve 'Micro TOF ESI-MS' cihazı ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H NMR, ^{13}C NMR) 'Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz' cihazı ile alındı.

Elementel analiz için 'Termo Flash EA 1112' cihazı kullanıldı.

Erime noktası tayini 'Electrothermal Gallenkamp Apparatus' cihazı ile yapıldı.

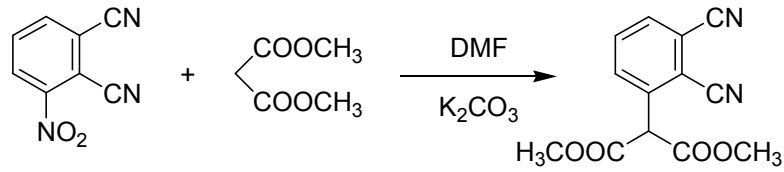
Elektrokimyasal çalışmalarda 'Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat' cihazı kullanıldı.

5.2 Deneyisel Yöntemler

5.2.1 Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat Sentezi (1)

1,5 g (7,5 mmol) 3-nitroftalonitril, 1,8 g (13 mmol) K_2CO_3 ve 0,2 g (0,86 mmol) tetrabutyl amonyum tetrafloroborat 20 mL kuru DMF içerisinde karıştırılır. 15 dakika karıştırıldıktan sonra, üzerine 1,25 mL dimetil malonat eklenir. Karıştırmaya bu şekilde $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de argon altında yaklaşık 25 saat devam edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı 150 mL buzlu suya dökülür. Oluşan kahverengi ürün süzülür, önce suyla daha sonra da hekzanla yıkanır. % 70 etanol/su karışımında kristallendirilir. Ürün kloroform, etanol,

tetrahidrofuran ve aseton gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ M_A : 258,06 g/mol, Verim: 0,66 g (%30), E.N. 120-123 °C.



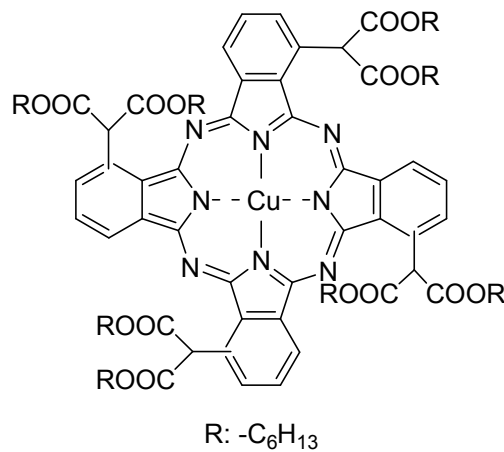
Şekil 5. 1 Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat'ın sentezi

Çizelge 5. 2 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.47	3.90	10.85
Pratik	60.43	3.86	10.83

5.2.2 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyaninato bakır (II) (2)

0,1 g (0,38 mmol) dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (1) bileşiği, 0,013 g (0,0097 mmol) susuz $CuCl_2$ ve katalitik miktarda DBU bir tüp içerisine konur. Karışım 160 °C'de, argon atmosferi altında, n-hekzanol (2 mL) içerisinde 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Oluşan ürün önce diklorometan sonra tetrahidrofuran:hekzan (1:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etanol, tetrahidrofuran, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{92}H_{120}N_8O_{16}Cu$, M_A : 1657,53 g/mol, Verim: 0,030 g (%25).



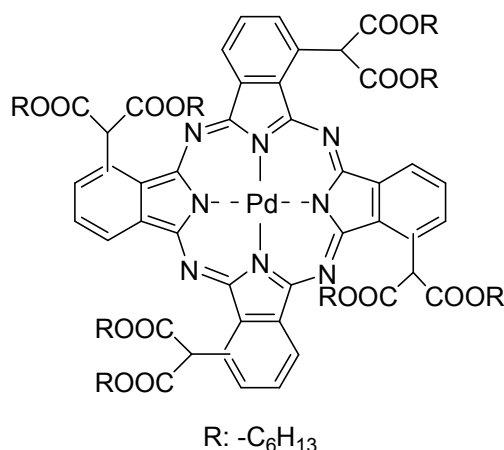
Şekil 5. 2 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyaninato bakır (II)

Çizelge 5. 3 **2** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66.66	7.30	6.76
Pratik	66.71	7.36	6.68

5.2.3 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyaninato palladyum (II) (3)

0,1 g (0,38 mmol) dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (**1**) bileşiği, 0,017 g (0,0097 mmol) susuz PdCl₂ ve katalitik miktarda DBU bir tüp içerisine konur. Karışım 160 °C'de, argon atmosferi altında, n-hekzanol (2 mL) içerisinde 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Oluşan ürün önce tetrahidrofuran sonra kloroform/tetrahidrofuran (10:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etanol, tetrahidrofuran, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. C₉₂H₁₂₀N₈O₁₆Pd, M_A: 1700 g/mol, Verim: 0,016 g (%13).



Şekil 5. 3 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyaninato palladyum (II)

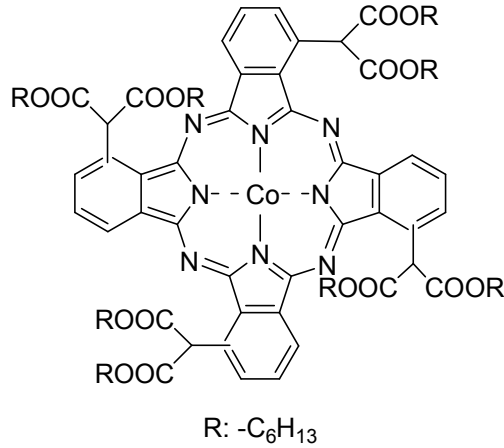
Çizelge 5. 4 **3** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	64.98	7.11	6.59
Pratik	65.01	7.12	6.56

5.2.4 1,(4)-Tetrakis[diheksoksimalonil]-ftalosiyaninato kobalt (II) (4)

0,1 g (0,38 mmol) dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (**1**) bileşiği, 0,013 g (0,0097 mmol) susuz CoCl₂ ve katalitik miktarda DBU bir tüp içerisine konur. Karışım 160 °C'de,

argon atmosferi altında, n-hekzanol (2 mL) içerisinde 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Oluşan ürün önce tetrahidrofuran sonra kloroform/ tetrahidrofuran (10:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etanol, tetrahidrofuran, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{92}H_{120}N_8O_{16}Co$, M_A : 1652,91 g/mol, Verim: 0,046 g (%39).



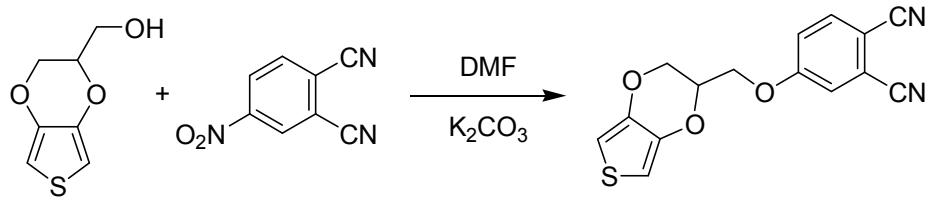
Şekil 5. 4 1,(4)-Tetrakis[dihekoxyimono]ftalosiyanimato kobalt (II)

Çizelge 5. 5 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66.85	7.32	6.78
Pratik	66.88	7.34	6.81

5.2.5 4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (5)

0,5 g (2,888 mmol) 4-nitroftalonitril, 75 mL kuru DMF içerisinde argon atmosferinde çözülür ve 0,5 g (2,903 mmol) hidroksimetil-EDOT ilave edilir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra 1,2 g (8,682 mmol) susuz K_2CO_3 2 saat boyunca porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, 96 saat, argon atmosferinde karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Elde edilen beyaz renkli çökelti süzülür. Önce su sonra hekzan ile yıkanır. Ürün aseton, kloroform, metanol ve diklorometan gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{15}H_{10}N_2O_3S$, M_A : 298,04 g/mol, Verim: 0,46 g (%53), E.N. 105 °C.



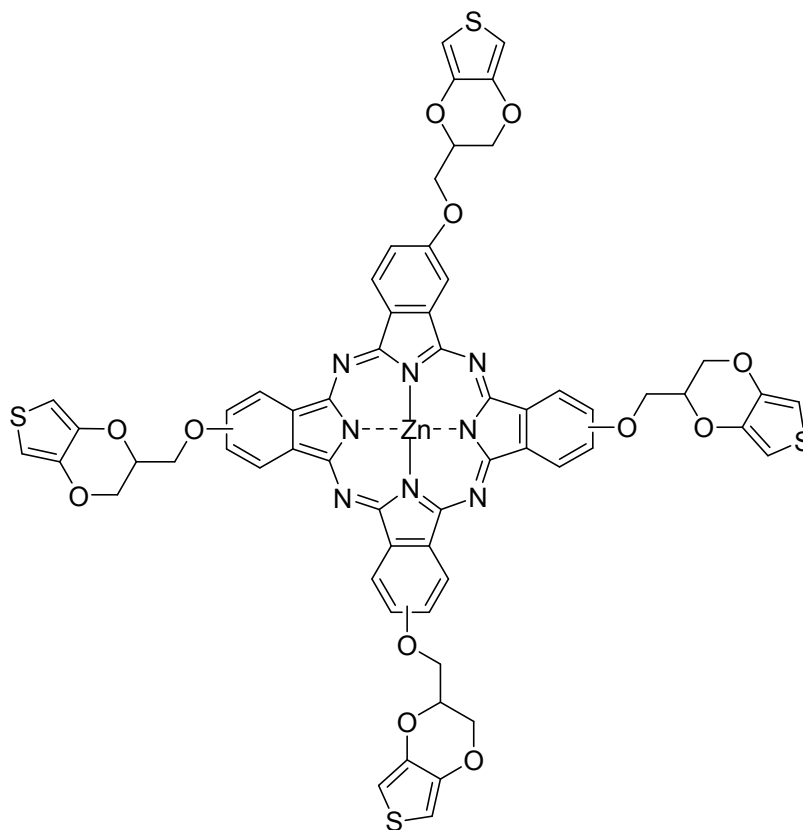
Şekil 5. 5 4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril'in sentezi

Çizelge 5. 6 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.39	3.38	9.39
Pratik	60.42	3.39	9.37

5.2.6 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyaniato çinko(II) (6)

0,1 g (0,335 mmol) 4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (5) bileşiği, 4 mL 2-(dimetilamino)etanol ve 0,015 g (0,084 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ argon atmosferinde 24 saat reflaks edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulur. 20 mL metanol:su (1:1) karışımı ürünü çöktirmek üzere ilave edilir. Elde edilen mavi renkli ürün süzülür. Su ve metanol ile yıkanır. Oluşan ürün önce metanol sonra tetrahidrofuranda kolon kromatografisi ile saflaştırılır. $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Zn}$, M_A : 1258,66 g/mol, Verim: 0,040 g (%39).



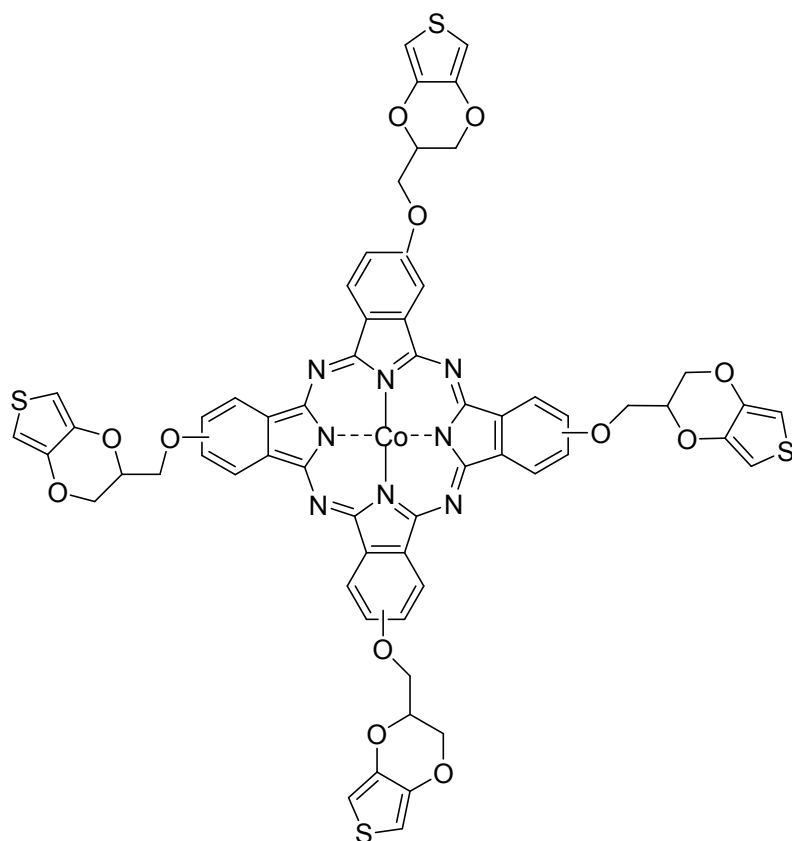
Şekil 5. 6 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato çinko(II)

Çizelge 5. 7 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57.25	3.20	8.90
Pratik	57.36	3.27	8.86

5.2.7 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) (7)

0,1 g (0,335 mmol) 4-((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (5) bileşiği, 4 mL 2-(dimetilaminoetanol) ve 0,011 g (0,084 mmol) susuz CoCl_2 argon atmosferinde 24 saat reflaks edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulur, 20 mL metanol:su (1:1) karışımı ürünü çöktürmek üzere ilave edilir. Elde edilen mavi renkli ürün süzülür. Su ve metanol ile yıkanır. Oluşan ürün önce metanol sonra tetrahidrofuranda kolon kromatografisi ile saflaştırılır. $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Co}$, M_A : 1252,20 g/mol, Verim: 0,046 g (%43).



Şekil 5. 7 2, 9, 16, 23-Tetrakis((2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalosiyanimato kobalt (II)

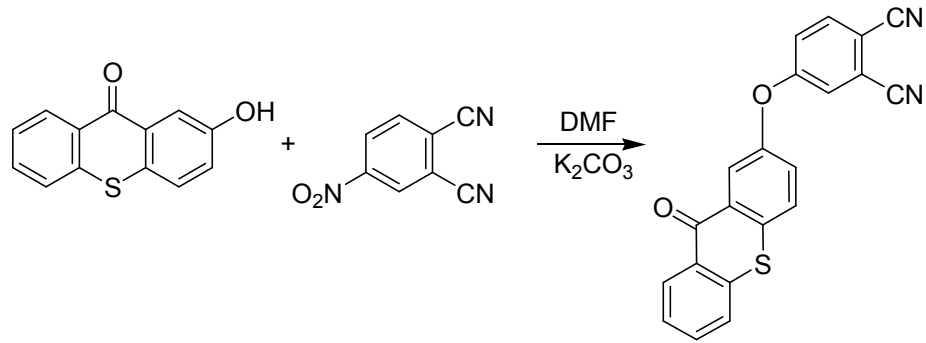
Çizelge 5. 8 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57.55	3.22	8.95
Pratik	57.59	3.24	8.91

5.2.8 4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril (8)

0,173 g (1,0 mmol) 4-nitroftalonitril 15 mL kuru DMF içerisinde argon atmosferinde çözülür ve 0,228 g (1,0 mmol) 2-hidroksitiyokzanton ilave edilir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra 0,346 g (2,5 mmol) susuz K_2CO_3 2 saat boyunca porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, 24 saat, argon atmosferinde karıştırılır. Karışım 100 mL buzlu suya dökülür. Elde edilen beyaz renkli çökelti süzülür. Önce su sonra hekzan ile yıkanır. Ham ürün etanolde kristallendirilir. Ürün kloroform,

tetrahidrofuran ve diklorometan gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{21}H_{10}N_2O_2S$, M_A : 354,38 g/mol, Verim: 0,250 g (%71), E.N. 207-209 °C.



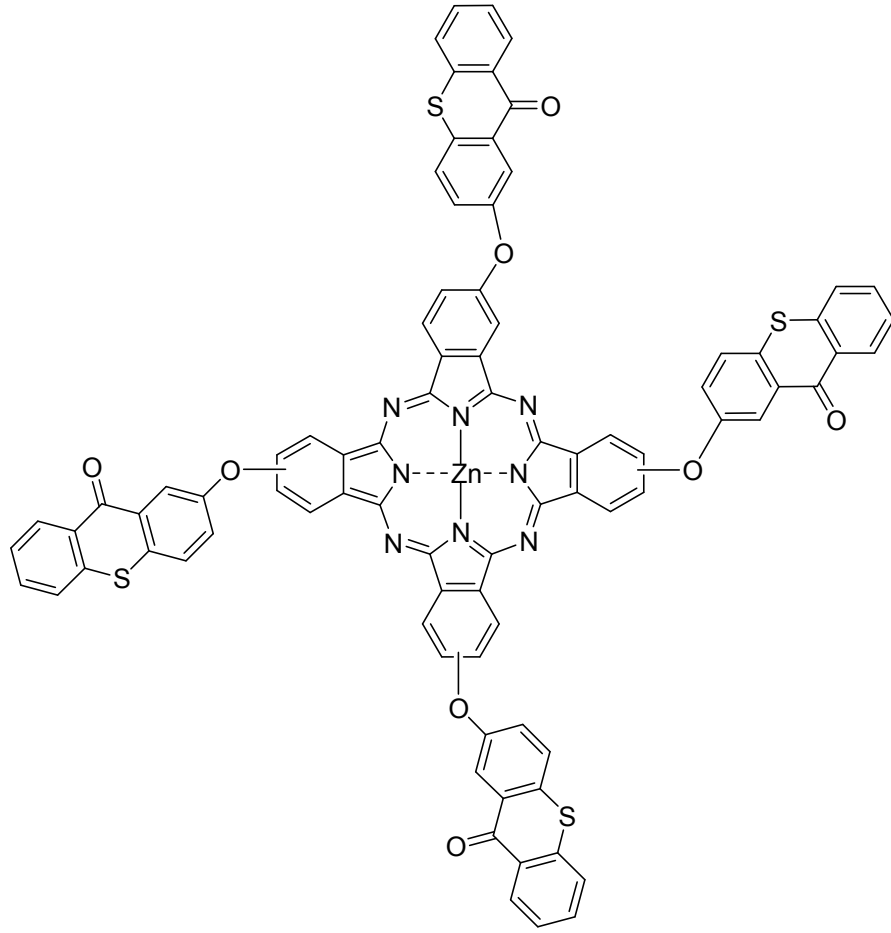
Şekil 5. 8 4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril'in sentezi

Çizelge 5. 9 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	71.17	2.84	7.90
Pratik	71.24	2.85	7.88

5.2.9 2, 9, 16, 23-Tetrakis(9-okso-9 H- tiyokzanten-2iloksi)-ftalosiyaninato çinko(II) (9)

0,1 g (0,28 mmol) 4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril (**8**) bileşiği, 0,013 g (0,0714 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve katalitik miktarda DBU bir tüp içerisine konur. Karışım 160 °C'de, argon atmosferi altında, n-hekzanol (1 mL) içerisinde 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen yeşil renkli çökelti su ve dietileter ile yıkanır. Oluşan ürün tetrahidrofuran:hekzan (10:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün tetrahidrofuran, DMF ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{84}H_{40}N_8O_8S_4Zn$, M_A : 1482,92 g/mol, Verim: 0,036 g (%34).



