

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

**STİLBEN KÖPRÜLÜ YENİ POLİMERİK
ÇİNKO(II) FTALOSİYANİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

HİLAL YURTSEVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. M. KASIM ŞENER**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİLBEN KÖPRÜLÜ YENİ POLİMERİK
ÇİNKO(II) FTALOSİYANİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hilal Yurtseven tarafından hazırlanan tez çalışması 30.01.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS 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. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince, bana yol gösteren, derin kimya bilgisi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. M. Kasım ŞENER'e,

Sentezlemiş olduğum polimerik çinko ftalosiyanınin elektriksel ve termal özelliklerini inceleyen ve yorumlayan Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA'ya,

Ayrıca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sabırları ve destekleriyle tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan çok sevdiğim aileme,

Sonsuz teşekkürler...

Ocak, 2014

Hilal YURTSEVEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ.....	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Network Polimerler.....	5
2.2.1 Pc ile Oluşturulmuş Network Polimerler.....	5
2.2.2 Polifitalosiyanin.....	9
2.2.3 Önceden Oluşturulan Pc Türevlerinden Elde Edilen Network Polimerler.....	13
2.2.4 Plazma Polimerleşmesi.....	16
2.2.5 Elektropolimerli Pc ler.....	16
2.3 Ana Zincir Polimerler.....	17
2.3.1 Pc Ligandı ile Bağlanmış Ana Zincir Polimerler.....	17
2.3.2 Merkezi İyonlarla Bağlanmış Ana Zincir Polimerler.....	19
2.3.2.1 Polifitalosiyanin Siloksan.....	19

2.3.2.2	Diğer Aksiyal Olarak Bağlanmış Polimer Sistemler	24
2.4	Yan Zincir Polimerler.....	28
2.4.1	Önceden Oluşturulmuş Polimerler Üzerine Pc Aşılama.....	29
2.4.2	Polimer Bağlı Öncüllerin Kullanımı.....	30
2.4.3	Pc İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu	31
2.5	Pc Polimer Uç Grupları ve Dallanmış Gruplar.....	33
BÖLÜM 3		
KULLANILAN CİHAZLAR, MALZEMELER VE ÇALIŞMA YÖNTEMİ.....		37
3.1	Kullanılan Malzemeler	37
3.2	Kullanılan Cihazlar ve Gereçler	37
3.3	Çalışma Yöntemi	38
BÖLÜM 4		
DENEYSEL BÖLÜM.....		40
4.1	Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	40
4.1.1	4-Nitro Ftalimid	40
4.1.2	4-Nitro Ftalamid	41
4.1.3	4-Nitro Ftalonitril	41
4.1.4	Dietilstilbestrol Diftalonitril Eterin Hazırlanışı 1	42
4.1.5	Çinko(II) İçeren Network Polimerin Hazırlanışı 2	42
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR		43
5.1	Sentez ve Karakterizasyon	43
5.2	Elektriksel Özellikler	48
5.2.1	Dc İletkenliği	48
5.2.2	Ac İletkenliği	49
5.3	Termal Özellikler	49
KAYNAKLAR.....		53
EKLER.....		72
EK-A		
İLETKENLİK VERİLERİ		72
ÖZGEÇMİŞ		75

SİMGE LİSTESİ

σ_{dc}	Dc iletkenlik
σ_{ac}	Ac iletkenlik
ν_{max}	Maksimum frekans
λ_{max}	Maksimum dalgaboyu

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Güç Mikroskobu
CBH	Bağlaşımlı Engel Atlama
CVD	Kimyasal Buhar Çökeltimi
DABCO	Diazabisiklooktan
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DP	Polimerleşme Derecesi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
IR	Infra-red
Ibam	Polimerik Sütunların Dik Eksenli Yapısı
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbitali
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NPc	Naftalosiyanin
Pc	Ftalosiyanin
PDT	Foto Dinamik Terapi
PPc	Poliftalosiyanin
Py	Pirazin
QMT	Kuantum Mekaniksel Tünelleme
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofuran
Tz	Tetrazin
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür
X-Ray	X-radiation, elektromanyetik radyasyon
VRH	Değişken Erimli Hoplama
nm	Nanometre
mmol	Milimol