Şekil 5. 9 2, 9, 16, 23-Tetrakis(9-okso-9 H- tiyokzanten-2iloksi)-ftalosiyaninato çinko (II)

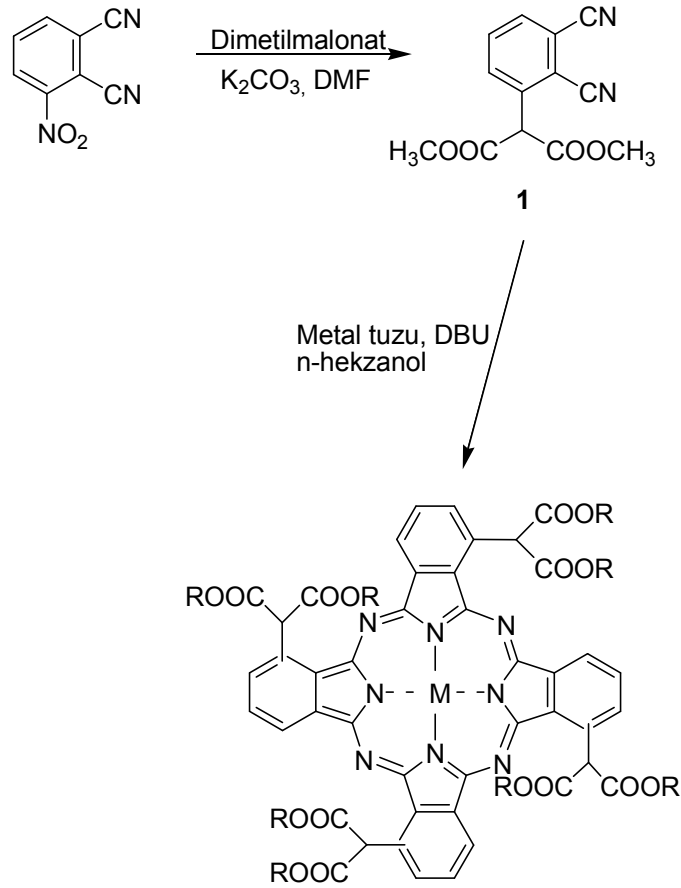
Çizelge 5. 10 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	68.03	2.72	7.56
Pratik	68.11	2.73	7.54

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmı non-periferal pozisyonda diester grubu ihtiva eden yeni ftalosiyanınların sentezlerini içermektedir. Bunun için asidik CH protonlarına sahip dimetilmalonat'ın, 3-nitroftalonitrildeki NO₂ grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak yeni ftalonitril türevi sentezlendi [24], [270] ve ftalosiyanın türevlerine geçildi. Bu amaçla 3-nitroftalonitril, dimetilmalonat ile K₂CO₃ varlığında susuz DMF içerisinde reaksiyona sokuldu ve dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat (**1**) olarak adlandırdığımız ftalonitril türevine ulaşıldı. Hedeflenen ftalonitril türevinin sentezi ve yeni metalloftalosiyanınlar Şekil 6.1'de görülmektedir.



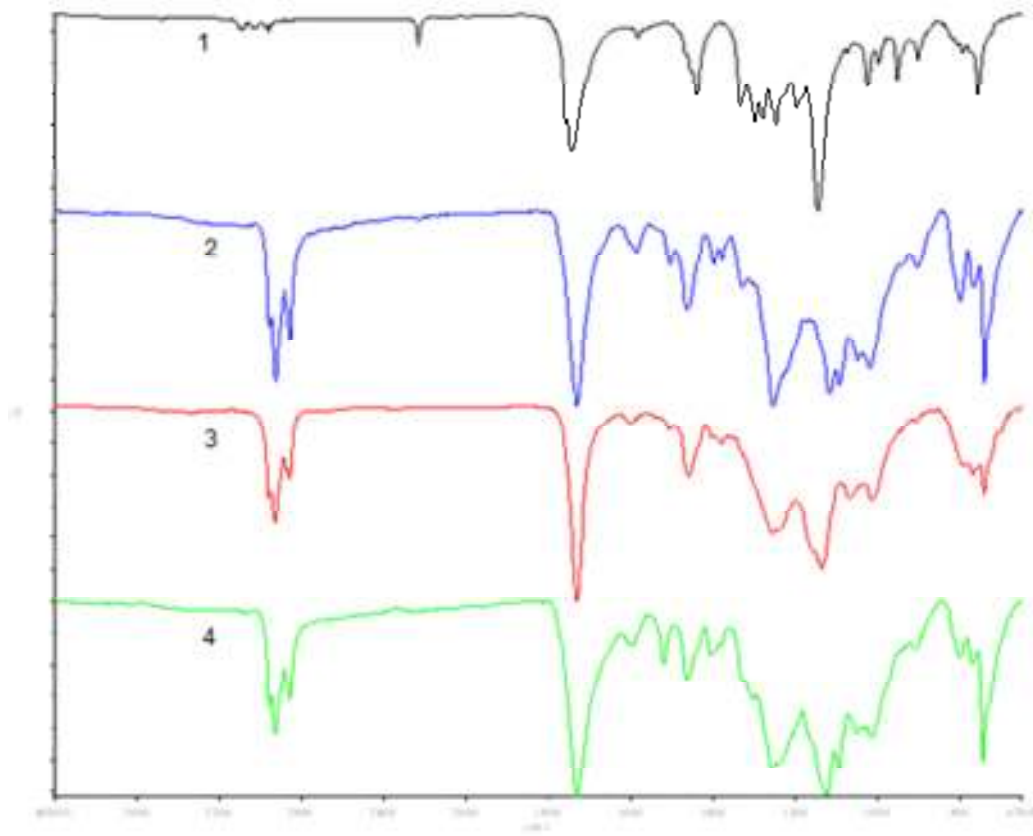
M: Cu(II) (**2**), Pd(II) (**3**), Co(II) (**4**); R: $-\text{C}_6\text{H}_{13}$

Şekil 6. 1 Dimetil-(2,3-disiyanofenil)malonat'ın (**1**) sentezi ve metalloftalosiyeninler (**2-4**)

Ftalonitril bileşiğinin ftalosiyenin türevleri genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyeninler hazırlanırken ilgili metal tuzu da ortamda bulunmaktadır [7]. Bu koşullarda **1** bileşiğinin ftalosiyenin türevleri DBU varlığında n-hekzanol çözücüsü içerisinde $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 24 saat reaksiyona sokulduğundan transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Cu(II), Pd(II) ve Co(II)ftalosiyeninler (**2-4**) bu metoda göre hazırlanmıştır. DBU'nun bazikliği transesterifikasyon için yeterli olmuş ve böylece **2**, **3** ve **4** bileşiklerindeki metil grupları ftalosiyeninlerin oluşumu sırasında hekzanoldeki hekzil grupları ile yer değiştirmiştir. Ftalosiyenin türevleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir süstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyenin türevleri (**2-4**) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir. Elde edilen yeni ftalosiyeninler etanol, metanol, kloroform, diklorometan, aseton ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde kolayca

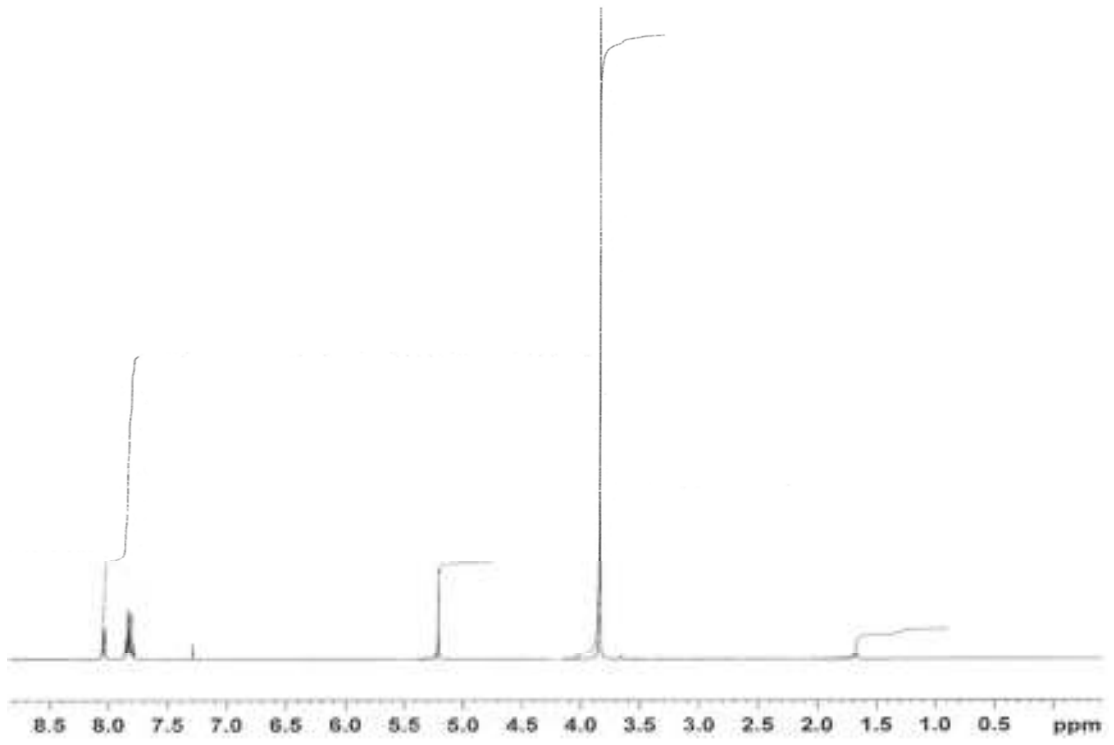
öz nmektedir. Yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, kütle ve elementel analiz gibi spektral veriler kullanılarak karakterize edilmiştir.

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2233 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1758 cm^{-1} ve 1743 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simetrik ve asimetrik gerilmeleri $1197\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 2958 cm^{-1} ve aromatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri $3085\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır (şekil 6.2). **1** bileşiğinin FT-IR spektrumu ile **2**, **3**, **4** bileşiklerine ait FT-IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin 2233 cm^{-1} **2**, **3**, **4** bileşiklerin spektrumlarında olmaması ftalosiyanın türevlerinin oluşumunu desteklemektedir. 2900 cm^{-1} civarındaki alifatik CH grupları için görülen absorpsiyon pikinin **2**, **3**, **4** bileşiklerinde **1** bileşiğine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (şekil 6.2) [271]. **2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1731 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1116 cm^{-1} ve 1094 cm^{-1} aralığında, alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 2954 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (şekil 6.2). **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1733 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi 1159 cm^{-1} , alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 2955 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (şekil 6.2). **4** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1731 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1122 cm^{-1} ve 1096 cm^{-1} aralığında, alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 2954 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (şekil 6.2).

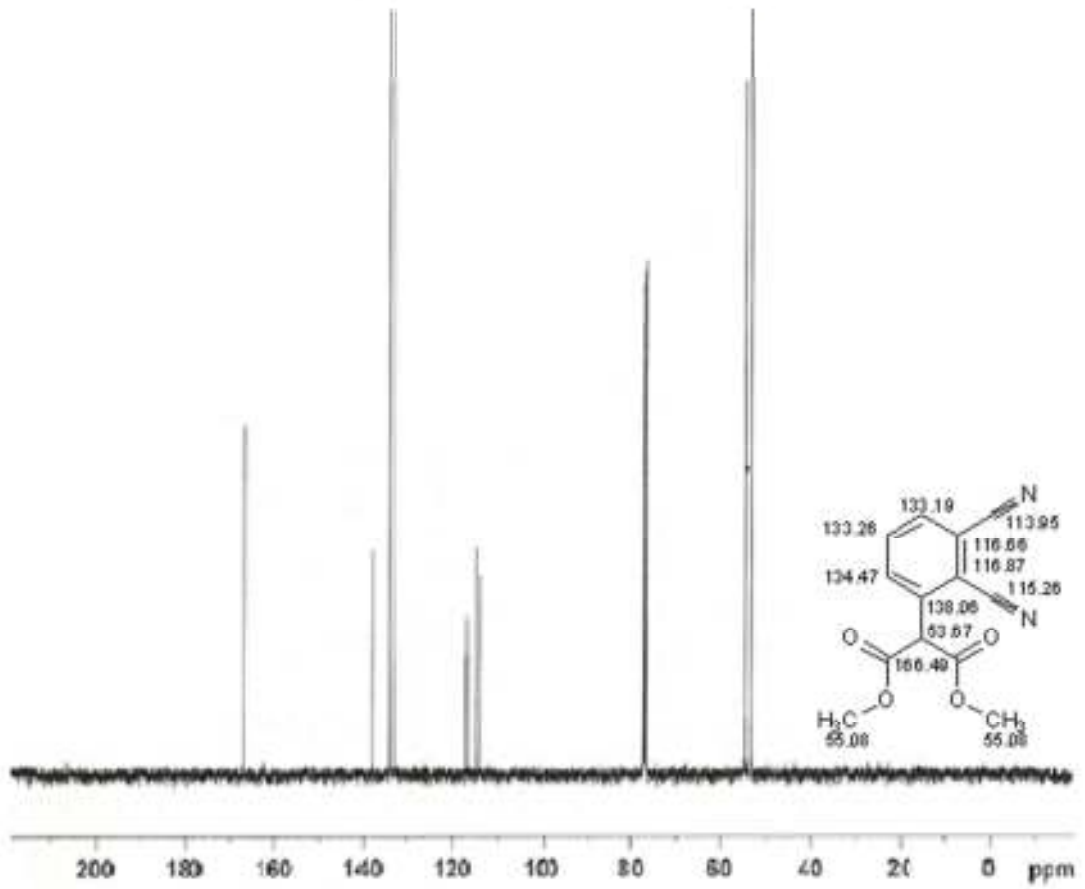


Şekil 6. 2 Bileşik **1** ve MPC'lerin (**2**, **3** ve **4**) FT-IR Spektrumu (ATR)

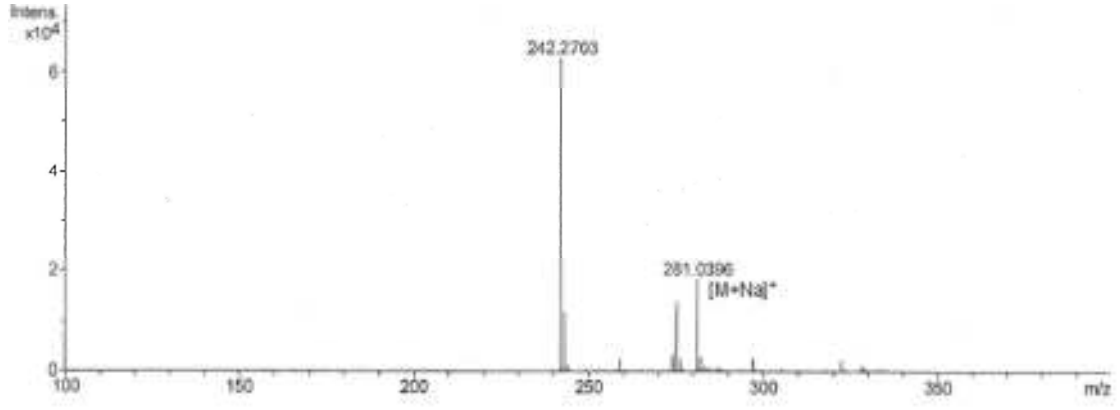
1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonların toplam integrasyonu 3 olup 8,05-8,03 ve 7,86-7,78 ppm aralığında görülmektedir. CH ve CH_3 protonları, 5,21 ve 3,84 ppm civarında singlet olarak 7 protonun integrasyonu olarak açığa çıkmaktadır (Şekil 6.3). **1** bileşiğinin ^{13}C NMR verisi ^1H NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır (Şekil 6.4). Şekil 6.5'de **1** bileşiğinin ESI MS spektrumunda m/z 281,03 akb'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ piki gözlenmiştir.



Şekil 6. 3 **1** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

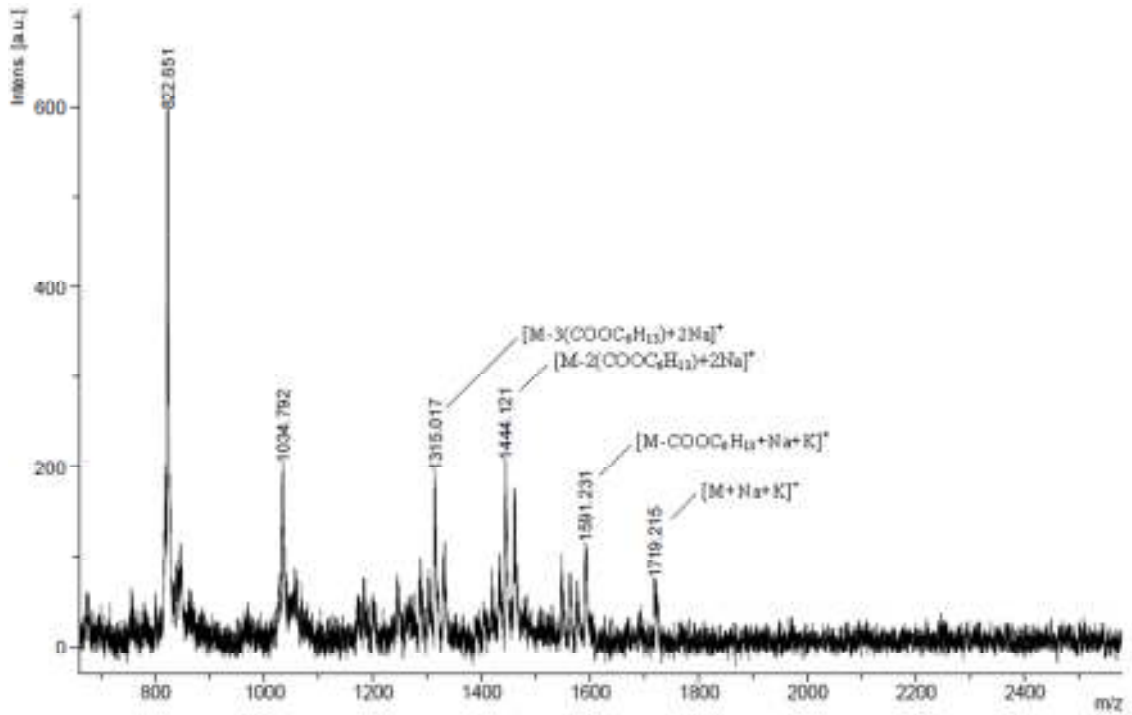


Şekil 6. 4 **1** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6. 5 **1** bileşiğinin ESI MS spektrumu

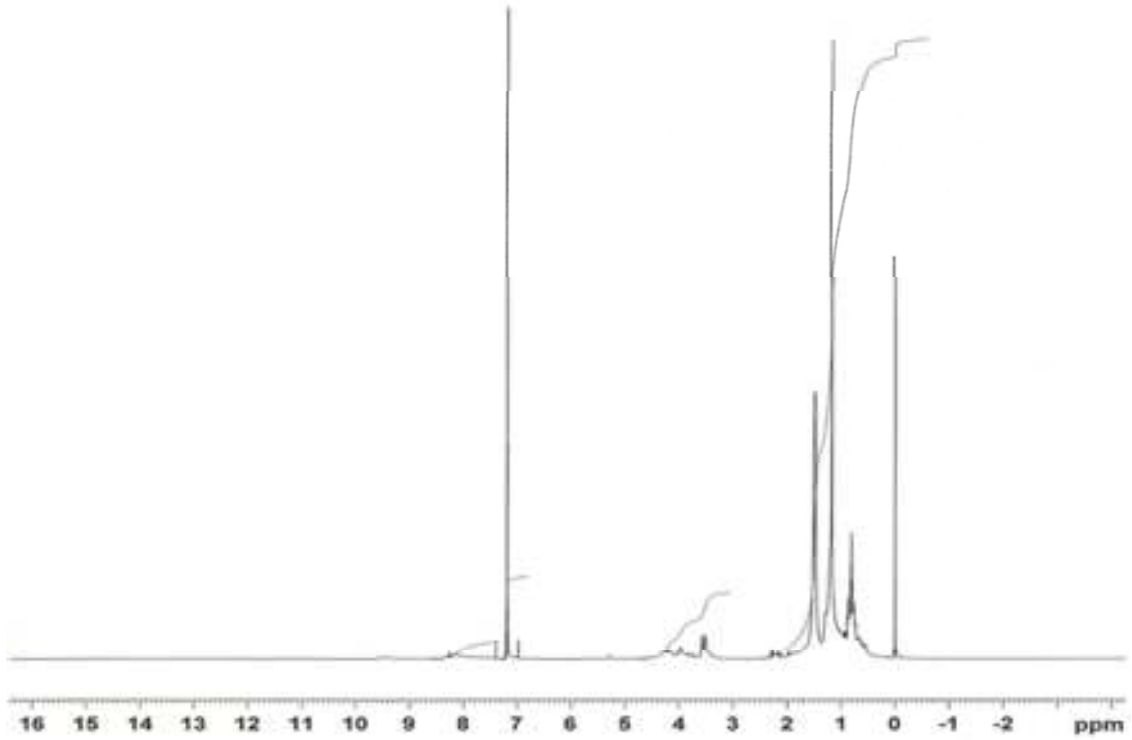
2 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumun da 1719,21'de $[M+Na+K]^+$ temel piki gözlenmiştir. 1591,23'de $[M-COOC_6H_{13}+Na+K]^+$, 1444,12'de $[M-2(COOC_6H_{13})+2Na]^+$, 1315,01'de $[M-3(COOC_6H_{13})+2Na]^+$ gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6. 6 α -siyano-4-hidroksisinnamik asit MALDI matrisi içinde **2** bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu

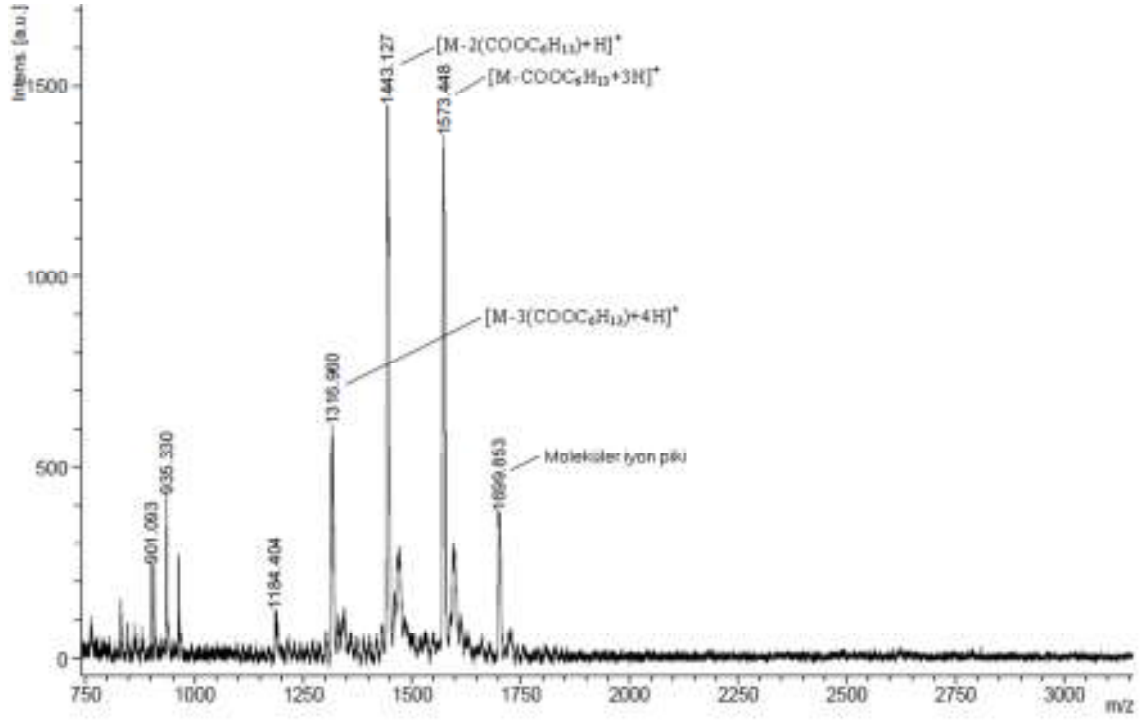
3 bileşiğine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar 1H NMR sonucunda görülmüştür (Şekil 6.7). **1** bileşiğin 1H NMR spektrumu **3** bileşiğinkine ile

karşılaştırıldığında, **3** bileşiğinin spektrumu **1** bileşiğine göre daha geniş pikler vermektedir.



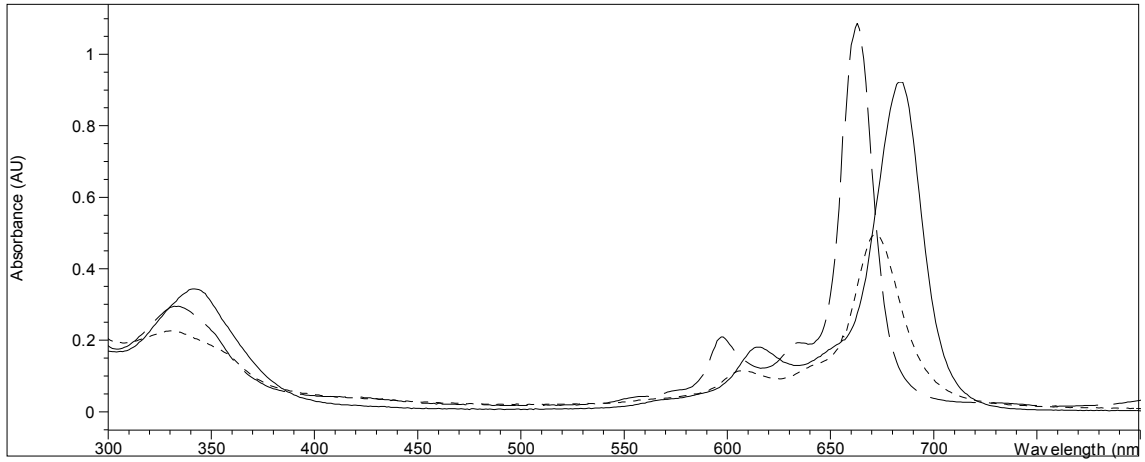
Şekil 6. 7 **3** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

3 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumun da 1699,85'de $[\text{M}]^+$ temel piki gözlenirken, 1573,44'de $[\text{M}-\text{COOC}_6\text{H}_{13}+3\text{H}]^+$, 1443,12'de $[\text{M}-2(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+2\text{H}]^+$, 1316,96'de $[\text{M}-3(\text{COOC}_6\text{H}_{13})+4\text{H}]^+$ gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 6.8) [272], [273], [274].



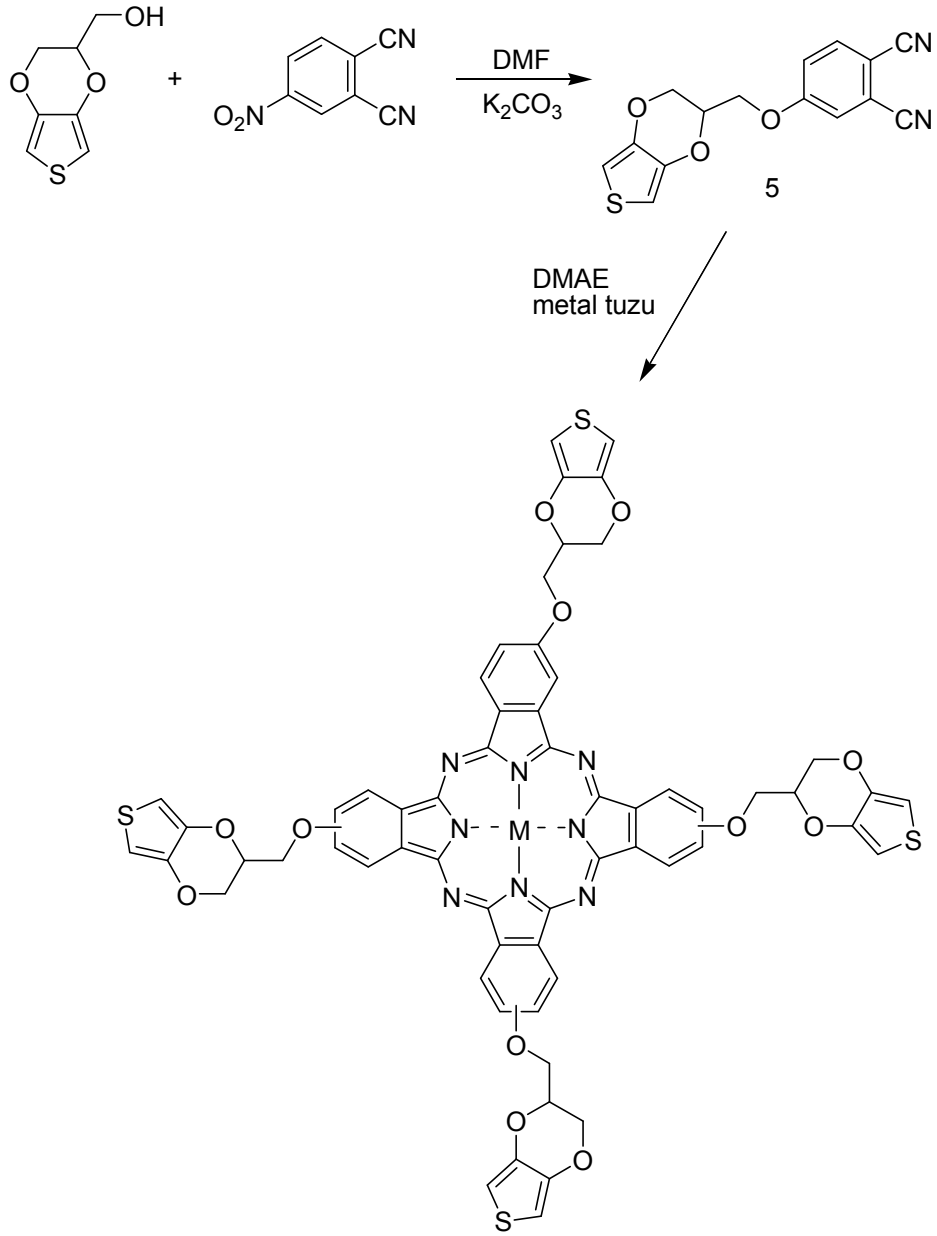
Şekil 6. 8 α -siyano-4-hidroksisinnamik asit MALDI matrisinde **3** bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu

Bir tetrapirel sistemin oluştuğunu gösteren en iyi veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. Organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Çok halkalı aromatik bileşiklerde konjugasyon derecesi mor ötesi analizi ile anlaşılır. Aromatik yapıda 18 π elektronuna sahip ftalosiyeninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 300–400 nm aralığında görülen B Bandı (Soret bandı) ve 600–700 nm arasında gözlenen Q bandı ftalosiyeninlerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenirken, metalli ftalosiyeninler de aynı aralıkta şiddetli tek bir absorpsiyon piki şeklinde gözlenmektedir [251]. Şekil 6.9'da **2-4** bileşiklerin kloroformda alınan UV-Vis spektrumunda 663–683 nm de Q bandı görülmektedir. 331–341 nm de görülen band ise yine ftalosiyeninlerin karakteristik bandlarından B bandıdır.



Şekil 6. 9 **2** (—), **3** (- - -) ve **4** (...) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

Çalışmanın ikinci kısmında, EDOT sübstitüe ftalonitril bileşiğini elde etmek için 4-nitroftalonitril ile hidroksimetil EDOT kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 96 saat karıştırılmıştır. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile hidroksimetil EDOT bileşiğindeki hidroksi grubunun aromatik nükleofilik sübstitüsyonu gerçekleşmiştir. Bu reaksiyon çeşitli eter ve tiyoeter kullanılarak başlangıç maddesi eldesinde kullanılmıştır [5], [275].



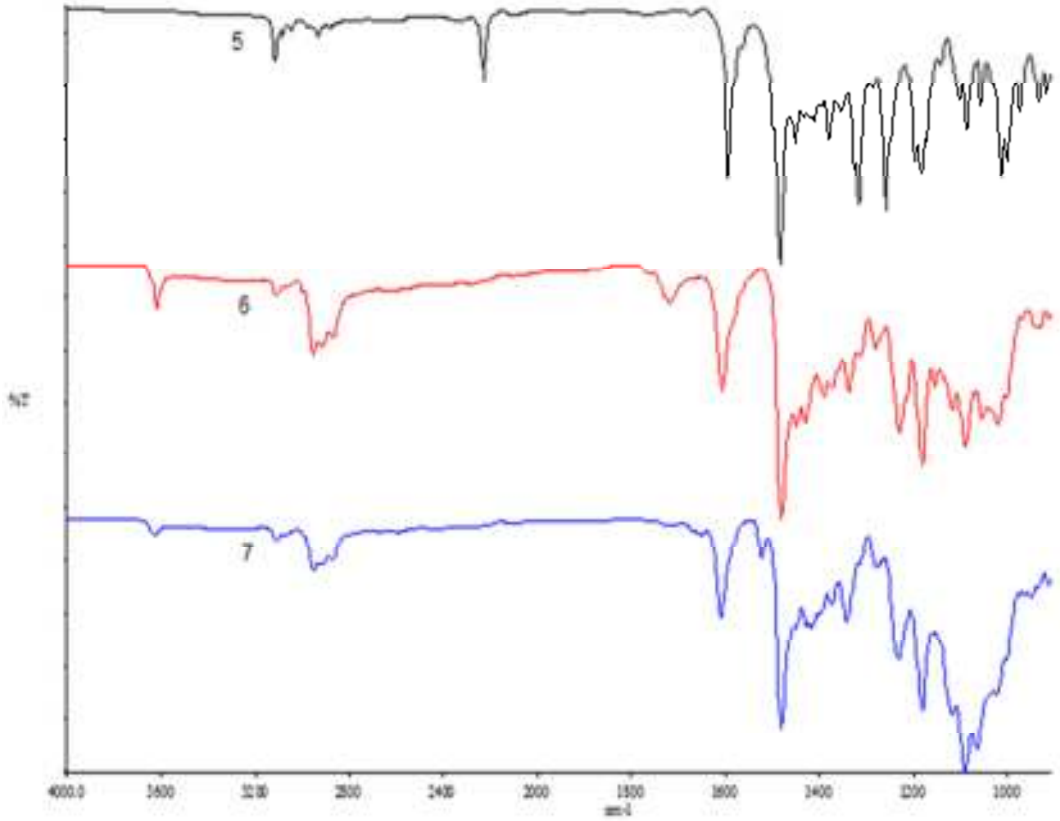
M: Zn(II) (6), Co(II) (7)

Şekil 6. 10 4-((2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi)ftalonitril'in (5) sentezi ve metalloftalosiyeninler (6-7)

4-((2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi)ftalonitril (5) bileşiğinin ftalosiyenin türevlerine (6, 7) dönüşümü, dimetilaminoetanol içerisinde ilgili metal tuzu varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.10). Oluşan mavi (6, 7) ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyenin türevleri (6, 7) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir. Elde edilen 6 ve 7 bileşiği tetrahidrofuran, DMF ve dimetilsülfoksit kolayca çözünürken diklorometan, kloroform ve aseton gibi organik çözücülerde kısmen çözünmektedir.

Yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, kütle ve elementel analiz gibi spektral veriler kullanılarak karakterize edilmiştir.

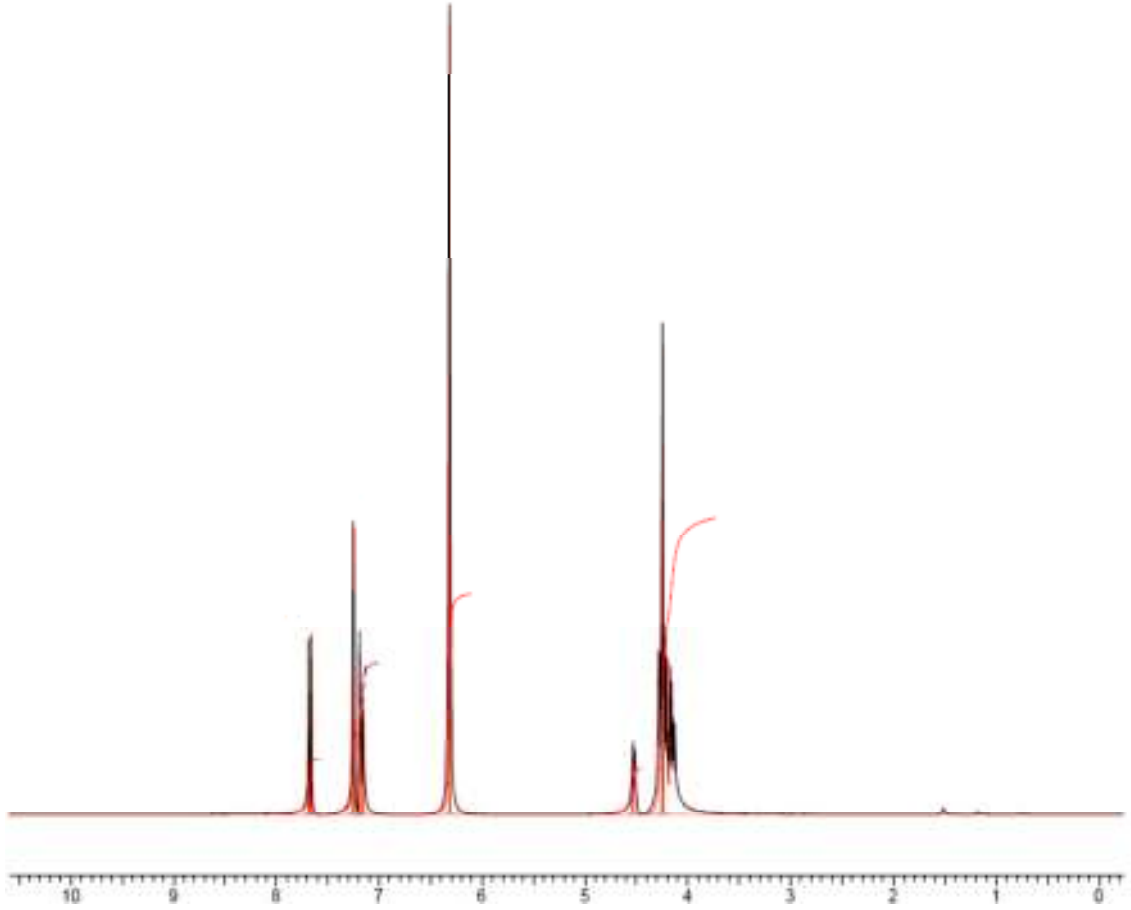
5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2227 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, alifatik C-H gerilmeleri 2933 cm^{-1} ve aromatik C-H gerilmeleri 3117 cm^{-1} de çıkmıştır (Şekil 6.11). **5** bileşiğinin FT-IR spektrumu ile **6** ve **7** bileşiklerine ait FT-IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin 2227 cm^{-1} **6** ve **7** bileşiklerin spektrumlarında olmaması ftalosiyanın türevlerinin oluşumunu desteklemektedir. **6** bileşiğinin FT-IR spektrumunda alifatik C-H gerilmeleri 2954 cm^{-1} ve aromatik C-H gerilmeleri 3110 cm^{-1} de çıkmıştır (Şekil 6.11). **7** bileşiğinin FT-IR spektrumunda alifatik C-H gerilmeleri 2953 cm^{-1} ve aromatik C-H gerilmeleri 3110 cm^{-1} de çıkmıştır (Şekil 6.11).



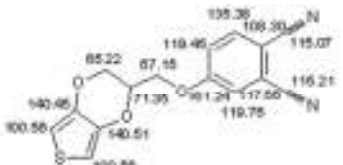
Şekil 6. 11 Bileşik **5** ve MPC'lerin (**6** ve **7**) FTIR Spektrumu (ATR)

5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonların toplam integrasyonu 5 olup 7,68–7,66 ppm, 7.25–7.16 ppm ve 6,32 ppm'de görülmektedir. CH ve CH_2 protonları 4,53 ppm ve 4,25 ppm'de görülmektedir (Şekil 6.12). **5** bileşiğinin ^{13}C

NMR verisi (Şekil 6.13) ^1H NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır. **5** bileşiğinin ESI MS spektrumunda m/z 299,04 akb'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki gözlenmiştir (Şekil 6.14).