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Ftalosiyanın (Pc) sentezi.....	4
Şekil 2. 2 Bisftalonitriller veya Bisftalik anhidritin siklotetramerizasyonunu kullanan ağ oluşumu.....	5
Şekil 2. 3 Pc ağ sistemi polimerinin idealleşmiş yapısından olası sapmalar.....	6
Şekil 2. 4 11 bileşiğinin molekül yapısı	8
Şekil 2. 5 12 bileşiğinin molekül yapısı	9
Şekil 2. 6 13 ve 14 bileşiklerinin molekül yapıları.....	12
Şekil 2. 7 15, 20, 21, 25 ve 46 bileşiklerinin molekül yapıları.....	13
Şekil 2. 8 16, 17, 18, 19 ve 22 bileşiklerinin molekül yapıları.....	14
Şekil 2. 9 23 ve 24 bileşiklerinin molekül yapıları.....	15
Şekil 2. 10 26 bileşiğinin molekül yapısı	18
Şekil 2. 11 27 bileşiğinin molekül yapısı	19
Şekil 2. 12 28 bileşiğinin molekül yapısı	20
Şekil 2. 13 Kısmi yükseltgenmiş 28 bileşiğinin polisiloksan iskeleti üzerinden görüntülenen dörtgeni yapısı.....	23
Şekil 2.14 29, 30, 31, 32, 33, 34 ve 35 bileşiklerinin molekül yapıları.....	25
Şekil 2.15 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 ve 43 bileşiklerinin molekül yapıları.....	26
Şekil 2.16 44 bileşiğinin molekül yapısı	28
Şekil 2.17 45 bileşiğinin molekül yapısı	30
Şekil 2.18 47 ve 48 bileşiklerin molekül yapıları	31
Şekil 2.19 49, 50 ve 51 bileşiklerinin molekül yapıları.....	32
Şekil 2.20 52 ve 53 bileşiklerinin molekül yapıları	33
Şekil 2.21 54 bileşiğinin molekül yapısı.....	34
Şekil 2. 22 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63 ve 64 bileşiklerinin molekül yapıları... ..	35
Şekil 2. 23 61 bileşiğinin X-ışını kristal yapısı	36
Şekil 5.1 Dietilstilbesterol diftalonitril eter ve polimerik çinko ftalosiyanın sentezi.....	44
Şekil 5.2 1 bileşiğinin dötoro kloroform içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 5.3 1 bileşiğinin dötoro kloroform içinde alınmış ¹³ C-NMR (APT) spektrumu..	46
Şekil 5.4 1 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....	46
Şekil 5.5 1 ve 2 bileşiklerinin FT-IR spektrumu	47
Şekil 5.6 2 bileşiğinin H ₂ SO ₄ içerisinde UV-Vis spektrumu.....	48

Şekil 5.7 Polimerik çinko ftalosiyanınin azot atmosferi altında TGA ve DTG termogramları.....	50
Şekil 5.8 2 bileşiğine ait DSC termogramı.....	50
Şekil EK- A.1 Polimerik çinko ftalosiyanın tabletinin Arrhenius Dc iletkenliği	72
Şekil EK- A.2 Polimerik çinko ftalosiyanın için $\ln(\sigma_{dc}T^{1/2})$ nin $T^{-1/4}$ düşük sıcaklıktaki alanı.....	73
Şekil EK- A.3 Polimerik çinko ftalosiyanın tabletinin belirtilen sıcaklıklarda frekansa bağlı Ac iletkenliği	73
Şekil EK- A.4 2 bileşiği için sıcaklık ile ω s frekansının değişimi.....	74
Şekil EK- A.5 Polimerik çinko ftalosiyanın tableti için çeşitli frekanslarda sıcaklığa bağlı Ac iletkenliği.....	74

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Bazı köprülü polimerlerin preslenmiş topak şeklindeki numunelerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri	27
Çizelge 5. 1 2 bileşiğine ait Mott parametreleri	49
Çizelge 5. 2 TGA ve DTG değerleri ile polimerik çinko ftalosiyaninin bozunma değerleri.....	51

STİLBEN KÖPRÜLÜ YENİ POLİMERİK ÇİNKO(II) FTALOSİYANİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hilal YURTSEVEN

Kimya Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Bu çalışmada, çinko ihtiva eden yeni bir polimerik ftalosiyanın ve onun başlangıç maddesi olan dietilstilbesterol diftalonitril eter bileşiği sentezlenmiştir. Dietilstilbesterol diftalonitril eter, dietilstilbesterol'ün 4-nitroftalonitril ile aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Polimerik çinko ftalosiyanın, tetranitril monomeri ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın polimerik siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, MS spektroskopik teknikleri ve elemental analiz ile aydınlatılmıştır. Polimerik çinko ftalosiyanınin dielektrik özellikleri ve yük iletim mekanizmalarını anlamak için, ac ve dc iletkenlik özellikleri ve bu özelliklerin sıcaklık ve frekans ile değişimi üzerine sistematik bir inceleme yapılmıştır. Polimerik çinko ftalosiyanınin dc ve ac iletkenlik özellikleri, $100-1,6 \times 10^6$ Hz frekans aralığında ve $300-505$ K sıcaklık aralığında incelenmiştir. σ_{dc} 'nin, ~ 400 K sıcaklığa kadar değişken erimli hoplama (VRH) mekanizması ile gerçekleştiği görülmüştür. Bu sıcaklığın üzerinde σ_{dc} yalnızca termal aktifleşmiş iletkenlik mekanizmasını izlemiştir. Ac iletkenliğinin frekans (ω) ile ω^s şeklinde değiştiği ve frekansın üssü olan s parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı dolayısıyla yük iletiminin bağlaşımlı engel hoplama (CBH) modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, polimerik çinko ftalosiyanınin termal

özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yardımıyla incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimerik ftalosiyanın, dielektrik sabiti, çinko, stilben, ac iletkenliği

**THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW STILBENE BRIDGED
POLYMERIC ZINC(II) PHTHALOCYANINE**

Hilal YURTSEVEN

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. M. Kasım ŞENER

In the present work, we synthesized a new polymeric phthalocyanine which containing zinc(II) and its precursor namely diethylstilbestrol diphthalonitrile ether. Diethylstilbestrol diphthalonitrile ether was synthesized by nucleophilic aromatic substitution of diethylstilbestrol onto 4-nitrophthalonitrile. Polymeric zinc phthalocyanine was synthesized by polymeric cyclotetramerization of tetranitrile monomer and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The structures of the novel compounds were confirmed by elemental analysis together with FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis and MS spectroscopic techniques. To understand the semiconducting and dielectric properties of polymeric zinc phthalocyanine, a systematic investigation on dc and ac electrical properties and their variation with temperature and frequency was attempted. Dc and ac conduction properties of polymeric zinc phthalocyanine pellet was investigated in the frequency range of 100 to 1.6×10^6 Hz and temperature 300–505 K. σ_{dc} was found to follow a variable range hopping (VRH) mechanisms up to ~400 K. Above this temperature σ_{dc} follows thermally activated conduction mechanism only. Based on the existing theories of ac conduction, it was concluded that the temperature dependence of the exponent s and conductivity, the correlated barrier hopping (CBH) model is the dominant conduction mechanism for electron transport in the polymeric

zinc phthalocyanine pellet. Also, thermal properties of the polymeric zinc phthalocyanine were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA).

Keywords: polymeric phthalocyanine, dielectric constant, zinc, stilbene, ac conductivity

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Ftalosiyanın (Pc) makrohalkasının optik ve elektronik özellikleri, geniş bir uygulama alanı için bu molekülü uygun hale getirmektedir. Pc içeren polimerlerin son derece büyük olan çeşitliliği, otuz yıllık bir araştırmanın ardından geliştirilmiş olup kovalent bağların Pc birimlerinin düzenlenmesi ve hizalanmasını kontrol etmek için kullanıldığı, çabucak işlenebilen malzemelerin yapılabilme olasılığını ortaya koymaktadır.

Polimer türleri, makrohalkanın makromoleküler yapı içine ağ sistemi, temel zincir veya yan zincir polimeri olarak girmesine göre sınıflandırılmıştır. Buna ilave olarak, Pc makrohalkasının birkaç dendrimerde polimer uç grupları veya çekirdek birim olarak yerleştirilmesi üzerine son zamanlardaki yayınlar da incelenmiştir[1].

1.2 Tezin Amacı

Polimerik ftalosiyanınlar, yarı iletken π -konjuge polimerler sınıfına ait çok ilginç maddelerdir. Literatürde polimerik ftalosiyanınlarla ilgili çalışmaların bu makromolekülleri gizemli bir malzeme kılar ve birçok iç özellikleri oldukça iyi bilinmemektedir. Diğer yönden, polimerik ftalosiyanınların elektronik özellikleri ve sıcaklık üzerindeki iletkenlik bağımlılığı yaygın olarak çalışılmamıştır. Bu çalışmada amacımız; yeni bir polimerik çinko ftalosiyanın makromolekülünün ve başlangıç maddesinin sentezi, elektriksel iletkenlik özellikleri ile termal özelliklerinin incelenmesidir.

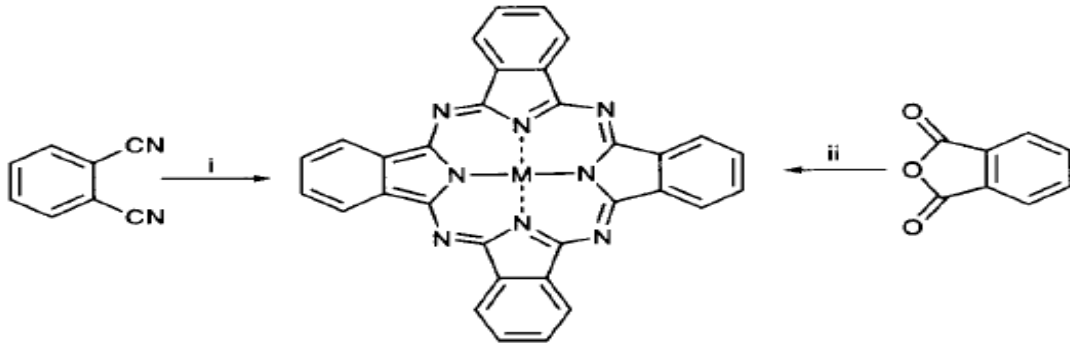
1.3 Hipotez

Ftalosiyaninler, elektronikten tıbbaya kadar teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, asit ve bazlara karşı oldukça dayanıklıdırlar. Pc içeren polimerler için uzun yıllardır süre gelen araştırmalarda kolaylıkla işlenebilen materyal olabilme potansiyeli görülmektedir. Bu bilgiler ışığında, Pc içeren polimerlerin iyi iletken özellikleri olduğu, yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı oldukları ve teknolojinin birçok alanında kullanılacağı düşünülmektedir.