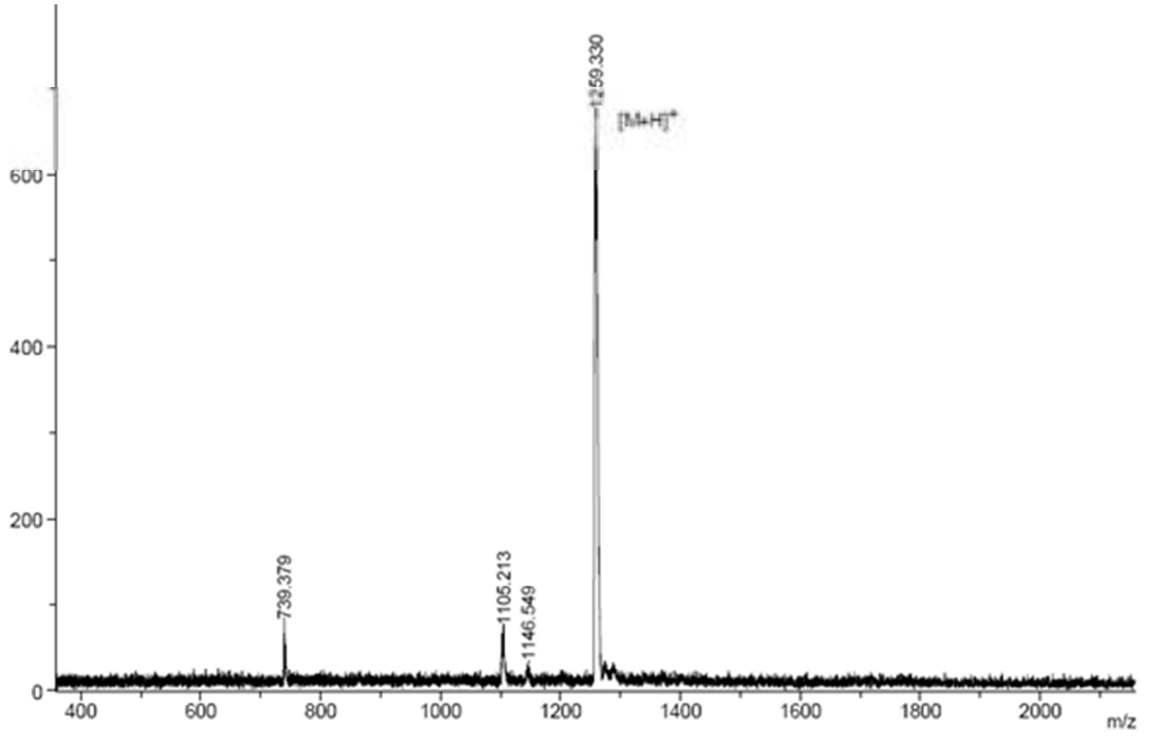


Şekil 6. 12 **5** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

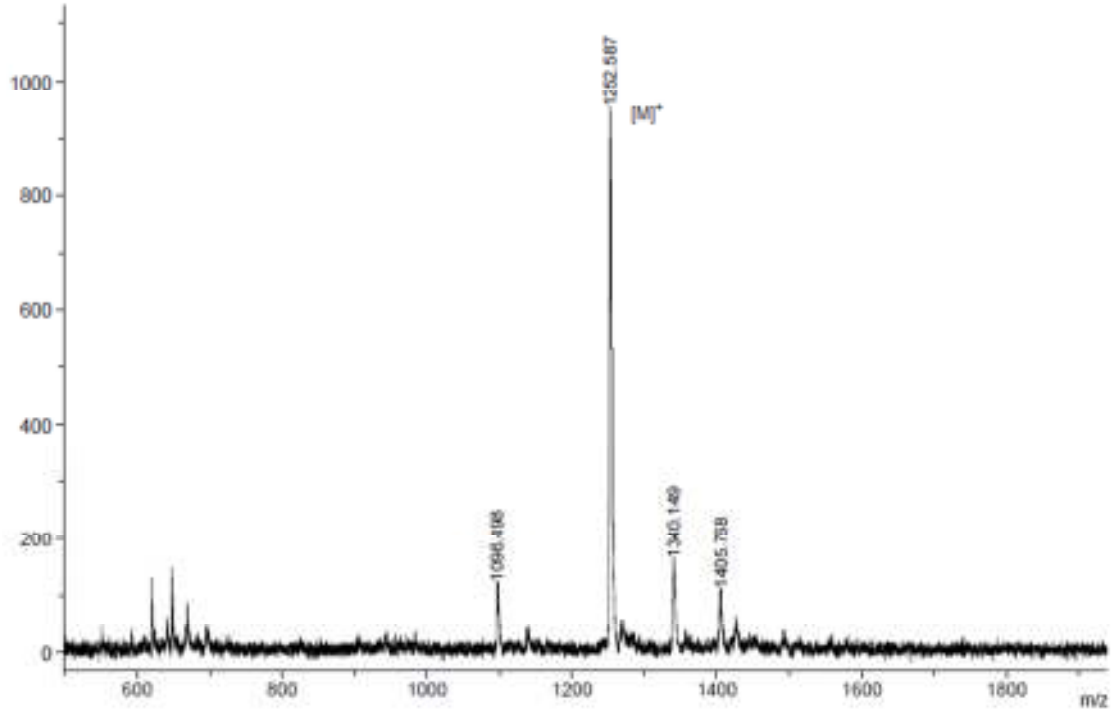


Mass spectrum of the sample showing relative intensity versus m/z . The base peak is at m/z 299.0464. Other significant peaks are labeled at m/z 242.3173, 267.2849, and 299.0464 (labeled as $[M+H]^+$).

Şekil 6.15’de **6** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda 1259,33’de $[M+H]^+$, Şekil 6.16’da **7** bileşiğinin 1252,58’de $[M]^+$ temel piki gözlenmiştir.



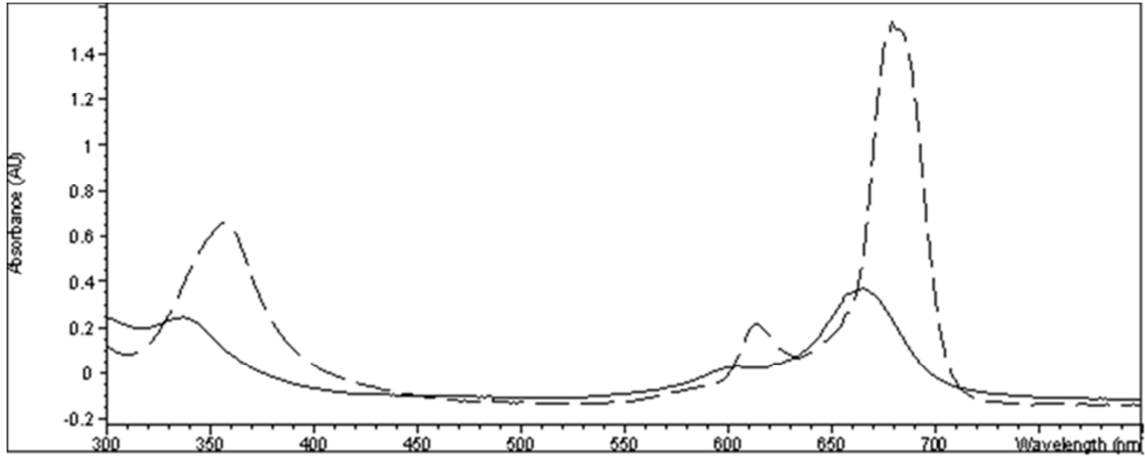
Şekil 6. 15 **6** bileşiğine ait MALDI- MS spektrumu



Şekil 6. 16 **7** bileşiğine ait MALDI- MS spektrumu

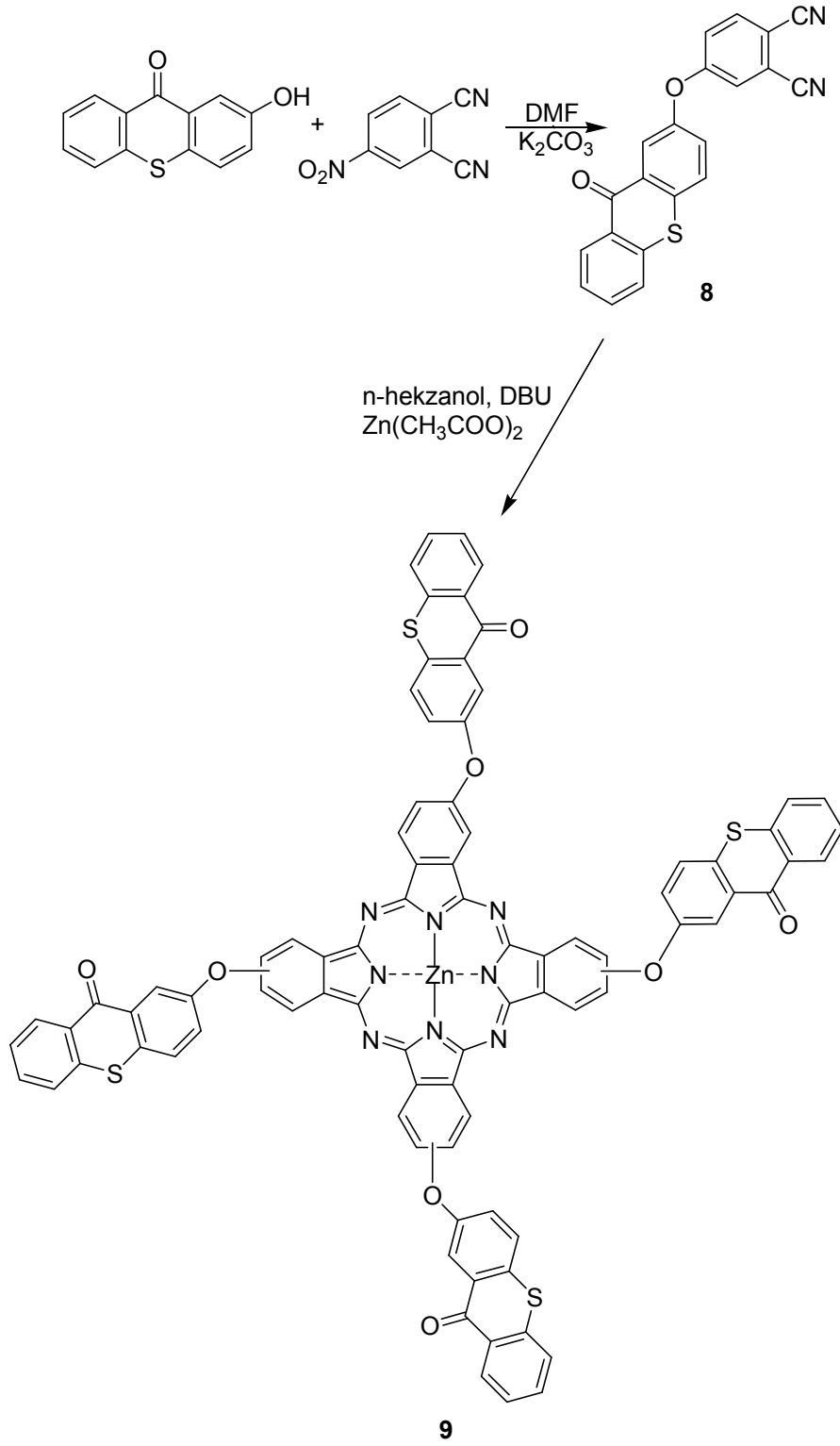
Şekil 6.17’de **6** ve **7** bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumları görülmektedir. Bu ftalosiyaninler yakın UV bölgesi olarak adlandırılan 337–356 nm (B

bandı) ve 664–680 nm’de Q bandı göstermiştir. Her iki band’da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. 17 **6** (---) ve **7** (—) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

Çalışmanın son kısmında **8** bileşiği, 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile 2-hidroksitiyokzanton bir baz-katalizli aromatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon susuz K_2CO_3 ile kuru DMF içinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

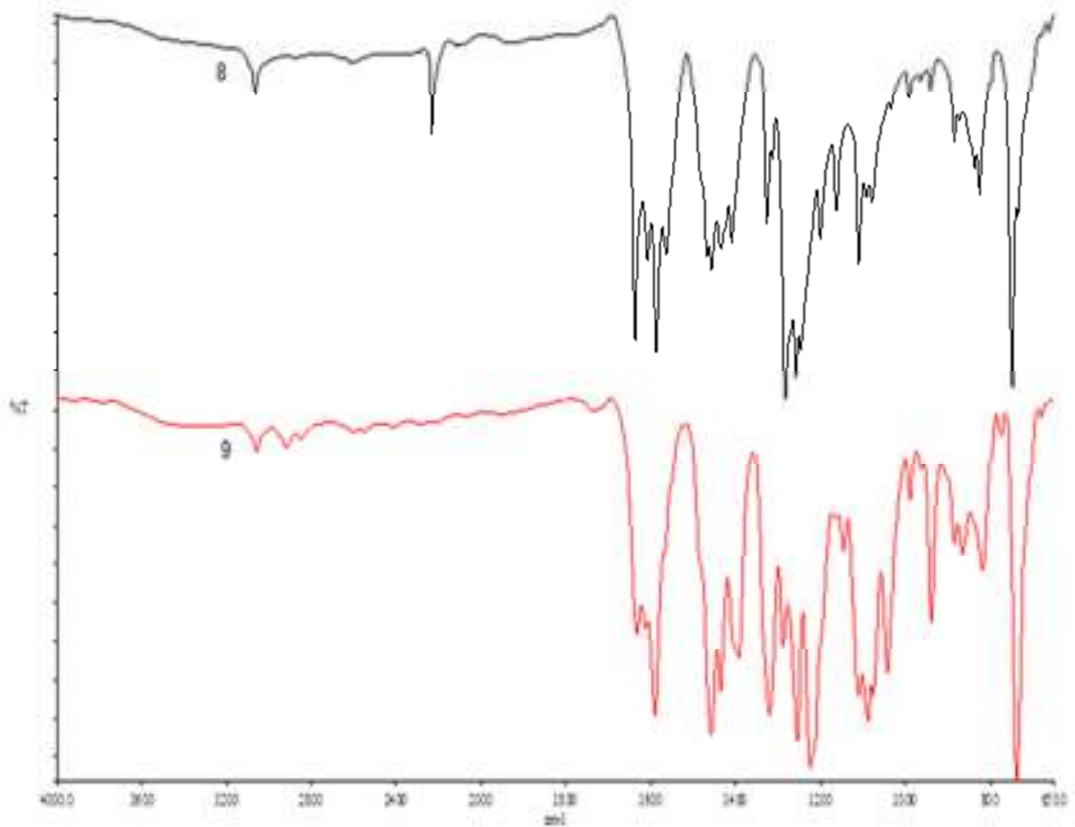


Şekil 6. 18 4-(9-okso-9 H-tiyokzanten-2 iloksi) ftalonitril'in (8) sentezi ve çinko ftalosiyanın (9)

Çinko ftalosiyanın (9) argon atmosferinde dinitril bileşiği 8 ile ilgili metal tuzunun n-hekzanol içerisinde 160 °C'de 24 saat reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Şekil 6.18).

Oluşan yeşil ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyanın türevi (**9**) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir. Elde edilen **9** bileşiği tetrahidrofuran, DMF ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde kolayca çözünmektedir. Yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, kütle ve elementel analiz gibi spektral veriler kullanılarak karakterize edilmiştir.

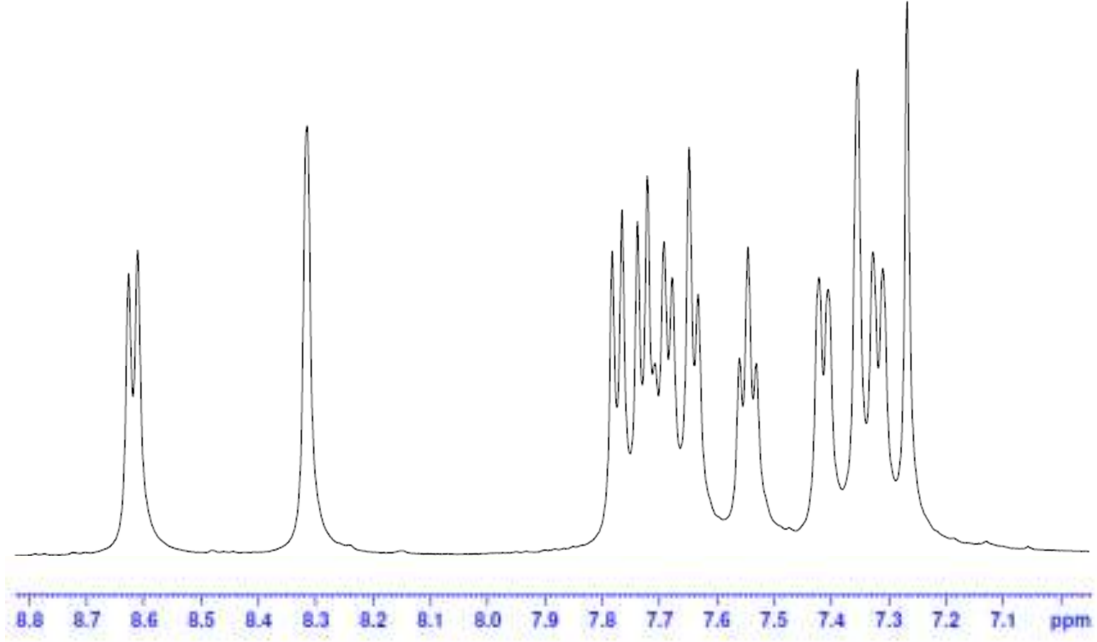
8 bileşiğin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik aromatik karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2232 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1638 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmeleri 3067 cm^{-1} de çıkmıştır (Şekil 6.19). **9** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin 2232 cm^{-1} olmaması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonunu doğrulamaktadır. **9** bileşiğin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1635 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmeleri 3060 cm^{-1} de çıkmıştır (Şekil 6.19).



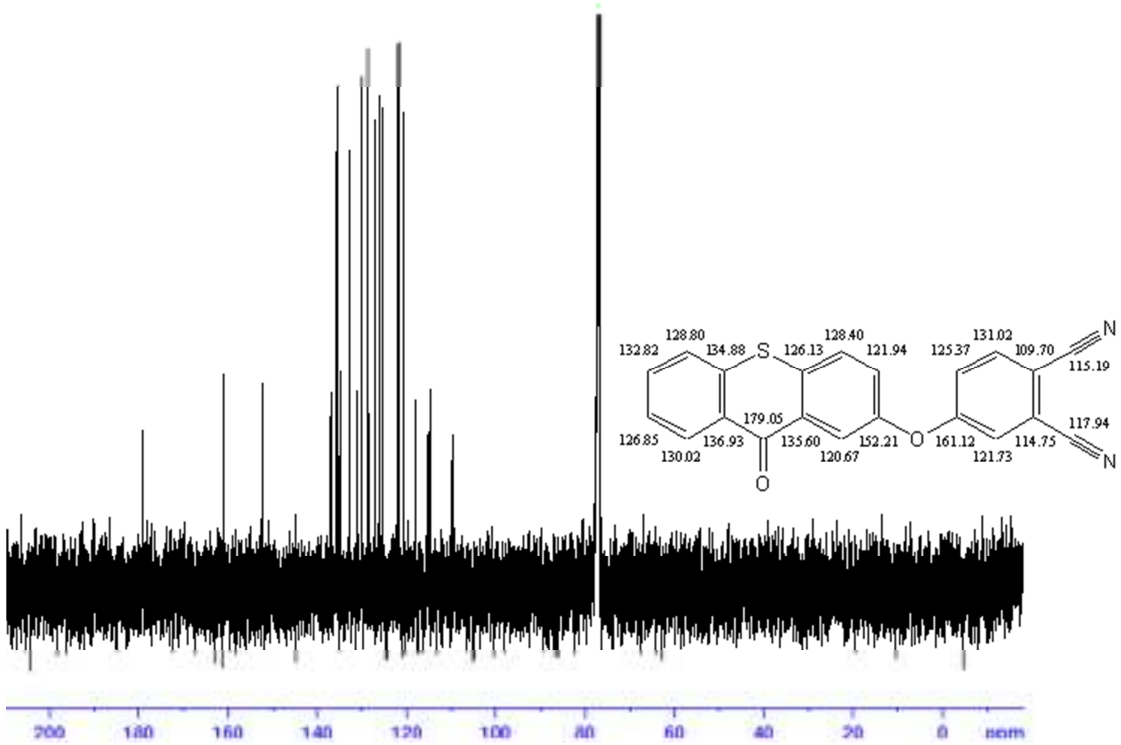
Şekil 6. 19 Bileşik **8** ve MPC (**9**) FT-IR Spektrumu (ATR)

8 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonların toplam integrasyonu 10 olup 8,66-8,57 ppm, 8,30 ppm ve 7,80-7,23 ppm aralığında

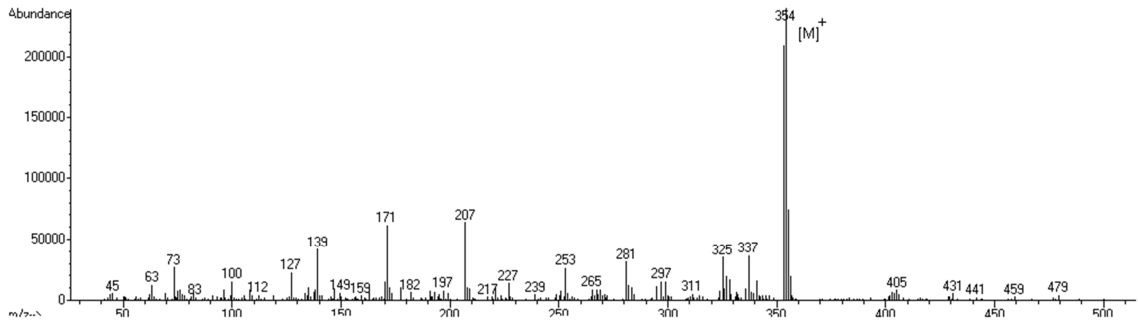
görülmektedir (Şekil 6.20). **8** bileşiğinin ^{13}C NMR verisi ^1H NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır (Şekil 6.21). **8** bileşiğinin GC-MS spektrumunda m/z 354 akb'de $[\text{M}]^+$ piki gözlenmiştir (Şekil 6.22).



Şekil 6. 20 **8** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

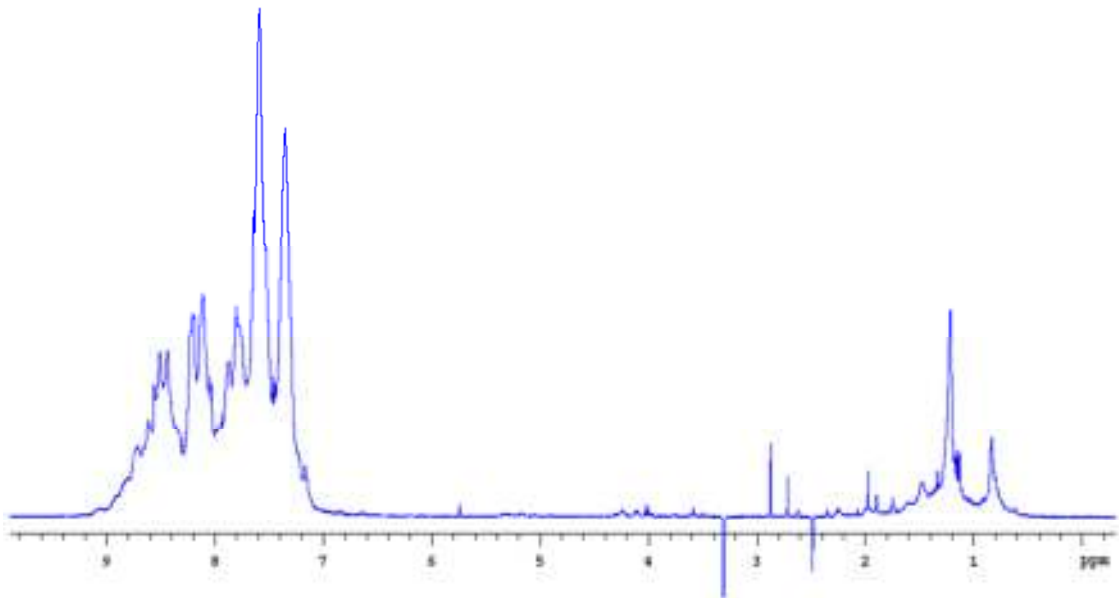


Şekil 6. 21 **8** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

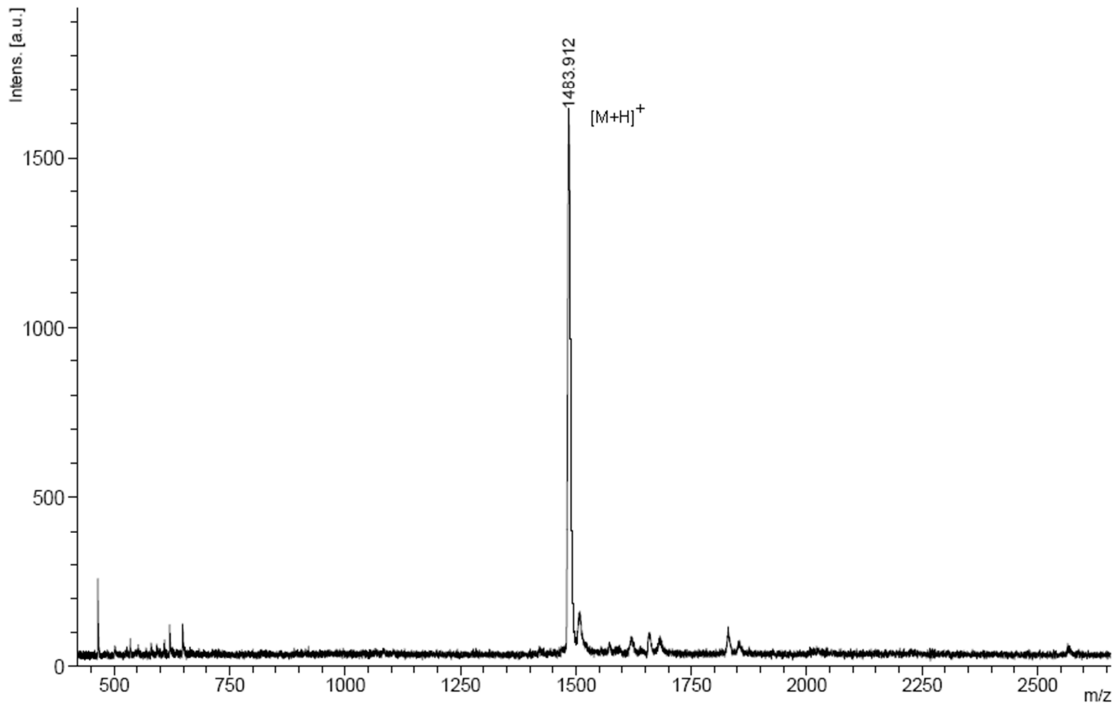


Şekil 6. 22 **8** bileşiğinin GC-MS spektrumunu

9 bileşiğine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar ^1H NMR sonucunda görülmüştür. **9** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklenildiği şekilde aromatik protonlar 9,12-7,20 ppm aralığında görülmektedir (Şekil 6.23). **8** bileşiğin ^1H NMR spektrumu **9** bileşiğinkine ile karşılaştırıldığında, **9** bileşiğinin spektrumu **8** bileşiğine göre daha geniş pikler vermektedir. Şekil 6.24’de **9** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z 1483,91 akb’de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki gözlenmiştir.



Şekil 6. 23 **9** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

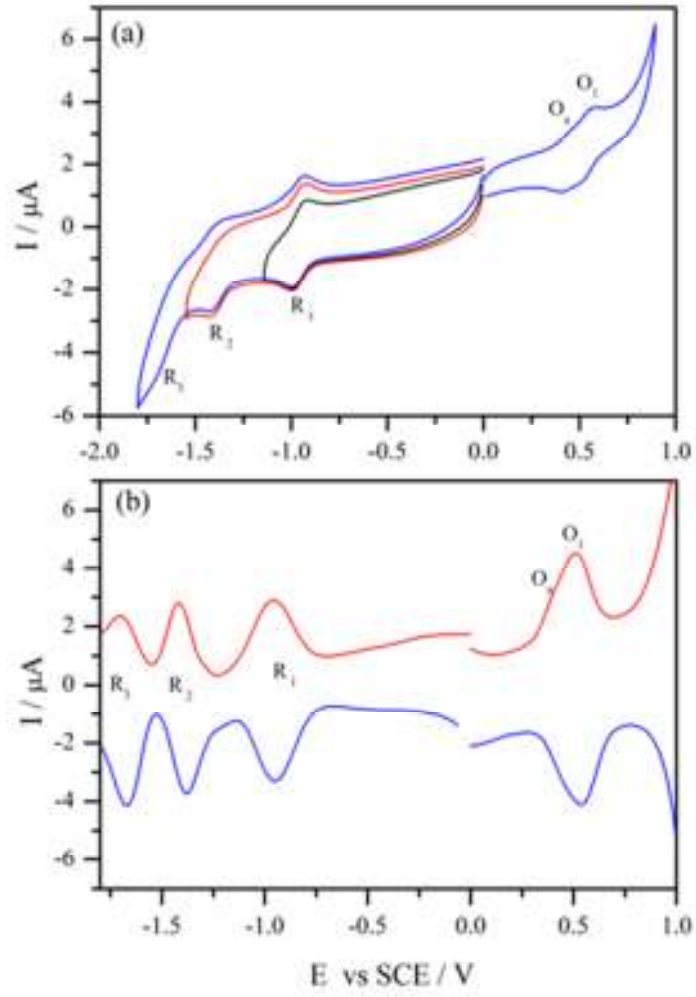


Şekil 6. 24 9 bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu

6.2 6 ve 7 Bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal sonuçlar:

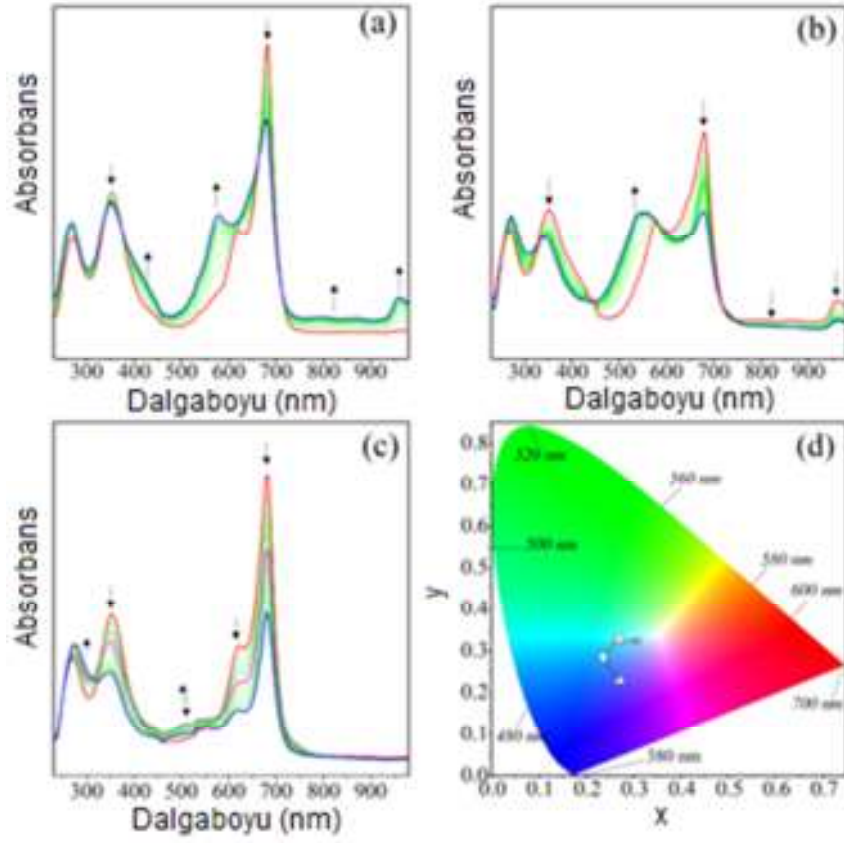
Tez çalışmasının ikinci aşamasında sentezlenmiş olan **6** ve **7** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

6 bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde tek yükseltgenme ve üç indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde **6** bileşiğinin bir tek elektron yükseltgenmesi 0,50 volt ve üç tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,95, -1,38 ve -1,67 voltur (Şekil 6.25).

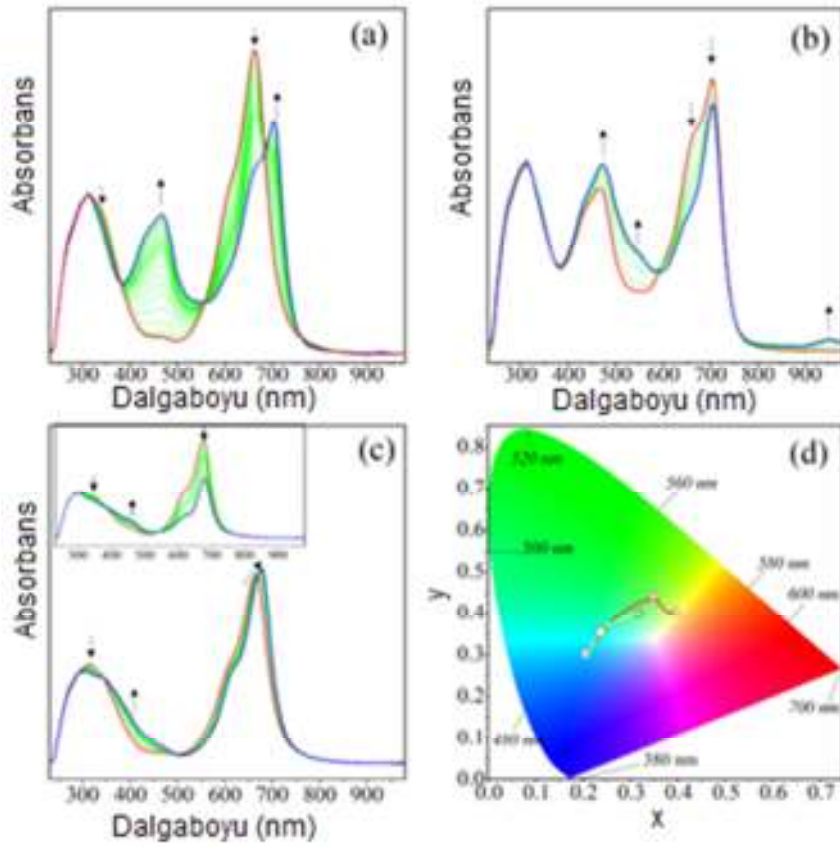


Şekil 6. 25 a) **6** bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) (çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde) b) **6** bileşiğinin kare dalga voltametrisi, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25 Hz

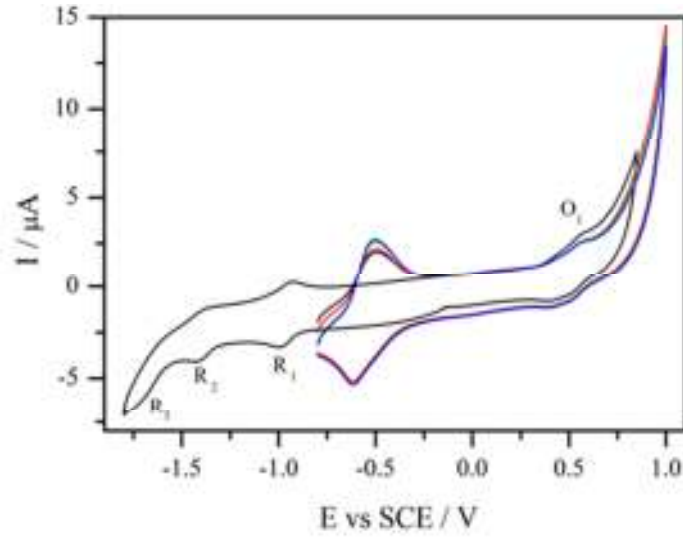
7 bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde iki yükseltgenme ve iki indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde **7** bileşiğinin iki tek elektron yükseltgenmesi 0,87, 0,30 volt ve iki tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,55 ve -1,55 voltur (Şekil 6.26).



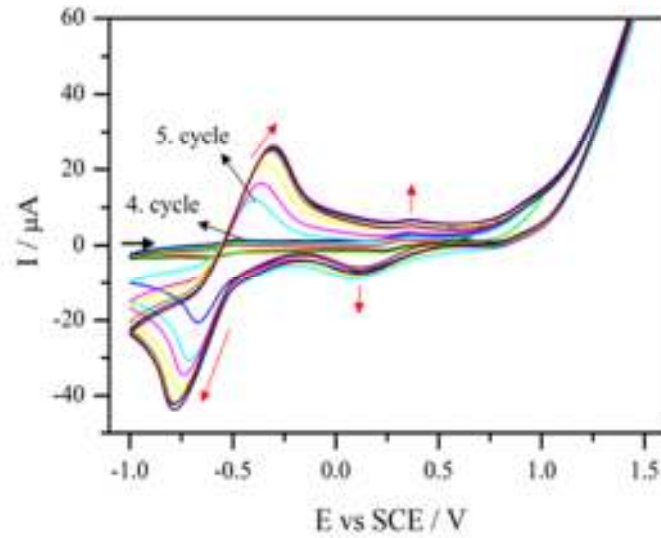
Şekil 6. 27 **6** bileşiğinin In-situ UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{app}:-1,10$ V b) $E_{app}:-1,40$ V c) $E_{app}:0,70$ V d) **6** bileşiğinin renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir; (□): $[Zn^{II}Pc^{-2}]$, (○): $[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$, (△): $[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$, (☆): $[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$)



Şekil 6. **7** bileşiğinin In-situ UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{app}:-0,70$ V b) $E_{app}:-1,70$ V c) $E_{app}:0,50$ V d) **7** bileşiğinin renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir; $\square$): $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$, $(\bigcirc)$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$, $(\triangle)$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2}$, $(\diamond)$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+1}$, $(\star)$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+2}$)



Şekil 6. 29 **6** bileşiğinin tekrarlanan dönüşümlü voltametri Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde

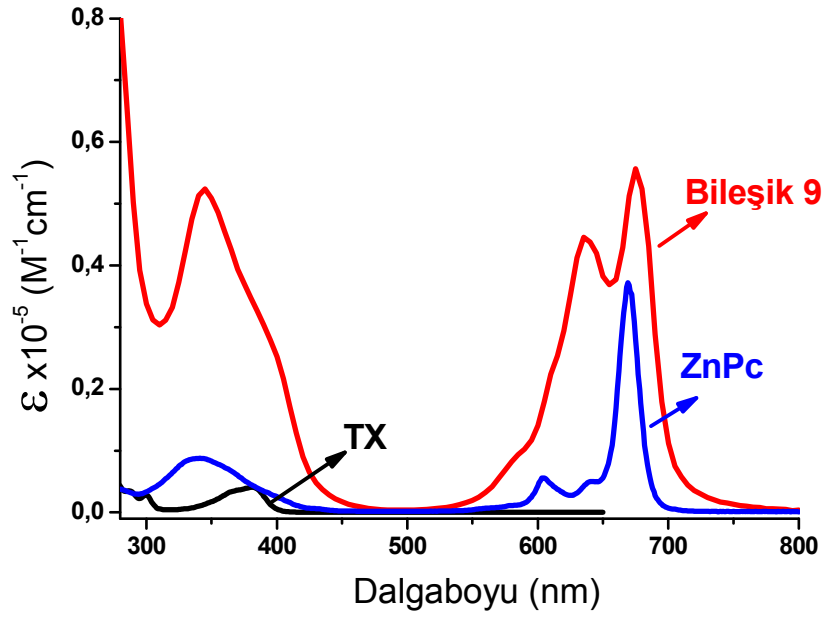


Şekil 6. 30 **7** bileşiğinin tekrarlanan dönüşümlü voltametri Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde

6.3 **9** Bileşiğinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

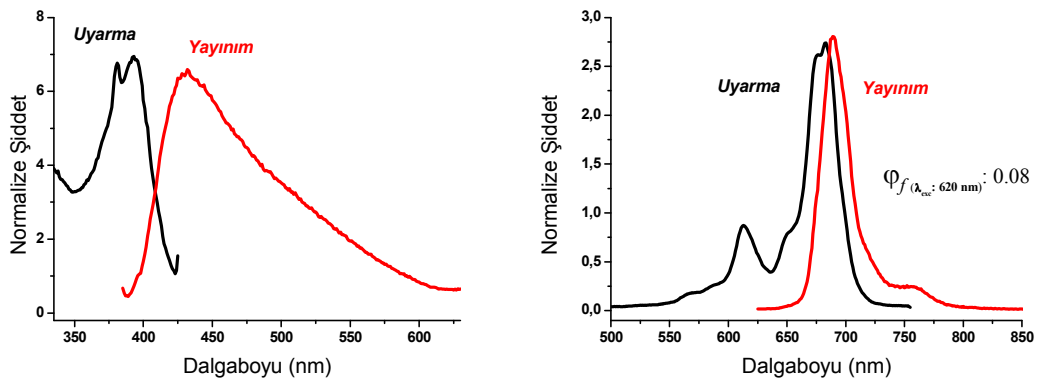
Floresans ve fosforesans tekniği, fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan en geçerli yöntemlerden biridir. Fotobaşlatıcıların ışıqla uyarılması sonrasında, temel hale dönmesi sırasında izlediği yolların belirlenmesine, polimerizasyonu başlatacak aktif parçacıkların oluşum mekanizmasının ve veriminin aydınlatılmasına katkıda bulunur.

TX, ZnPc ve **9** bileşiğinin DMF içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 6.31’de verildi.



Şekil 6. 31 TX [$2,5 \times 10^{-4}$], ZnPc [$4,7 \times 10^{-5}$] ve **9** bileşiği [$2,4 \times 10^{-5}$]'nin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

9 bileşiğin DMF içinde alınan UV spektrumu 675 nm'de Q bandı ve 345 nm'de B bandı görülmüştür ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri doğrulamaktadır. Ayrıca UV absorpsiyon spektrumunda 390 nm civarında TX kromoforuna ait olan absorpsiyon omuz şeklinde gözlenmektedir. **9** bileşiğinin molar absorptivite katsayısı 345 nm(ϵ_{345})'de $27456 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 675 nm(ϵ_{675})'de $53265 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.



Şekil 6. 32 Oda sıcaklığında DMF içerisinde **9** bileşiğinin floresans uyarma ve yayınım spektrumları a) $\lambda_{\text{uyarma}}=380 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{yayınım}}=430 \text{ nm}$ b) $\lambda_{\text{uyarma}}=620 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{yayınım}}=760 \text{ nm}$

Sentezlenen **9** bileşiğinin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için floresans ve fosforesans spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Uygun çözücü içerisinde çözölen **9**

bileşiğı belirli dalgaboyunda aydınlatılarak floresans yayılım spektrumu ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarakta **9** bileşiğıne ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. **9** bileşiğinin singlet enerjileri (E^S), floresans uyarma ve yayılım spektrumlarının çakıştığı dalgaboyuna karşılık gelen enerji değeri bulunarak saptandı. Bununla birlikte triplet enerjisi (E^T), fosforesans yayılım spektrumunun maksimum noktasının dalga boyu kullanılarak hesaplandı.

Sentezlenen **9** bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanmış çözeltisinin 380 ve 620 nm’lerde uyarılmasıyla floresans uyarma ve yayılım spektrumları elde edildi. Şekil 6.32’de gösterildiğı gibi **9** bileşiğı için uyarma ve yayılım grafikleri birbirinin ayna görüntüsü şeklindedir.