2.1 Giriş

Yetmiş yıl önce kaza eseri keşfedilmelerinden ve daha sonra yapılarının aydınlatılmasından bu yana [2],[3],[4],[5], ftalosiyanimler en çok çalışılan organik işlevsel malzeme sınıfından biri olmuştur [6],[7],[8],[9],[10],[11]. Ftalosiyanim (Pc) makrohalkasının çok yönlü işlevselliği, 18- π elektron sisteminden kaynaklanır ve bu yapı doğada bulunan porfirin halkası ile yakından ilişkilidir. Benzo gruplarından ileri gelen ilave p orbital konjugasyonu ve dört mezo konumundaki azot atomlarından kaynaklanan orbital bozulması, porfirin kromoforunun UV-Vis spektrumu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve Q bandında kırmızıya doğru bir kaymaya ve şiddetinin kuvvetlenmesine yol açar ($\lambda_{\max}$ yaklaşık 680 nm, ϵ yaklaşık $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Son derece kararlı mavi ve yeşil renklendiriciler olarak her yerde bulunan kullanımına ilave olarak, Pc'ler kserografi [12],[13] için fotoiletken ve yazılabilir kompakt disklerde laser soğurma katmanı olarak ticari kullanım alanı da bulmuştur [14]. Buna ek olarak, nonlineer optikte (optik sınırlama dahil) [15],[16], moleküler elektronikte [17], fotodinamik kanser tedavisinde [18],[19], güneş enerjisi dönüşümünde (çok yakın zamanda ucuz, amorf yarıiletkenler için foto-hassaslaştırıcılar olarak) [20],[21],[22],[23],[24], çeşitli katalitik işlemlerde [25],[26], elektrokromik ve elektrolüminesan görüntü araçlarında [27],[28],[29] kromatografide [30],[31],[32] ve gaz sensörlerinin aktif bileşenlerinde [33],[34] giderek artan bir ilgi görmektedir.

Pc'nin sentezi genellikle ftalonitril veya ftalik anhidridin yüksek sıcaklıkta siklotetramerizasyonu ile gerçekleşmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Ftalosiyanin (Pc) sentezi. Reaktifler ve şartlar: i, metal veya metal tuzu, ısı, ii, metal tuzu ve azot donörü (örneğin üre), ısı.

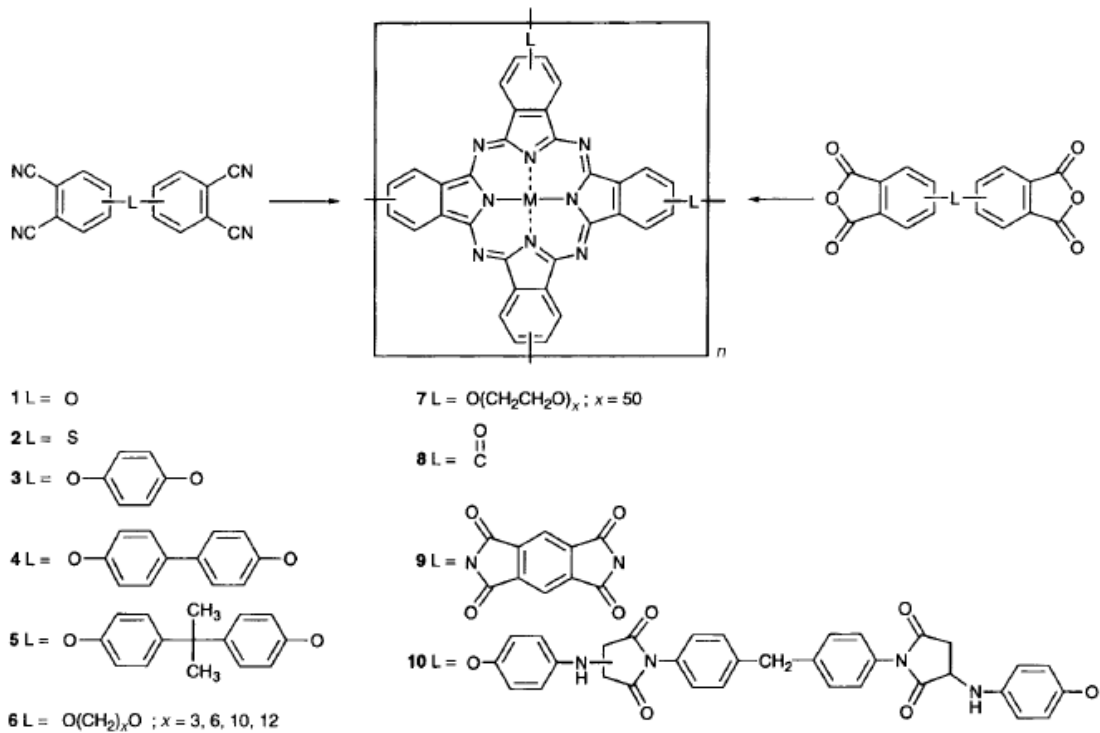
Birinci yöntem genellikle daha temiz bir tepkime karışımına neden olurken ikinci yönteme endüstride daha ucuz öncül madde kullanımından dolayı başvurulur, ancak yan reaktif olarak üre gibi bir azot donörünün kullanılmasına ihtiyaç duyar. Her iki tepkime de uygun bir metal iyonunun kalıp etkisiyle daha kolay yürür. Pc makrohalkasının (formal olarak Pc^{2-} anyonu) merkezi oyuk bölgesine 70'den fazla elementin katyonunu kabul edebildiği ve bazı geçiş metal iyonlarını barındırabildiği (örneğin Cu^{2+} ve Ni^{2+}) bilinmektedir, ancak son anılan metal iyonlarını halkayı parçalamadan dışarı almak mümkün olmamaktadır. Ancak, metalsiz Pc Li^+ veya Mg^{2+} gibi yer değiştirebilen metal iyonlarının siklotetramerizasyondan sonra çıkarılması ile elde edilebilir. Pc'nin ilginç özelliklerini ortaya koymak için, katı fazdaki moleküler istiflenme ve hizalanma üzerine ciddi bir kontrol sağlanması gerekmektedir. Düşük mol kütleli türevler çeşitli kristal polimorfları oluşturacak şekilde düzenlenmeye uğrarlar ve vakum süblimleşirmesi, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ve döndürmeli kaplama gibi yöntemlerle düzenli ince filmler üretilebilir. Ayrıca, esnek yan zincirlere sahip pek çok Pc türevi, moleküllerin düzenli sütunsu yapılar şeklinde düzenlendiği sıvı kristaller oluşturur[6],[7],[8],[9],[10],[11],[35],[36],[37],[38],[39],[40],[41],[42],[43],[44],[45],[46],[47],[48],[49],[50],[51],[52],[53],[54],[55],[56],[57],[58],[59],[60],[61],[62],[63],[64],[65]. Ancak, Pc içeren polimerler sağlam, işlenebilir malzemeler oluşturmayı vaat eder ve