Floresans kuantum verimi (Φ_F) , floresans işleminin verimini gösteren bir büyüklüktür. **9** bileşiğinin floresans kuvantum verimi DMF içerisinde, standart olarak sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın ($\Phi_F = 0,20$)’in kullanılmasıyla [276] Eşitlik 4.1’e göre; $\Phi_F = 0,08$ olarak hesaplandı [277]. **9** bileşiğinin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının singlet enerjisi 409 nm’de 292,5 kJ/mol, 686 nm’de 174,4 kJ/mol olarak hesaplandı.

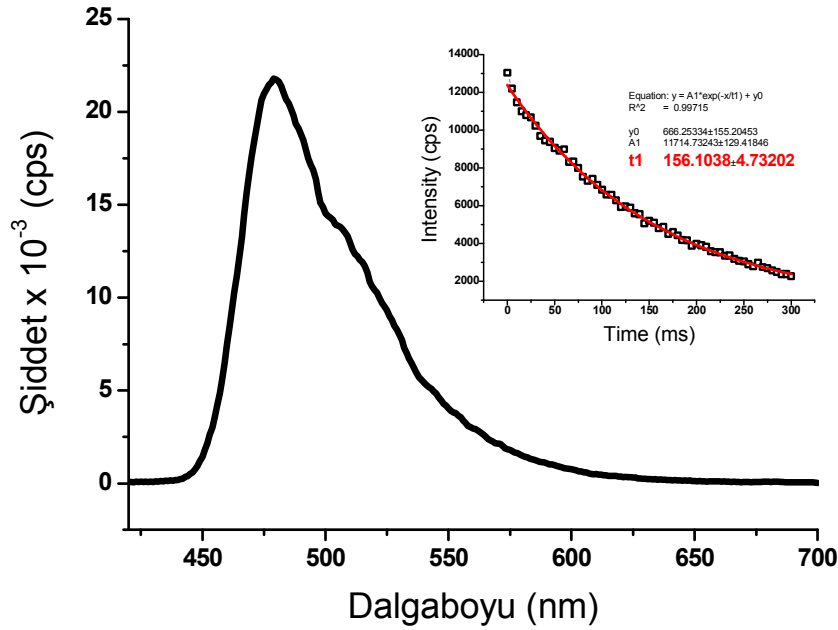
Fotobaşlatıcıların fosforesans ömrü (T_F), fosforesans şiddetinin 1. dereceden kinetiğe göre azalmasının hesaplanmasıyla elde edildi. Fotobaşlatıcı ve polimerin fosforesans ömürlerinin birbirine yakın olması tiyokzanton gruplarının polimer zincirine bağlandığını göstermektedir [278].

9 bileşiğinin triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinmek için fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi.

77 K’de 2-metil tetrahidrofuran içinde gerçekleştirilen ölçüm sonucunda **9** bileşiğinin fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{maks} = 476$ nm) karşı gelen triplet enerjisi 251 kJ/mol olarak ve 515 nm’deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 156 ms olarak hesaplandı (Şekil 6.33).

Ketonlar C=O bağının titreşiminden dolayı ketonların en düşük triplet halinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait fosforesansı genellikle düzenli, $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet geçişleri ise düzensizdir. Buna ek olarak $n \rightarrow \pi^*$ triplet geçişlerinin fosforesans ömürleri $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet geçişlerine kıyasla (100 ms’ den daha büyük) önemli ölçüde düşüktür (birkaç milisaniye kadar). Bu

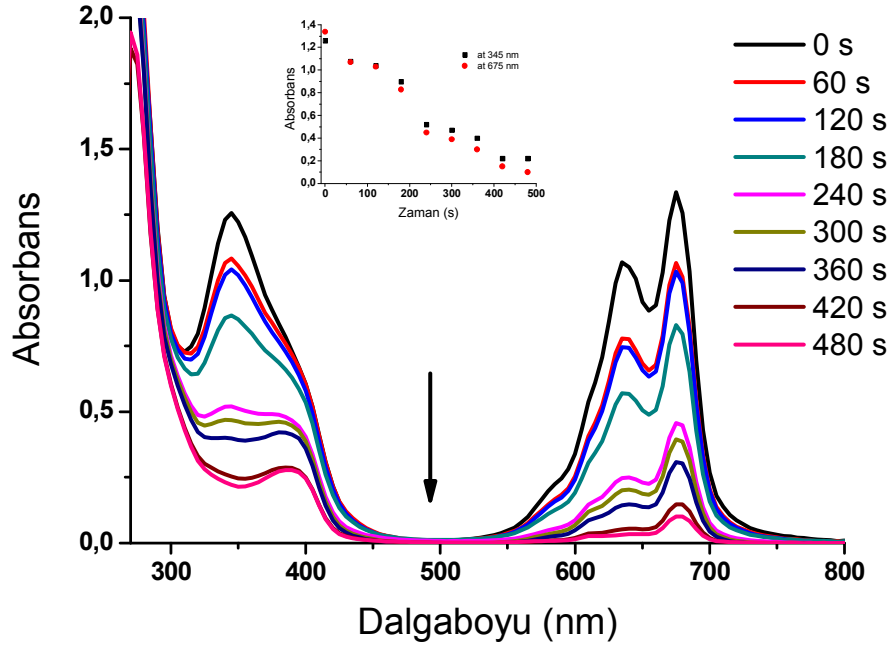
nedenle fotobaşlatıcıların, geniş düzensiz fosforesans spektrumları ve uzun fosforesans ömürlerinden dolayı, **9** bileşiği için 156 ms, en düşük triplet enerjiye ait geçişlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ karakterinde olduğu anlaşılmaktadır [37], [278], [279], [280], [281].



Şekil 6. 33 **9** bileşiğinin 77 K’de 2-metil tetrahidrofuran içerisinde alınan fosforesans emisyon spektrumu ve fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği

6.4 **9** Bileşiğinin Fotobeyazlaşma ve Fotopolimerizasyon Çalışmaları

Fotobeyazlaşma; ftalosiyanin bileşiğinin ışımayla bozunduğu prostestir. Bu proses, metalli ftalosiyaninlerin kararlılığının tayini için kullanılmaktadır. Fotokataliz olarak kullanımı düşünülen moleküllerin kararlılıklarının, fotobeyazlaşma prosesi ile tayin edilmeleri özellikle önemlidir. **9** bileşiğinin DMF içerisindeki fotobeyazlaşma karşı olan kararlılıklarının tespiti; ışıma altında Q bandının yoğunluğundaki azalmanın zamana karşı takip edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. **9** bileşiğinin DMF içerisindeki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlenmiştir. Aydınlatma Xenon lamba kullanılarak yapılmıştır ve 480 saniye sonunda **9** bileşiğinin absorpsiyon pikinin Şekil 6.34’de gösterildiği gibi azaldığı görülmüştür.



Şekil 6. 34 **9** bileşiğinin $[2,4 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotobeyazlaşması

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan TX-ZnPc'nin oksijen ortamında ve yardımcı başlatıcı olarak N-metildietanolamin (MDEA) ilavesiyle fotobaşlatma etkinliği incelendi ve sonuçlar inert atmosferde elde edilen sonuçlarla kıyaslandı (Çizelge 6.1).

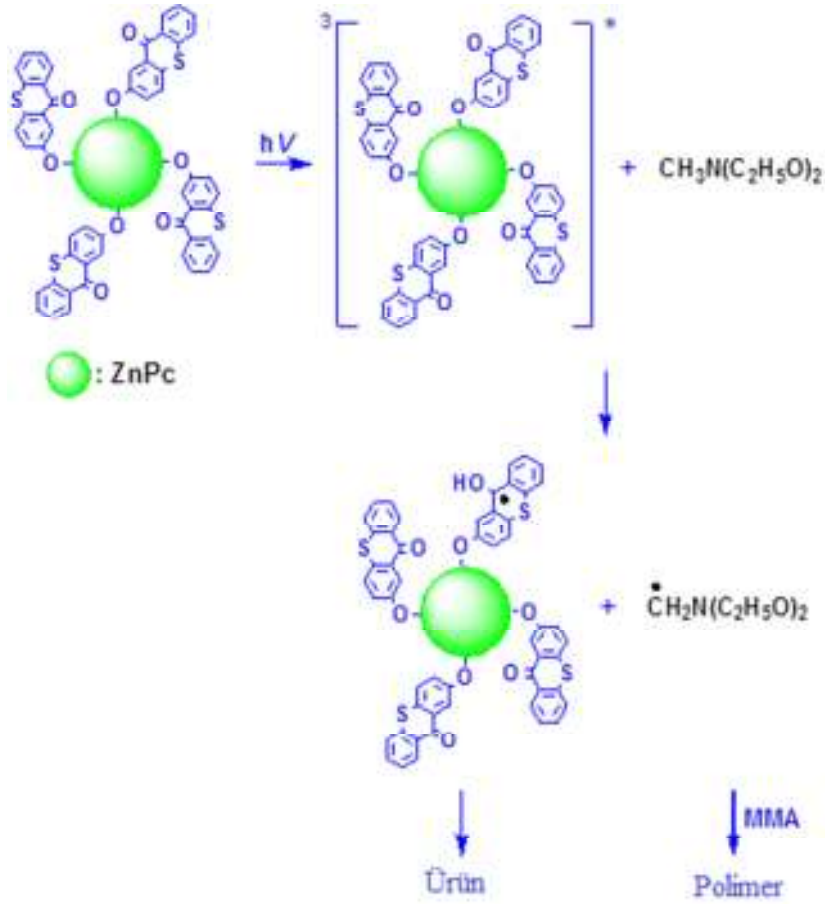
Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler metil metakrilatın **9** bileşiği ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu tetrahidrofuran içerisinde sahip 8 adet 11 W'lık siyah lamba sistemi ile aydınlatılarak gerçekleştirildi. Tiyokzanton ve çinko (II) ftalosiyanın içeren tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcıdır. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan MDEA varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütüldü ve sonuçlar Çizelge 6.1'de verildi. **9** bileşiğinin II. tip fotobaşlatıcı olmasından dolayı MDEA yardımcı başlatıcısı kullanılmadan herhangi bir polimerizasyon reaksiyonunu başlatamamaktadır. Ancak polimerizasyon reaksiyonlarında MDEA'nin yardımcı başlatıcı olarak kullanılmasına rağmen, hava atmosferinde MMA'nın polimerizasyonunda dönüşüm oranları %4'ün üzerine çıkmamaktadır. Bilindiği gibi ftalosiyanın türevleri UV ışık altında singlet oksijen üretebilirler. MMA polimerizasyonunda elde edilen düşük polimerizasyon dönüşümü değerleri, polimerizasyon reaksiyonları sırasında ftalosiyanın singlet oksijen üretmesi sonucunda triplet haldeki **9** bileşiği radikallerinin sönmüldüğünü göstermektedir.

Literatürlere göre [282-284] aminler fotopolimerizasyon reaksiyonlarında iki önemli role sahiptir. Birincisi, aminler sinerjist olarak hareket edebilir, yani fotouyarılmış türlerden hidrojen alırlar ve başlatıcı olarak davranan amin türevi radikalleri meydana getirirler. Aminlerin ikinci rolü ise zincir reaksiyonu ile polimerizasyon ortamındaki oksijen konsantrasyonunu azaltırlar.

Fotopolimerizasyonunda yardımcı başlatıcı olarak kullanılan MDEA, α -aminoalkil başlatıcı radikallerini üretmenin yanısıra oksijen inhibisyonu etkisi ile yarışamaz (Şekil 6.35). Bunun bir sonucu olarakta, MMA'nın **9** bileşiği ile başlatılmış polimerizasyonunda MDEA varlığında düşük bir monomer dönüşüm yüzdeleri gözlemlendi.

Çizelge 6. 1 MMA'nın MDEA varlığında **9** bileşiği ile tetrahidrofuran içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Bileşik 9 (mol L ⁻¹)	MDEA (mol L ⁻¹)	N ₂	Dönüşüm (%)
5 x 10 ⁻³	+	-	3.8
1 x 10 ⁻³	+	-	1
5 x 10 ⁻³	+	-	<1
5 x 10 ⁻³	-	+	0
1 x 10 ⁻³	-	+	0
[MMA]=4,68 mol L ⁻¹ , [MDEA]=5 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ , aydınlatma zamanı=60 dakika			



Şekil 6. 35 MDEA varlığında **9** bileşiğinin fotobaşlatıcı mekanizması

Sonuç olarak, üç kısımdan oluşan bu tezin ilk kısmında birçok organik çözücüde çözünür metalli ftalosiyanimler sentezlenmiş, ikinci kısımda elektropolimerize edilebilir EDOT gruplarını içeren ftalosiyanimler elde edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Son kısımda ise II. Tip bir fotobaşlatıcı olan tiyokzanton gruplarını içeren çinko ftalosiyanim sentezlenip fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve metilmetakrilatın fotopolimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Gümüş, G., Gül, A. ve Ahsen, V., (1997). "Synthesis and Characterization of New Soluble Metallo-phthalocyanines with Bulky Substituents", *New Journal of Chemistry*, 21: 589-594.
- [2] Dinçer, H.A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2004). "A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8: 1204-1208.
- [3] Şener, M.K., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2003). "Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines" , *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7: 617-623.
- [4] Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroğlu, Ö., (2001). "Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents", *Monatshefte für Chemie*, 132: 813-819.
- [5] Bayir, Z.A., (2005). "Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 65: 235-242.
- [6] Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Grinberg, S., Lever, A.B.P. ve Tomer, K.B., (1985). "Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63: 623-631.
- [7] Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., (Eds), (1989, 1993, 1996). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York.
- [8] Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. ve Van Lier, J.E., (1994). "The Syntheses of 2,9,16,23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines", *Canadian Journal of Chemistry*, 72: 1990-1998.
- [9] McKeown, N.B., (2003). "With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine", In *Porphyrin Handbook*, 15: 61-124.
- [10] Lukyanets, E.A. ve Nemykin, V.N., (2010). "The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14: 1-40.
- [11] Nemykin, V.N. ve Lukyanets, E.A., (2010). "Synthesis of substituted phthalocyanines", *ARKIVOC*, 1: 136-208.

- [12] Lukyanets, E.A., (1999). "Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3: 424-432.
- [13] Kahl, S.B. ve Li, J., (1996). "Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy", *Inorganic Chemistry*, 35: 3878-3880.
- [14] Reddy, P.Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H.J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Yum, J-H., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M. ve Nazeeruddin, M.K., (2007). "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", *Angewandte Chemie International Edition*, 46: 373-376.
- [15] Giribabu, L., Kumar, C.V., Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, C.S., Jang, S-R., Yum, J-H., Nazeeruddin, M.K. ve Gratzel, M., (2007). "Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91: 1611-1617.
- [16] Gürek, A.G., Basova, T., Luneau, D., Lebrun, C., Kol'tsov, E., Hassan, A.K. ve Ahsen, V., (2006). "Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of mesomorphic octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes", *Inorganic Chemistry*, 45: 1667-1676.
- [17] Koca, A., Şener, M.K., Koçak, M.B. ve Gül, A., (2006). "Investigation of the electrocatalytic activity of metallophthalocyanine complexes for hydrogen production from water", *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 2211-2216.
- [18] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., (1996). "Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Applied Organometallic Chemistry*, 10: 557-577.
- [19] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., (1988). "Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 27: 1287-1291.
- [20] McKeown, N.B., (1988). *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [21] Drechsler, U., Pfaff, M. ve Hanack, M., (1999). "Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy", *European Journal of Organic Chemistry*, 1999: 3441-3453.
- [22] Liu W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M. ve Vicente, M.G.H., (2005). "Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines", *Journal of Medicinal Chemistry*, 48: 1033-1041.
- [23] Choi, C., Tsang, P., Huang, J., Chan, E.Y.M., Ko, W., Fong, W. ve Ng, D.K.P., (2004). "Synthesis and in vitro photodynamic activity of new hexadeca-carboxy phthalocyanines", *Chemical Communications*, 1: 2236-2237.

- [24] Roze, M.P., Berzin'sh, E.L., Neiland, O.Y., (1992). "Synthesis of 3,4-Dicyanophenylmalonic esters and Their Use in the Production of Soluble Phthalocyanines", *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 28: 827-830.
- [25] Şener, M.K., Koca, A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2007). "Synthesis and electrochemical characterization of biphenyl-malonic ester substituted cobalt, copper, and palladium phthalocyanines", *Polyhedron*, 26: 1070-1076.
- [26] Şener, M.K., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2008). "Novel phthalocyanines with naphthalenic substituents", *Transition Metal Chemistry*, 33: 867-872.
- [27] Yılmaz, Y., Şener, M.K., Erden, İ. ve Avcıata, U., (2009). "Derivatization and in situ metallation of phthalocyanines using click chemistry", *Polyhedron*, 28: 3419-3424.
- [28] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (2000). "Novel crown ether-substituted phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 45: 9-14.
- [29] Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.H., Waybright, S.M. ve Reynolds, J.R., (2003). "Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives", *Advanced Materials*, 15: 855-879.
- [30] Roncali, J., Blanchard, P. ve Frere, P., (2005). "3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems", *Journal of Materials Chemistry*, 15: 1589-1610.
- [31] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", *Advanced Materials*, 12: 481-494.
- [32] Skotheim, T.A. ve Reynolds, J.R. (Eds.), (2007). *Handbook of Conducting Polymers*, Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [33] Balog, M., Rayah, H., Derf, F.L. ve Salle, M., (2008). "A versatile building block for EDOT or PEDOT functionalization", *New Journal of Chemistry*, 32: 1183-1188.
- [34] Ak, M., Şahmetlioğlu, E. ve Toppare, L., (2008). "Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties of poly(1,6-bis(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)hexane) and its copolymer with EDOT", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621: 55-61.
- [35] Kingsborough, R.P. ve Swager, T.M., (2000). "A Highly Conductive Macrocyclic-Linked Metallophthalocyanine Polymer", *Angewandte Chemie International Edition*, 39: 2897-2900.
- [36] Timpe, H.J., Ulrich, S., Decker, C. ve Fouassier, J.P., (1993). "Photoinitiated polymerization of acrylates and methacrylates with decahydroacridine-1,8-dione/onium salt initiator systems", *Macromolecules*, 26: 4560-4566.
- [37] Balta, D.K., Cetiner, N., Temel, G., Turgut, Z. ve Arsu, N., (2008). "An annelated thioxanthone as a new Type II initiator", *Journal of Photochemistry and Photobiology: A*, 199: 316-321.

- [38] Pappas, S.P., (1978). UV Curing Science and Technology, Technology Marketing Corp Norwalk, CA.
- [39] Davidson, R.S., (1983). "The Chemistry of Excited Complexes: a Survey of Reactions", *Advances in Physical Organic Chemistry*, 19: 1-130.
- [40] Tunc, D. ve Yagci, Y., (2011). "Thioxanthone-ethylcarbazole as a soluble visible light photoinitiator for free radical and free radical promoted cationic polymerizations", *Polymer Chemistry*, 2: 2557-2563.
- [41] Encinas, M.V., Rufs, A.M., Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Schmith, K., Neumann, M.G. ve Allen, N.S., (2002). "The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators", *Polymer*, 43: 3909-3913.
- [42] Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Rufs, A.M., Bueno, C. ve Encinas, M.V., (2002). "Photochemical study and photoinitiation activity of macroinitiators based on thioxanthone", *Polymer*, 43: 4591-4597.
- [43] Corrales, T., Catalina, F., Allen, N.S. ve Peinado, C., (2005). "Novel Water Soluble Copolymers Based on Thioxanthone: Photochemistry and Photoinitiation Activity", *Journal of Photochemistry and Photobiology: A*, 169: 95-100.
- [44] Moser, F.H. ve Thomas, A.L. (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [45] Braun, A. ve Tcherniac, J. (1907). "Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phatalamid", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40: 2709-2714
- [46] Gregory, P., (2000). "Industrial applications of phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4: 432-437.
- [47] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. ve Thomas, A.L., (1929). *Scottish Dyes*, United Kingdom Patent, No: GB322169.
- [48] Linstead, R.P., (1934). "Phthalocyanines I. A new type of synthetic coloring matters", *Journal of the Chemical Society*, 28: 1016-1017.
- [49] Linstead, R.P. ve Lowe, A.R., (1934). "Phthalocyanines V. The molecular weight of magnesium phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society*, 28: 1031-1033.
- [50] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). *Phthalocyanines Properties and Application*, 12, VCH, Weinheim.
- [51] Linstead, R.P., (1933). "The phthalocyanines : a new class synthetic clours", *British Association for the Advancement of Science Report*, 465-466.
- [52] Lever, A.B.P., (1965). "The Phthalocyanines", *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7: 27-114.