bileşen Pc birimlerinin göreceli yerleşimi kuvvetli kovalent bağlanma ile kontrol edilebilir [66],[67],[68],[69],[70],[71].

2.2 Network Polimerler

2.2.1 Pc ile Oluşturulmuş Network Polimerler

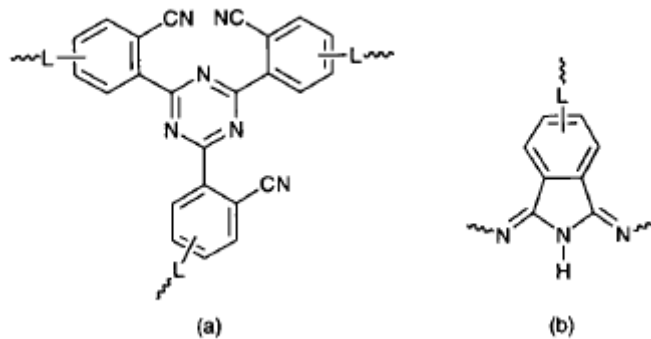
1950'lerin sonunda Marvel ve arkadaşları eğer bir bis(ftalonitril) [72] veya bir bis(ftalik anhidrit) [73], Pc oluşumuna neden olabilecek koşullar altında tepkimeye sokulursa koyu mavi renkli ve çözünmeyen bir malzeme oluştuğunu bildirmiştir (Şekil 2.2). Bu ilk çalışmadan sonra siklotetramerizasyon tepkimeleri ile polimer ağ sistemi oluşumunu inceleyen pek çok çalışma literatüre girmiştir [74],[75].



Şekil 2.2. Bis(ftalonitril)ler veya bis(ftalik anhidrit) moleküllerinin siklotetramerizasyon tepkimeleri kullanılarak ağ sistemi oluşumu.

Her durumda, oluşan malzeme organik çözücülerde çözünmemiş ve bu sebeple karakterizasyonu güç olmuştur. Ancak, malzemenin ideal bir ağ yapısından sapmasına neden olacak pek çok yapısal heterojenliğe sahip olduğu düşünülmektedir.

Birinci nokta, tepkimeye girmemiş ftalonitril veya ftalik anhidrit grubu ve çeşitli hidroliz olmuş gruplar (örneğin imid, karboksilli asit) gibi farklı türden uç gruplara sahip türlerin mevcut olma olasılığı yüksektir; ancak polimerleşme sonrası işlemler (hidroliz gibi) uç grupların tek biçimli olmasına yardımcı olabilir. İkinci olarak, Şekil 2.2’de gösterilen bütün polimerler için, her bir karmaşık Pc birimi 1, 2, 3 veya 4 kovalent bağ ile ağ sistemine bağlanabilir. Üçüncü olarak, her bir ftalosiyanın grubu bu malzemelerde tetrasüstitüe olduğu için D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrisine sahip dört yapısal izomer biriminin istatistik kurallara göre oluştuğu bir karışım ele geçer [76]. Bu polimer türü için oldukça fazla izomer sayısının hesaplanması için eşitlikler geliştirilmiştir [77]. Son olarak, son derece etkili bir Pc oluşturan polimerleşme tepkimesi için bile, triazin ve izoindolin grupları gibi hataların oluşması mümkündür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bir Pc ağ sistemi polimerinin idealleşmiş yapısından olası sapmalar: (a) triazin ve (b) poliindolin.

Gerçekten de, bis(ftalonitril) moleküllerinin yüksek sıcaklıkta metal veya indirgeme aracı içermeyen ortamda basitçe tavlama ile (310 °C) Pc birimi içermeyen kahve renkli ve çözünmeyen poliindolin esaslı ağ yapılarının elde edildiği bildirilmiştir [78]. Buna ilave olarak, siklotetramerizasyon tepkimesi esnasında tam olmayan metal iyonu kompleksleşmesi sonucu metalsiz Pc birimlerinin oluşması da mümkündür. Heterojenlik için bu bütün olası nedenler düşünüldüğünde, ağ sistemi oluşumu

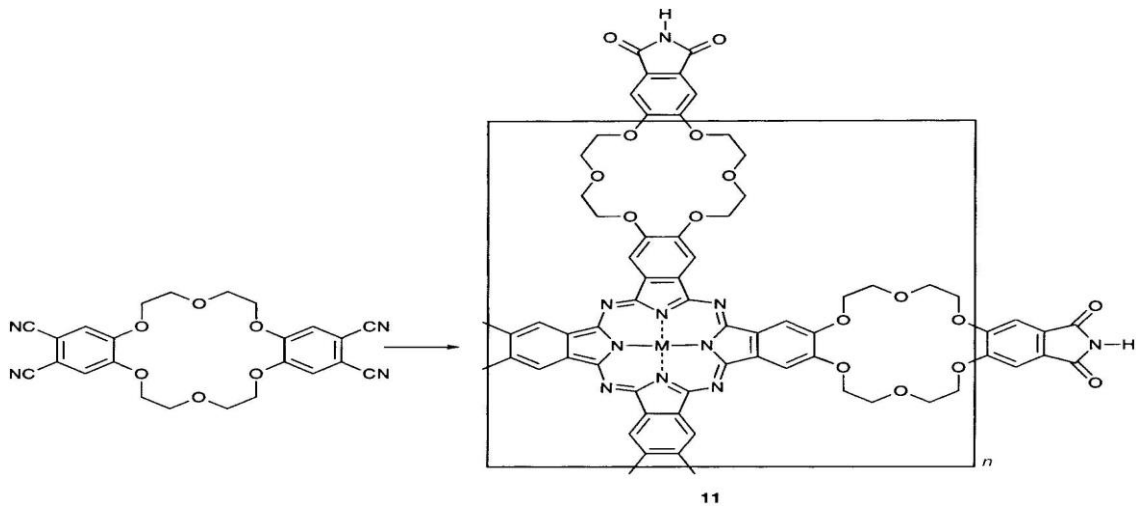
sırasında iki adet hatasız ve aynı polimerleşme derecesine sahip makromolekölün kesinlikle aynı yapısal yerleşim ve uç grup dizilimine sahip olacak şekilde üretilmesi istatistik kurallarına göre olası değildir [78].

Bir Pc ağ sisteminin yapısal olarak tek biçimli oluşu IR ve UV-Vis spektroskopik karşılaştırmalar ile değerlendirilebilir. Bunun için ağ yapılı polimer ve uygun düşük mol kütleli model Pc türevleri kullanılabilir [75]. Ağ sisteminde var olabilecek triazin molekülleri karakteristik IR bantları olan 1520 ve 1360 cm^{-1} 'deki piklerle anlaşılabilir [75]. İlave olarak, triazin ve izoindolin hataları Q bandının şiddetiyle orantılı olarak UV bölgesinde daha yoğun soğurmaya neden olmaktadır, karşılaştırma olarak kullanılan model Pc türevinin UV-Vis spektrumu bu kararın verilmesinde yardımcı olur. Benzer şekilde, metal iyonu girişinin derecesi de metal içermeyen Pc'nin N-H gerilme frekansı olan 3290 cm^{-1} 'deki şiddetin metal içermeyen Pc model bileşiğinki ile karşılaştırılması ile ölçülebilir. IR spektrumları, elementel analiz veya titrasyon (karboksilli asit uç grupları varsa) ile elde edilen uç grup analizleri kullanılarak ortalama polimerleşme derecesinin (DP) belirlenmesi için yapılan girişimler uç gruplarının sayısı ile DP arasındaki karmaşık münasebet yüzünden başarılı olmamıştır [74],[79],[80]. Örneğin, daha çok dallanmış ağ sistemleri (örneğin Pc birimleri ortalama olarak ağ sisteminde daha fazla kovalent bağlantı taşır) aynı DP'ye sahip daha açık bir ağ sistemine göre daha az sayıda uç gruba sahip olmaktadır. Ancak, son derece belirgin nitril piki için (2220 cm^{-1}) veya imid fonksiyonel grubu için (1770 ve 1710 cm^{-1}) kaybolacak derecede küçük bir şiddetin büyük bir DP'yi çağrıştırdığı anlaşılmaktadır [81],[82].

Görece yapısal olarak tek biçimliliğe ulaşmak için ağ sistemli polimerleri hazırlarken büyük özen gösterilmesi gerekir. Bis(ftalonitril)ler, bis(ftalik anhidrit)lere göre daha tek biçimli polimerler vermekte gibidir, ancak öncül maddenin saf ve kuru olması gerekir; suyun ftalonitrillerden triazin oluşumunu kolaylaştırdığı bilinmektedir [75]. Snow ve arkadaşları en uygun hale getirilmiş Pc ağ sistemi oluşumunun **1** ve **2** polimerleri için ($M = 2H^+$) bis(ftalonitril) yapısını indirgeme aracı olarak 1,2,3,6-tetrahidropiridin varlığında 250 °C'ye kapalı bir tüpte ısıtarak elde edileceğini bildirmiştir [75]. Benzer şekilde Wöhrle ve arkadaşları, nispeten tek biçimli metal içeren ağ sistemlerinin (**3-6**, $M = Cu^{2+}$ olabilir), bis(ftalonitril) ile metal tuzunun ($CuCl_2$ oldukça etkilidir) yüksek sıcaklıklarda (200 – 250 °C) yığınsal polimerleşmesinden oluştuğunu bildirmiştir

[74],[81],[82]. Oluşan malzemenin saflaştırılması çeşitli polar çözücülerle (örneğin THF, DMF) agresif Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak sağlanmıştır [74],[81],[82]. **1-6** ile gösterilen ağ sistemleri, spektroskopik analizle ispatlandığı üzere yüksek DP ve iyi yapısal tekillik içerecek şekilde hazırlanmıştır [75],[81],[82]. Buna ilave olarak, siklotetramerizasyon ile oluşan pek çok diğer ağ sistemi arasında poli(etilenoksi) **7**, poliketon **8** ve poliimidler **9-10** bildirilmiş olup ısıya dirençli malzemelerin yapımında kullanılmıştır [83],[84],[85],[86],[87],[88],[89],[90],[91],[92],[93],[94],[95],[96],[97].