- [53] Sobbi, A.K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D.J., (1993). "Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II*, 3: 481-488.
- [54] Diebach, H. ve Von Der Weid, E., (1927). "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids", *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886-888.
- [55] Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996). "Azaporphyrins; Structure of Reaction Centre and Reactions of Complex Formation", *Coordination Chemistry Reviews*, 147: 41-86.
- [56] Sharman, W.M. ve Van Lier, J.E., (2003). "The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis", *Synthesis of Phthalocyanine Precursors*, 15, 97: 1-60.
- [57] Stillman, M.J. ve Nyokong, T., (1989). "In Phthalocyanines: Properties and Applications", Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [58] Ceyhan, T., (1997). Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [59] Suito, E. ve Uyeda, N., (1963). "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, 193-196.
- [60] Rager, C., Schmid, G. ve Hanack, M., (1999). "Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines", *Chemistry-A European Journal*, 5: 280-288.
- [61] Iwatsu, F., Kobayashi, T. ve Uyeda, N., (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", *The Journal of Physical Chemistry*, 84: 3223-3230.
- [62] Sharp, H. J. ve Lardon, M., (1968). "Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine", *The Journal of Physical Chemistry*, 72: 3230-3235.
- [63] Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1936). "A General Investigation of Metallic Derivatives.", *Journal of the Chemical Society*, 1719-1736.
- [64] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis and Characterization of A New Trans-2,2'-Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine.", *Tetrahedron Letters*, 46: 6057-6061.
- [65] Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1 İminoisojndolinato) Uranium (V1) and Its Derivatives.", *Journal of the American Chemical Society*, 100: 4695-1705.
- [66] Guillaud, G., Simon, J. ve Germain, J.P., (1998). "Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors", *Coordination Chemistry Reviews*, 180: 1433-1484.

- [67] Moser, F.H. ve Thomas, A.L., (1983). "The Phthalocyanines, , Manufacture and Applications", CRC, Boca Raton, Florida.
- [68] Erbil, H.Y., (1985). Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları, TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü.
- [69] Ukei, K., (1973). "Lead Phthalocyanine", Acta Crystallographica, 29: 2290-2292.
- [70] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. ve Kuroda, H., (1982). "Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)", Acta Crystallographica, 38: 776 – 770.
- [71] Mack, J. ve Stillman M.J., (2001). "Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations", Coordination Chemistry Reviews, 219: 993-1032.
- [72] Nyokong, T., (2010). "Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines, in Functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding", 135: 45-87, Eds. Jiang, J., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [73] Tylleman, B., Aspeb, R.G., Gbabodea, G., Geerts, Y.H. ve Sergeyeva, S., (2008). "Ester-functionalized phthalonitriles and zinc phthalocyanines via palladium-catalyzed cyanation of 4,5-dichlorophthalates", Tetrahedron, 64: 4155-4161.
- [74] Freyer, W., Mueller, S. ve Teuchner, K., (2004). "Photophysical properties of benzoannelated metal- free phthalocyanines", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163: 231-240.
- [75] Tokumaru, K., (2001). "Photochemical and photophysical behaviour of porphyrins and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5: 77-86.
- [76] Eberhardt, W. ve Hanack, M., (1997). "Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines", Synthesis, 1: 95-100.
- [77] Wöhrle, D. ve Schnurpfeil, G., (1992). "Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases", Dyes and Pigments, 18: 91-102.
- [78] Dulog L. ve Gittinger A., (1993). "Synthesis and characterization of poly[2,3 ,9,10,16,17,23,24-octakis(dodecyloxycarbonyl) phthalocyaninatogermoxane]", Macromolecular Chemistan An Physics , 194: 493-500.
- [79] Wöhrle D. ve Preussner E., (1985). "Polymeric phthalocyanines and their precursors, 7. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid derivatives", Macromolecular Chemistan An Physics, 186: 2189-2207.
- [80] Thomas, A.L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [81] Gessler, A.E. ve Gans. D.M., U.S. Patent 2, 317, tarih: 27.04.1943.

- [82] Permut. A., (1953). American Ink Maker, 40-69.
- [83] Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., (1987). "Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines", Journal of the American Chemical Society, 109: 7433-7441.
- [84] Suzuki, Y. (1990). Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press., New York.
- [85] Ng, A.C.H. ,Li, X. ve Ng, D.K.P., (1999). "Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents", Macromolecules, 32: 5292-5298.
- [86] Van Haeringen, C.J., West, J.S., Davis, F. J., Gilbert, A., Hadley, P., pearson, S., Wheldon, A. E. ve Henbest, R. G. C. (1998). "The development of solid spectral filters fort he regulation of plant growht," Photochemistry and Photobiology, 67: 407-413.
- [87] Enokida, T., Hirohashi R.J. ve Nakamura T. (1990). "Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors", Journal on Imaging Sciences, 34: 234-242.
- [88] Zhang, J., Wang, H., Yan X., Wang., J., Shi J. ve Yan, D., (2005). "Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors", Advanced Materials, 17: 1191-1193.
- [89] Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Wang, C., Liu, Y. ve Zhu, D. (2006). "Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine", Advanced Materials, 18: 65-68.
- [90] Uehara, M.(2006). Pat. Appl., No:WO2006/075724 A1 tarih: 20.07.2006.
- [91] Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. ve Schlick, U., (1995). "Reaction of Cyanogen with Cobalt Phthalocyanines", Inorganic Chemistry., 34: 3621-24.
- [92] Rostalki, J.ve Meissner; D. (2000). "Photocurrent spectroscopy: a new method fort he investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 63: 37-47.
- [93] Martinez-Díaz, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S. ve Torres, T., (2003). "New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores", Tetrahedron Letters, 44: 8475-8478.
- [94] Hagfeldt, A. ve Graetzel, M. (1995). "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", Chemical Reviews., 95: 49-68.
- [95] Bonnett , R., (1995). "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", Chemical Society Reviews, 24: 19-33.
- [96] Phillips, D. (1997). "Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines", Progress Reaction Kinetics, 22: 175-300.

- [97] Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K. ve Okura, I., (2000). "Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4: 278-284.
- [98] Shirakawa, H., Lewis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. ve Heeger A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977: 578-580.
- [99] Cadogan, A., Lewenstam, A. ve Ivaska, A., (1992). "Anionic Responses of Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films", *Talanta*, 39: 617-620.
- [100] Hiller, M., Kranz, C., Huber, J., Bauerle, P. ve Schuhmann, W., (1996). "Amperometric Biosensors Produced by Immobilization of Redox Enzymes at Polythiophene- Modified Electrode Surfaces", *Advanced Materials*, 8: 219-222.
- [101] Hwang, B.-J., Santhanam, R., Wu, C.-R. and Tsai, Y.-W. (2003). Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline in trifluoroacetic acid/lithium perchlorate/propylene carbonate medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7: 678-683.
- [102] Trivedi, D.C., (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 505-572 (Ed: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, UK.
- [103] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C. ve MacDiarmid A.G., (1977). "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Physical Review Letters* 39: 1098-1101.
- [104] Dekker, M., (1998). *Handbook of Conducting Polymers* 2nd ed. (Eds: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), New York.
- [105] Feast, W.J, Tsibouklis, J., Pouwer, K.L., Groenendaal, L. ve Meijer, E.L., (1996). "Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers", *Polymer*, 37: 5017-5047.
- [106] Epstein, A.J. ve Yang, Y., (1997). "Polymeric and Organic Electronic Materials and Applications", *MRS Bulletin*, 22: 13-56.
- [107] Groenendaal, B.L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", *Advanced Materials*, 12: 481-494.
- [108] Jonas, F. ve Schrader, L., (1991). "Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes", *Synthetic Metals*, 41: 831-836.
- [109] Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G. ve Jonas, F., (1994). "Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Polyalkylenedioxythiophenes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369: 87-92.
- [110] AGFA'S PEDT/PSS (ORGACON) products <http://www.agfa.com/scf/polymer>, 20/04/2012.

- [111] Bobacka, J., Lewenstam, A. ve Ivaska, A., (2000). "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Oxidized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Film Electrodes in Aqueous Solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489: 17-27.
- [112] Elsenbaumer, R.L., Eckhardt, H., Iqbal, Z., Toth, J. ve Baughman, R.H., (1985). "Chiral Metals: Synthesis and Properties of a New Class of Conducting Polymers Molecular", *Crystals and Liquid Crystals*, 118: 111-116
- [113] Goto, H. ve Akagi, K., (2006). "Optically Active Electrochromism of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Synthesized by Electrochemical Polymerization in Lyotropic Liquid Crystal of Hydroxypropyl Cellulose/Water: Active Control of Optical Activity", *Chemistry of Materials*, 18: 255-262.
- [114] Crossley, R.J., (1995). *Chirality and The Biological Activity of Drugs*. Boca Raton, CRC Press.
- [115] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, (1978), "Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene", *Journal of Chemical Physics*, 69: 5098-5104.
- [116] MacDiarmid, A.G., (1976). "Quenching of triplet states by inorganic ions. Energy transfer and charge transfer mechanisms" , *Journal of the American Chemical Society*, 98: 3884-3891.
- [117] Lethebey, H., (1862). "XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *Journal of Chemical Society*, 15: 161-163.
- [118] Waltmann, R.J., (1986). "Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology", *Canadian Journal of Chemistry*, 64: 76-95.
- [119] Basescu, N., Liu, Z.X., Moses, D., Heeger, A.J., Naarmann, H. ve Theophilou, N., (1987). "High electrical conductivity in doped polyacetylene", *Nature*, 327: 403-405.
- [120] Naarmann, H., Theophilou, N., (1987). "New process for the production of metal-like, stable polyacetylene", *Synthetic Metals*, 22: 1-8.
- [121] Reddinger, J.L., ve Reynolds, J.R., (1999). "Molecular Engineering of p - Conjugated Polymers", *Advances in Polymer Science*, 145: 57-123.
- [122] Nalwa, H.S., (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, Chichester, UK.
- [123] Skotheim, T.A., (Ed.), (1986). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York.
- [124] Wilbourn, K. ve Murray, R.W., (1988). "The d.c. redox versus electronic conductivity of the ladder polymer poly(benzimidazobenzophenanthroline)", *The Journal of Physical Chemistry*, 92: 3642-3648.
- [125] Pomerantz, M., (1998). In *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed.: T. A. Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., 227, Ed: Marcel Dekker: New York.

- [126] Blasse, G. ve Grubmaier, B.C., (1994). "Radiative Return to the Ground State: Emission", *Luminescent Materials*, 33-70, Springer-Verlag.
- [127] Gorman, C.B., ve Grubbs, H.R., (1991). "The interplay between synthesis structure and properties", *Conjugated Polymers*, 12: 1-48.
- [128] Heinze, J., (1990). "Electronically Conducting Polymers", *Topics in Current Chemistry*, 152: 1-47.
- [129] Lyons, M.E.G., (1997). Transport and Kinetics in Electroactive Polymers. IN PRIGOGINE, I. & S. A. RICE (Eds.) *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, John Wiley & Sons, New York.
- [130] Roncali, J., (1992). "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chemical Reviews*, 92: 711-738.
- [131] Chan, H.S.O. ve Ng, S.C., (1998). "Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers", *Progress in Polymer Science*, 23: 1167-1231.
- [132] Kalacioglu, E., Toppare, L. ve Yagci, Y., (2000). "Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(2-(N-pyrrolyl)ethylvinylether) and polypyrrole", *Synthetic Metals*, 108: 1-7.
- [133] Genies, E.M., Bidan, G. ve Diaz, A.F., (1983). "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149: 101-113.
- [134] Waltman, R.J ve Bargon, J., (1984). "Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations", *Tetrahedron* 40: 3963-3970.
- [135] Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A. ve Pagani, G., (1993). "Thiophene oligomers as polythiophene models. 1. Anodic coupling of thiophene oligomers to dimers: a kinetic investigation", *Chemistry of Materials*, 5: 430-436.
- [136] Audebert, P. ve Hapiot, P., (1995). "Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiophenes. Identification of the first steps. Existence of π -dimers in solution", *Synthetic Metals*, 75: 95-102.
- [137] Roncali, J., Yassar A. ve Garnier, F., (1988). "Electrosynthesis of highly conducting poly(3-methylthiophene) thin films", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988: 581-582.
- [138] Roncali, J., Yassar A. ve Garnier, F., (1989). "Highly conducting thin-films of polythiophenes", *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* 86: 85-92.
- [139] Marque, P., Roncali, J. ve Garnier, F., (1987). "Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 218: 107-118.
- [140] Krische B. ve Zagorska, M., (1989). "The polythiophene paradox", *Synthetic Metals*, 28: 263-268.

- [141] Gratzl, M., Hsu, D.F., Riley, A.M. ve Janata, J., (1990). "Electrochemically deposited polythiophene. 1. Ohmic drop compensation and the polythiophene paradox", *Journal of Physical Chemistry*, 94: 5973-5981.
- [142] Kirchmeyer, S. ve Reuter, K., (2005). "Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)", *Journal of Materials Chemistry*, 15: 2077-2088.
- [143] Sakmeche, N., Aeiyaich, S., Aaron, J.J., Jouini, M., Lacroix, J.C. ve Lacaze, P.C., (1999). "Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4 ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium", *Langmuir*, 15: 2566-2574.
- [144] Jonas, F. ve Heywang, G., (1994). "Technical applications for conductive polymers", *Electrochimica Acta*, 39: 1345-1347.
- [145] Gogte, V.N., Shah, L.G., Tilak, B.D., Gadekar, K.N. ve Sahasrabudhe, M.B., (1967). "Synthesis of potential anticancer agents-I: Synthesis of substituted thiophenes", *Tetrahedron*, 23: 2437-2441.
- [146] Bayer AG, (1988). European Patent Office, 339-340.
- [147] Holzer, W., Schmid, E. ve Slatin, C., (1994). "On the reaction of diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate with 1,2-dibromoethane", *Monatshefte für Chemie*, 125: 1287-1291.
- [148] Coffey, M., McKellar, B.R., Reinhardt, B.A., Nijakowski, T. ve Feld, W.A., (1996). "A Facile Synthesis of 3,4-Dialkoxythiophenes", *Synthetic Communications*, 26: 2205-2212.
- [149] Heywang, G. ve Jonas, F., (1992). "Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers", *Advanced Materials*, 4: 116-118.
- [150] Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A. ve Reynolds, J.R., (1998). "Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios", *Chemistry of Materials*, 10: 896-902.
- [151] Welsh, D.M., Kumar, A., Morvant, M.C. ve Reynolds, J.R., (1999). "Fast electrochromic polymers based on new poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives", *Synthetic Metals*, 102: 967-968.
- [152] Sankaran, B. ve Reynolds, J.R., (1995). "disclosed the synthesis of 3 , 4-(l' -n-octyl) ethylenedioxythiophene, 3 , 4-(l' -n-tetradecyl) -ethylenedioxythiophene and their corresponding homopolymers", *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 72: 319-320.
- [153] Sankaran, B. ve Reynolds, J.R., (1997). "High-Contrast Electrochromic Polymers from Alkyl-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes)", *Macromolecules*, 30: 2582-2588.
- [154] Kumar, A. ve Reynolds, J.R., (1996). "Soluble Alkyl-Substituted Poly(ethylenedioxythiophenes) as Electrochromic Materials", *Macromolecules*, 29: 7629-7630.

- [155] Blohm, M.L., Pickett, J.E. ve VanDort, P.C., (1992). General Electric Company, US Patent 5 111 327.
- [156] Lima, A., Schottland, P., Sadki, S. ve Chevrot, C., (1998). "Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate", *Synthetic Metals*, 93: 33-41.
- [157] Stephan, O., Schottland, P., Le Gall, P.-Y., Chevrot, C., Mariet, C. ve Carrier, M.J., (1998). "Electrochemical behaviour of 3, 4-ethylenedioxythiophene functionalized by a sulphonate group. Application to the preparation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) having permanent cation-exchange properties", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443: 217-226.
- [158] Stephan, O., Schottland, P., Le Gall, P.-Y. ve Chevrot, C., (1998). "Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives", *Journal of Chemical Physics*, 95: 1168-1174.
- [159] Schottland P., Stephan, O., Le Gall, P.-Y. ve Chevrot, C., (1998). "Synthesis and polymerization of new monomers derived from 3,4-ethylenedioxythiophene", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95: 1258-1262.
- [160] Schottland, P., Fichet, O., Teyssie, D. ve Chevrot, C., (1999). "Langmuir-Blodgett films of an alkoxy derivative of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Synthetic Metals*, 101: 7-8.
- [161] Welsh, D.M., Kumar, A., Meijer, E.W. ve Reynolds, J.R., (1999). "Enhanced Contrast Ratios and Rapid Switching in Electrochromics Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivatives", *Advanced Materials*, 11: 1379-1382.
- [162] Bäuerle, P. ve Scheib, S., (1995). "Synthesis and characterization of thiophenes, oligothiophenes and polythiophenes with crown ether units in direct π -conjugation", *Acta Polymerica*, 46: 124-129.
- [163] Scheib, S. ve Bäuerle, P., (1999). "Synthesis and characterization of oligo- and crown ether-substituted polythiophenes-a comparative study", *Journal of Materials Chemistry*, 9: 2139-2150.
- [164] Kloeppner, L.J., Welsh, D.M. ve Reynolds, J.R., (1999). "Symmetrically Derivatized Poly(3,4-Propylenedioxythiophene)", *Polymer Preprints*, 40: 792-801.
- [165] Gregory, A. S., (1991). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Prepared via Electrochemical Polymerization of EDOT, 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT) and Their TMS Derivatives", *Advanced Materials*, 9: 795-798.
- [166] Welsh, D.M., Kloeppner, L.J, Reynolds, J.R., Kumar, A. ve Meijer, E.W., (1999). "regarding the synthesis of 3,4-(2',2'-dimethyl)-propylenedioxythiophene and 3,4-(2',2'-diethyl)propylenedioxythiophene" , *Polymer Preprints*, 40: 1206-1211.

- [167] Wang, C., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R. ve Kanatzidis, M.G., (1995). "Poly(3,4-ethylenedithiathienophene). A New Soluble Conductive Polythiophene Derivative", *Chemistry of Materials*, 7: 58-68.
- [168] Reddinger, J.L. ve Reynolds, J.R., (1996). "An Improved Route to 3,4-Thiophenedithiolate", *The Journal of Organic Chemistry*, 61: 4833-4834.
- [169] Merz, A., Schropp, R. ve Dötterl, E., (1995). "3,4-Dialkoxypyrroles and 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkoxyprophyrins", *Synthesis*, 1-795.
- [170] Sotzing, G. A., Thomas, C. A., Reynolds, J. R., Steel, P. J., (1998) "Low Band Gap, p- and n-Dopable Cyanovinylene Polymers Containing Ethylenedioxythiophene", *Macromolecules*, 31: 3750-3752.
- [171] Thomas, C.A., Zong, K., Schottland, P. ve Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)s as Highly Stable Aqueous-Compatible Conducting Polymers with Biomedical Implications", *Advanced Materials*, 12: 222-225.
- [172] Gaupp, C.L., Zong, K., Schottland, P., Thompson, B.C., Thomas, C.A. ve Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Organic Electrochemistry of a Highly Stable Electrochromic Polymer", *Macromolecules*, 33: 1132-1133.
- [173] Irvin, D.J. ve Reynolds, J.R., (1998), "Tuning the band gap of easily oxidized bis (2-thienyl) – and bis (2-(3,4-ethylenedioxythiophene))–phenylene polymers", *Polymers for Advanced Technologies*, 9: 260-265.
- [174] Sotzing, G.A., Reynolds, J.R. ve Steel, P.J., (1997). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives", *Advanced Materials*, 9: 795-798.
- [175] Akoudad, S. ve Roncali, J., (1998). "Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from a dimer precursor", *Synthetic Metals*, 93: 111-114.
- [176] Zhu, S.S. ve Swager, T.M., (1997). "Conducting Polymetallorotaxanes: Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization", *Journal of the American Chemical Society*, 119: 12568-12577.
- [177] Sotzing, G.A., Reynolds, J.R. ve Steel, P.J., (1996). "Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers", *Chemistry of Materials*, 8: 882-889.
- [178] Philips Electronics N.V., (1994). "Report having synthesized the a,a-coupled tetramer of EDOT-C6. Unfortunately, no synthesis/characterization is given", In *Eur. Patent* 615: 256.
- [179] Sotzing, G.A. ve Reynolds, J.R., (1995). "Poly[trans-bis(3,4-ethylenedioxythiophene)vinylene]: a low band-gap polymer with rapid redox switching capabilities between conducting transmissive and insulating absorptive states", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995: 703-704.