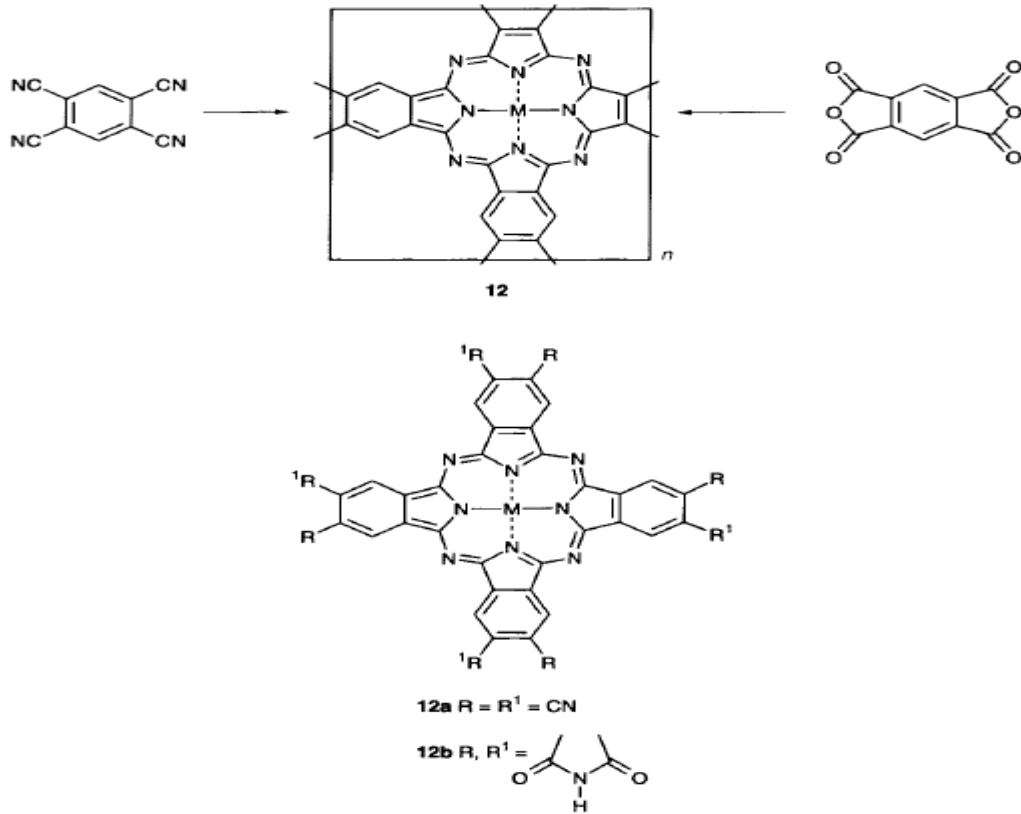
Nispeten tek biçimli ve iyi karakterize edilmiş ağ sistemi polimeri olan **11**, bir bis(ftalonitril) molekülünün taç eterle bağlanmış halinin çeşitli metal tuzlarıyla kinolin içinde 200 °C'de siklotetramerizasyonu ile üretilmiştir (Şekil 2.4) [98],[99],[100],[101]. **11** için Pc birimlerinin her biri oktasübstitüedir ve bu yüzden, tetrasübstitüe olmaktan dolayı izomerleşmenin meydana getirdiği heterojenliğin dikkate alınmasına gerek yoktur. İlave olarak, polimerin sülfürik asitle muamele edilmesi sonucu tek biçimli imid uç grupları olmaktadır. Böylece, yüksek seyreltme tekniği ile siklotetramerizasyon yoluyla aynı bis(ftalonitril) molekülünden elde edilen tetra-imid model Pc yapısı ile karşılaştırıldığı zaman IR spektrumunda karbonil bölgesinin karşılaştırılması anlamlı bir sonuç verir. Bu ağ polimerleri çeşitli metal iyonlarının (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+) çözeltiden heterojen olarak giderilmesi için uygundur [98],[99],[100],[101].



Şekil 2.4. **11** bileşiğinin molekül yapısı

2.2.2 Poliftalosiyenin

1,2,4,5-tetrasiyano benzen veya piromellitik anhidridin siklotetramerizasyonunun 2 boyutlu ağı sistem polimeri olan **12**'yi oluşturacak şekilde "poliftalosiyenin" molekülünü (PPc) vereceği tahmin edilebilir, bu yapıda komşu 18- π aromatik sistemleri benzenoid halkası üzerinden bağlıdır (Şekil 2.5). Teorik hesaplamalar, PPc'nin düşük bant oyuğu nedeniyle çok yüksek içsel (aşılınmamış) iletkenliğe sahip olabileceğini ileri sürmektedir [102].



Şekil 2.5. **12** bileşiğinin molekül yapısı

Epstein ve Wildi tarafından, piromellitik anhidritten üretilen PPc üzerinde yaptıkları ilk çalışmada ciddi derecede yüksek bir taşıyıcı hareketliliği ($1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ve yalnızca 0,26 eV'lik bir bant oyuğu tespit edilmiştir [103].