- [180] Sotzing, G.A., Reddinger, J.L. ve Reynolds, J.R., (1997). "Redox active electrochromic polymers from low oxidation monomers containing 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)", *Synthetic Metals*, 84: 199-201.
- [181] Sotzing, G.A., Reddinger, J.L., Katritzky, A.R., Soloducho, J., Musgrave, R. ve Reynolds, J.R., (1997). "Multiply Colored Electrochromic Carbazole-Based Polymers", *Chemistry of Materials*, 9: 1578-1587.
- [182] Larmat, F., Reynolds, J.R., Reinhardt, B.A., Brott, L.L. ve Clarson, S.J., (1997). "Comparative reactivity of thiophene and 3,4-(ethylenedioxy)thiophene as terminal electropolymerizable units in bis-heterocycle arylenes", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35: 3627-3636.
- [183] Lee, Y., Son, Y. ve Reynolds, J.R., (1999). "A Novel Soluble Electrochromic Polymer: Poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene]", *Polymer (Korea)*, 23: 299-304.
- [184] Kingsborough, R.P. ve Swager, T.M., (1999). "Transition Metals in Polymeric π -Conjugated Organic Frameworks", *Progress in Inorganic Chemistry*, 48: 123-231.
- [185] Kingsborough, R.P. ve Swager, T.M., (1998). "Electroactivity Enhancement by Redox Matching in Cobalt Salen-Based Conducting Polymers", *Advanced Materials*, 10: 1100-1104.
- [186] Kingsborough, R.P. ve Swager, T.M., (1999). "Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylideneimine)s: Correlation between Structure and Electronic Properties", *Journal of the American Chemical Society*, 121: 8825-8834.
- [187] Huchet, L., Akoudad, S. ve Roncali, J., (1998). "Electrosynthesis of Highly Electroactive Tetrathiafulvalene-Derivatized Polythiophenes", *Advanced Materials*, 10: 541-545.
- [188] Huchet, L. ve Roncali, J., (1998). "Polythiophenes substituted by tetrathiafulvalene: towards electroactive materials with hybrid conductivity", *Journal of Chemical Physics*, 95: 1270-1274.
- [189] Huchet, L., Akoudad, S., Levillain, E., Roncali, J., Emge, A. ve Bäuerle, P., (1998). "Spectroelectrochemistry of Electrogenenerated Tetrathiafulvalene-Derivatized Poly(thiophenes): Toward a Rational Design of Organic Conductors with Mixed Conduction", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102: 7776-7781.
- [190] Akoudad, S. ve Roncali, J., (1998). "Electrogenenerated poly(thiophenes) with extremely narrow bandgap and high stability under n-doping cycling", *Chemical Communications*, 1998: 2081-2082.
- [191] Akoudad, S. ve Roncali, J., (1999). "Electrogenenerated poly(thiophenes) with extremely low bandgap", *Synthetic Metals*, 101: 149-157.
- [192] Sotzing, G.A., Thomas, C.A. ve Reynolds, J.R., (1998). "Low Band Gap Cyanovinylene Polymers Based on Ethylenedioxythiophene", *Macromolecules*, 31: 3750-3752.

- [193] Thomas, C. A., Reynolds, J. R., (1999). "Lowering the Bandgap of Ethylenedioxythiophene (EDOT) Polymers: Cyanovinylene Linked Biheterocycles", ACS Symposium Series, 735: 367-373.
- [194] Buvat P. ve Hourquebie, P., (1998). "Synthesis and infrared properties of ethylenedioxythiophene and octylthiophene based copolymers", Journal de Chimie Physique, 95: 1180-1184.
- [195] Buvat P. ve Hourquebie, P., (1999). "Metallic properties of polythiophene based conducting polymers", Synthetic Metals, 101: 17-18.
- [196] Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S. ve Berlin, A., (1998). "Conducting polymers from anodic coupling of dithienylacetylenes. Electrochemistry and potential-driven conductive and magnetic properties", Synthetic Metals, 97: 245-254.
- [197] Mohanakrishnan, A.K., Kucke, A., Lyon, M.A., Lakshmikantham, M.V. ve Cava, M.P., (1999). "Functionalization of 3,4-ethylenedioxythiophene", Tetrahedron, 55: 11745-11754.
- [198] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M. ve Inganäs, O., (1994). "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue", Polymer, 35: 1347-1351.
- [199] Corradi, R. ve Armes, S.P., (1997). "Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", Synthetic Metals, 84: 453-454.
- [200] Philips Electronics N.V., (1993). Eur. Patent Application No. PHN 14, 385.
- [201] Philips Electronics N. V., (1993). Eur. Patent Application No. PHN 14, 562 EP-P.
- [202] De Leeuw, D.M., Kraakman, P.A., Bongaerts, P.F.G., Mutsaers, C.M.J. ve Klaassen, D.B.M, (1994). "Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators", Synthetic Metals, 66: 263-273.
- [203] Pettersson, L.A.A., Carlsson, F., Inganäs, O. ve Arwin, H., (1998). "Spectroscopic ellipsometry studies of the optical properties of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): an anisotropic metal", Thin Solid Films, 313, 314: 356-361.
- [204] Pettersson, L.A.A., Johansson, T., Carlsson, F., Arwin, H. ve Inganäs, O., (1999). "Anisotropic optical properties of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", Synthetic Metals, 101: 198-199.
- [205] Jonas, F. ve Morrison, J.T., (1997). "3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive coatings technical applications and properties", Synthetic Metals, 85: 1397-1398.
- [206] Bayer AG, (1991). Eur. Patent 440, 957.
- [207] Aasmundtveit, K.E., Samuelsen, E.J., Pettersson, L.A.A., Inganäs, O., Johansson, T. ve Feiderhans, R., (1999). "Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", Synthetic Metals, 101: 561-564.

- [208] Xing, K.Z., Fahlman, M., Chen, X.W., Inganäs, O. ve Salaneck, W.R., (1997). "The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS", *Synthetic Metals*, 89: 161-165.
- [209] Randriamahazaka, H., Noel, C. ve Chevrot, C., (1999). "Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472: 103-111.
- [210] Yamato, H., Ohwa, M. or Wernet, W., (1995). "Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 397: 163-170.
- [211] Yamato, H., Kai, K., Ohwa, M., Asakura, T., Koshiba, T. ve Wernet, W., (1996). "Synthesis of free-standing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conducting polymer films on a pilot scale", *Synthetic Metals*, 83: 125-130.
- [212] Yamato, H., Ohwa, M., Wernet, W. ve Matsumura, M., (1997). "Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly(β -hydroxyethers) composite films", *Electrochimica Acta*, 42: 2517-2523.
- [213] Yamamoto, T., (1999). " π -Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities. Preparation by Organometallic Polycondensations, Properties, and Their Applications", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72: 621-638.
- [214] Yamamoto, T. ve Abla, M., (1999). "Synthesis of non-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its spectroscopic data", *Synthetic Metals*, 100: 237-239.
- [215] Havinga, E.E., Mutsaers, C.M.J. ve Jenneskens, L.W., (1996). "Absorption Properties of Alkoxy-Substituted Thienylene-Vinylene Oligomers as a Function of the Doping Level", *Chemistry of Materials*, 8: 769-776.
- [216] Cheng, H. ve Elsenbaumer, R.L., (1995). "New precursors and polymerization route for the preparation of high molecular mass poly(3,4-dialkoxy-2,5-thienylenevinylene)s: low band gap conductive polymers", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995: 1451-1452.
- [217] Fu, Y., Cheng, H. ve Elsenbaumer, R.L., (1997). "Electron-Rich Thienylene-Vinylene Low Bandgap Polymers", *Chemistry of Materials*, 9: 1720-1724.
- [218] Irvin, D.J., DuBois, C.J. ve Reynolds, J.R., (1999). "Dual p- and n-type doping in an acid sensitive alternating bi(ethylenedioxythiophene) and pyridine polymer", *Chemical Communications*, 1999: 2121-2122.
- [219] Cao, Y., Treacy, G.M., Smith, P. ve Heeger, (1992). "Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes", *Applied Physics Letters*, 60: 2711-2714.
- [220] Ghosh, S., Rasmusson, J. ve Inganas, O., (1998). "Supramolecular Self-Assembly for Enhanced Conductivity in Conjugated Polymer Blends: Ionic

- Crosslinking in Blends of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) and Poly(vinylpyrrolidone)", *Advanced Materials*, 10: 1097-1099.
- [221] Hopkins, A.R. ve Reynolds, J.R., (2000). "Crystallization Driven Formation of Conducting Polymer Networks in Polymer Blends", *Macromolecules*, 33: 5221-5226.
 - [222] Drummond, J., Clarson, S.J., Zetts, J.S., Hopkins, F.K. ve Caracci, S.J., (1999). "Enhanced electro-optic poling in guest-host systems using conductive polymer-based cladding layers", *Applied Physics Letters*, 74: 368-371.
 - [223] Aleshin, A., Kiebooms, R., Menon, R. ve Heeger, A.J., (1997). "Electronic transport in doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) near the metal-insulator transition", *Synthetic Metals*, 90: 61-68.
 - [224] Aleshin, A., Kiebooms, R., Menon, R., Wudl, F. ve Heeger, A.J., (1997). "Metallic conductivity at low temperatures in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with PF₆", *Physical Review B*, 56: 3659-3663.
 - [225] Chen, X. ve Inganäs, O., (1996). "Three-Step Redox in Polythiophenes: Evidence from Electrochemistry at an Ultramicroelectrode", *The Journal of Physical Chemistry*, 100: 15202-15206.
 - [226] Carlberg, J.C. ve Inganäs, O., (1998). "Fast Optical Spectroscopy of the Electrochemical Doping of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Journal of The Electrochemical Society*, 145: 3810-3814.
 - [227] Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H.J., Kankare, J. ve Ivaska, A., (1999). "In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Electrochimica Acta*, 44: 2739-2750.
 - [228] Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H.J., Kankare, J., Ivaska, A. ve Sariciftci, N.S., (1999). "In situ ftir spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films", *Synthetic Metals*, 101: 66.
 - [229] Gustafsson, J.C., Liedberg, B. ve Inganäs, O., (1994). "In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in a poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell", *Solid State Ionics*, 69: 145-152.
 - [230] Bayer AG ve Robert Bosch GmbH, (1998). German Patent DE 19 627 069.
 - [231] Yohannes, T. ve Inganäs, O., (1998). "Photoelectrochemical studies of the junction between poly[3-(4-octylphenyl)thiophene] and a redox polymer electrolyte", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51: 193-202.
 - [232] Roncali, J., (1997). "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear pi-Conjugated Systems", *Chemical Review*, 97: 173-205.
 - [233] Meng, H., Perepichka, D.F., Bendikov, M., Wudl, F., Pan, G.Z., Yu, W.J., Dong, W.J. ve Brown, S., (2003). "Solid-State Synthesis of a Conducting

- Polythiophene via an Unprecedented Heterocyclic Coupling Reaction.”, Journal of the American Chemical Society, 125: 15151-15162.
- [234] Krishnamoorthy, K., Gokhale, R.S., Contractor, A.Q. ve Kumar, A., (2004). “Novel Label-Free DNA Sensors Based on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)” Chemical Communications, 2004: 820-821.
 - [235] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R.H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W. ve Woo, E.P., (2000). “High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor”, Circuits Science, 290: 2123-2126.
 - [236] Jonas, F., Heywang, G., Gladbach, B., Schmidtberg, W., Heinze, J. ve Dietrich, M., (1991). US Patent 5 035 926.
 - [237] Sapp., S.A., Sotzing, G.A., Reddinger, J.L., Reynolds, J.R., (1996). “Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films”, Advanced Materials, 8: 808-811.
 - [238] Agfa Gevaert, (1993). Eur. Patent 564 911.
 - [239] Bayer AG, (1998). Eur. Patent 821 025.
 - [240] Kudoh, Y., Akami, K., Matsuya, Y., (1999). “Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode”, Synthetic Metals, 102: 973-974.
 - [241] Bayer AG, (1989). Eur. Patent 340, 512.
 - [242] Larmat, F., Reynolds, J.R., Qiu, Y.-J., (1996). “Polypyrrole as a solid electrolyte for tantalum capacitors”, Synthetic Metals, 79: 229-233.
 - [243] Matsushita Electric Ind. Co., (1998). Japanese Patent JP 10 308 116.
 - [244] Bayer AG, (1993). Eur. Patent 553, 671.
 - [245] Bayer AG, (1995). Eur. Patent 686, 662.
 - [246] Philips Company, (1998). US Patent 5 742, 119.
 - [247] Khan, M.A. ve Armes, S.P., (1999). “Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Latexes”, Langmuir, 15: 3469-3475.
 - [248] De Sanoit, J., Geffroy, B., Rosilio, C. ve Hainos, D., (1997). “A new conducting polymer radioactive source support for $4\pi\beta$ - γ coincidence counting”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 131: 305-312.
 - [249] Arias, A.C., Granström, M., Thomas, D.S., Petritsch, K. ve Friend, R.H., (1999). “Doped conducting-polymer–semiconducting-polymer interfaces: Their use in organic photovoltaic devices”, Physical Review B: Condensed Matter, 60: 1854-1860.
 - [250] Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
 - [251] Erdik, E., (2005). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara.

- [252] Klan, P. ve Wirz, J., (2009). Photochemistry of Organic Compounds: From Concept to Practice, A John Wiley and Sons Ltd.
- [253] Wang, D. ve Elisseeff, J., (2004). Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Editors: Bowlin G., Wnek G., Informa Healthcare, New York.
- [254] Balta, D.K, Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2007). "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygene", *Macromolecules*, 40: 4138-4141.
- [255] Ye, Q., Park, J., Topp, E. ve Spencer, P., (2008). "Effect of Photoinitiators on the in vitro Performance of a Dentin Adhesive Exposed to Simulated Oral Environment", *Dental Materials*, 4: 452-460.
- [256] Wayne, R.P., (1988). Principles and Applications of Photochemistry, Oxford University Press, New York.
- [257] Schenabel, W., (2007). Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
- [258] Wayne, R.P., (1970). Photochemistry, University Lectures, London.
- [259] Atkins, P.W., (1986). Physical Chemistry, Oxford University Press, New York.
- [260] Odian, G., (1981). Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press, New York.
- [261] Dietliker, K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization, Ed. P.T. Oldring, SITA, London.
- [262] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). Elements of Organic Photochemistry, Plenum Press, New York and London.
- [263] Davidson, R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- [264] Aydın, M., Arsu, N. ve Yagci, Y., (2005). "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38: 4133-4138.
- [265] Corrales, T., Peinado, C., Catalina, F., Neumann, M.G., Allen, N.S., Rufs, A.M. ve Encinas, M.V., (2000). "Photopolymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Thioxanthone Derivatives: Photoinitiation Mechanism", *Polymer*, 41: 9103-9109.
- [266] Catalina, F., Tercero, J.M., Peinado, C., Sastre, R., Mateo, J.L. ve Allen, N.S., (1989). "Photochemistry and Photopolymerization Study on 2-acetoxy and Methyl-2-Acetoxy Derivatives of Thioxanthone as Photoinitiators", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50: 249-258.
- [267] Jiang, X.S., Xu, H.J. ve Yin, J., (2004). "Polymeric Amine Bearing Side-Chain Thioxanthone as a Novel Photoinitiator for Photopolymerization", *Polymer*, 45: 133-140.

- [268] Allen, N.S., Catalina, F. ve Moghaddam, B., (1986). "Photochemistry of Thioxanthenes-III: Spectroscopic and Flash Photolysis Study on Hydroxy and Methoxy Derivatives", *European Polymer Journal*, 22: 691-697.
- [269] Keskin, S., (2009). Serbest Radikal ve Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Yeni Fotobaşlatıcıların Sentezi ve Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [270] Dinçer, H.A., Gül A. ve Koçak, M.B., (2004). "A novel route to 4-chloro-5-alkyl phthalonitrile and phthalocyanines derived from it", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8: 1204-1208.
- [271] Şener, M.K. ve Avciata U., (2007). "J Functionalisation of the 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindole (BPI) ligand via esterification", *Journal of Chemical Research*, 3: 138-140.
- [272] Dinçer, H.A., Gul, A. ve Koçak, M.B., (2007). "Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents", *Dyes and Pigments*, 74: 545-550.
- [273] Erdoğan, A., Durmuş, M., Uğur, A.L., Avciata, O., Avciata, U. ve Nyokong, T., (2010). "Synthesis, photophysics, photochemistry and fluorescence quenching studies on highly soluble substituted oxo-titanium(IV) phthalocyanine complexes", *Synthetic Metals*, 160: 1868-1876.
- [274] Keller, B.O., Sui, J., Young, A.B. ve Whittall, R.M., (2008). "Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 627: 71-81.
- [275] Kalkan, A., Güner, S. ve Bayır, Z.A., (2007). "Synthesis and EPR studies of metallophthalocyanines containing four carbhexyloxybiphenyloxy substituents", *Dyes and Pigments*, 74: 636-641.
- [276] Oğunsipe, A., Chen, J.Y. ve Nyokong, T., (2004). "Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents", *New Journal of Chemistry*, 28: 822-827.
- [277] Frey-Forgues, S. ve Lavabre, D., (1999). "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products", *Journal of Chemical Education*, 76: 1260-1264.
- [278] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S., ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36: 2649-2653.
- [279] Aydın, M., Arsu, N. ve Yağcı, Y., (2003). "One-component bimolecular photoinitiating systems, 2 - Thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators for free radical polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 24: 718-723.
- [280] Doğruyol, S., Keskin S., Doğruyol Z. ve Arsu, N., (2011). "A thioxanthone-based visible photoinitiator", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49: 4037-4043.

- [281] Temel, G. ve Arsu, N., (2009). "One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthonation and sulfonation process", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 202: 63-66.
- [282] Arsu, N., (2002). "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 153: 129-133.
- [283] Arsu, N., Davidson R.S. ve Holman R., (1995). "Factors affecting the photoyellowing which occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 87: 169-175.
- [284] Arsu, N. ve Aydin, M., (1999). "The effect of amines on the polymerization of methyl methacrylate" , *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266: 70-74.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sibel EKEN KORKUT
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.04.1979/ İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sibeleden@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006 -	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2005-2007	Şelimpaşa Lisesi	Kimya Öğretmenliği

YAYINLARI

Makale

1. Korkut S. E, Avcıata U., Şener M. K., "Synthesis of Non-Peripherally Substituted Tetra(dihexylmalonate) Alcohol Soluble Phthalocyanines", Journal of Coordination Chemistry 64-16: 2936-2944, 2011.
2. Yıldız H. K, Korkut S. E, Koca A. , Şener M. K., "3,4-Ethylenedioxythiophene Substituted Phthalocyanines", Synthetic Metals 161: 1946-1952, 2011.
3. Korkut S. E, Temel G., Balta D. K., Arsu N., Şener M. K., "Type II Photoinitiator Substituted Zinc Phthalocyanine: Synthesis, Photophysical and Photopolymerization Studies", Journal of Luminescence 136: 389-394, 2013.

Bildiri

1. Gümrükçü G., Eken S., Özgür M. Ü., "Simultaneous Determination of Food Dyes Using Derivative Spectrophotometry" 3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Constanta-Romania, P43, 2005 .
2. Eken S., Özgür M. Ü., "Simultaneous Determination of BHA-BHT in Chewing gum and Tomatoes Soup by Derivative Spectrophotometry" 6th Aegean Analytical Chemistry Days, Denizli-Turkey, P216, 2008.
3. Keskin B., Gürgen M., Korkut S.E., Şener M. K., Avcıata U., " Alkin Grupları İçeren Ftalosiyanın Türevlerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak-Türkiye, P73, 2010.
4. Korkut S. E., Şener M. K., Avcıata U., "Non-Periferal Konumlarda Diester Grubu İçeren Metalli Ftalosiyanın Sentezi", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale-Türkiye, P270, 2011.
5. Yıldız H. K, Korkut S. E., Şener M. K., "EDOT Süstitüe Ftalosiyanınlar", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale-Türkiye, P187, 2011.
6. Şener M. K., Korkut S. E., Avcıata U., " Synthesis of Nonperipherally Tetra Diester Substituted Phthalocyanines" 13th JCF-Frühjahrssymposium, Erlangen-Germany, P200, 2011.
7. Korkut S. E., Temel G., Balta D. K., Arsu N., Şener M. K., "Tip II Fotobaşlatıcı Süstitüe Çinko Ftalosiyanın Sentezi, Fotopolimerizasyon ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", III. Fiziksel Kimya Günleri, Balıkesir-Türkiye, P103, 2012

Proje

1. "Yeni ftalosiyanınların ve lütesyum komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje NO: 28-01-02-12, Araştırmacı, Tamamlandı.

2. “D-Π-D grupları içeren yeni tip schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje NO: 28-01-02-14, Araştırmacı, Tamamlandı.
3. “Redoks aktif gruplar içeren ftalosiyeninler”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2010-01-02-KAP01, Araştırmacı, Tamamlandı.
4. “Yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje NO: 2011-01-02-DOP03, Araştırmacı, (2011-devam ediyor.)