Wöhrle ve arkadaşlarının, 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden üretilen PPC'nin oluşumunun en iyi hale getirilmesi üzerine yaptığı ayrıntılı sentez çalışmasında nispeten tek biçimli makromoleküllerin (yani yalnızca nitril uç grupları ile biten ağ sistemleri elde edilmiştir ve triazin oluşumu yoktur) yüksek sıcaklıklarda (350–400 °C) CuCl₂ ile yığinsal polimerleşmesinden hazırlandığı bildirilmiştir [104]. Model Pc bileşiği olan **12a** [105],[106],[107] ile yapılan IR spektroskopik karşılaştırmalar, PPC ağ sisteminde her Pc biriminin üzerinde ortalama olarak 3'ten daha az tepkimeye girmemiş nitril grubunun var olduğunu göstermiştir; bunun anlamı, DP'nin 8'den büyük olması demektir. Aynı grubun yaptığı başka bir çalışmada imid uç gruplarına sahip PPC'ler elde edilmiştir, ancak verim daha düşüktür ve metalleşme daha azdır, yığinsal tepkimede piromellitik anhidridin üre, metal tuzu ve bir molibden katalizörü yer almaktadır [108]. Oluşan PPC'nin model Pc **12b** [109] ile karbonil pik şiddetinin, IR ile karşılaştırılması sonucunda, PD'nin 9'dan büyük olduğu bulunmuştur. PPC'nin ince filmleri, 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenin bir metal yüzeyinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile biriktirilmesinden sonra polimerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Basitçe 400 °C'de ısıtarak, havası alınmış, metal folyo ve küçük bir miktar öncül madde içeren kapalı bir tüpte metal üzerinde çok renkli bir kaplama oluşmuştur [110],[111].

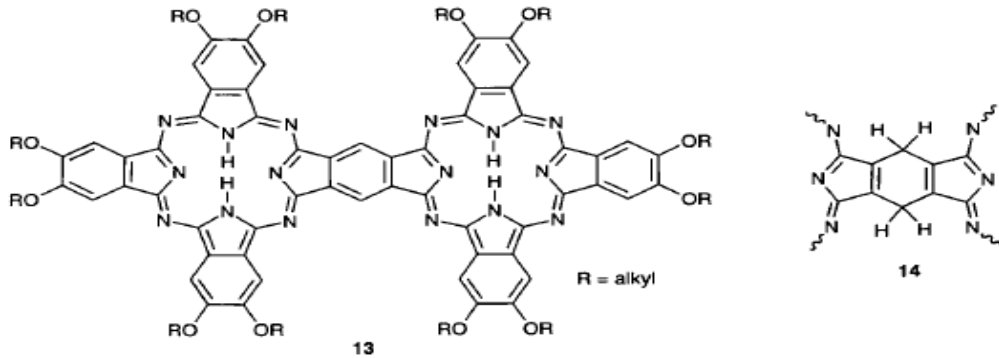
Titanyum metali için, metalsiz PPC'nin elde edildiği bildirilmektedir, ancak bakır yüzey üzerine biriktirme ile Cu²⁺ içeren PPC'ler oluşmuştur. Bu teknik, PPC modifiye elektrotlarının hazırlanması için uygun olup böyle sistemlerin elektrokimyası da incelenmiştir [112],[113],[114],[115],[116]. Yüzey polimerleşmesinin, orta düzeydeki sıcaklıklarda (yaklaşık 200 °C) oluşan **12a** üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır [117]. Bu düşük mol kütleli ara ürünün bakır üzerinde seçimli olarak oluşması, 10 mm genişlikteki mikroeletrotların kaplanmasına karşılık çevreleyen camın kaplanmamasını sağlar [118],[119]. 500 °C'de tavlamanın ardından kaplamanın direncinde büyük bir azalma olduğu bildirilmiştir, bu da PPC'nin oluşumu ile aynı yöndedir. Konjuge olmayan ağ sistemleri olan **1**, **3** ve **4** (Şekil 2.2), uygun bis(ftalonitril) öncül maddelerinin CVD yöntemi ile elektrot modifikasyonu yapılarak elde edilmiştir [120]. Çift kaynak kullanarak 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen ve bakır metalinin aynı anda vakum biriktirmesi ve 420 °C'de ısıtma işlemi uygulanması, istenen substrat üzerine PPC'nin tek biçimli filmlerinin oluşturulmasını sağlamaktadır [121],[122].

Otuz yıllık araştırmaya rağmen, PPc hâlâ esrarengiz bir malzeme olmaya devam etmektedir. Aşırı konjugasyondan ötürü beklenen elektronik özellikleri ya da uzamış iki boyutlu yapının ikna edici bir ispatı oldukça azdır. PPc'nin bildirilmiş elektronik parametreleri üretim yöntemine son derece bağlıdır [109], [118],[119],[121],[122],[123],[124],[125],[126],[127],[128],[129],[130],[131],[132],[133],[134].

Oda sıcaklığındaki elektronik iletkenliğin 10^{-6} ile 10^{-1} S cm⁻¹ aralığında olduğu görülmektedir. Ancak, organik yarıiletkenlerin iletkenlik ölçümleri oldukça karmaşıktır [17],[135] ve deneysel değerler kesinlikle PPc'deki heterojenlikleri ve çevresel faktörleri yansıtmaktadır, bu yüzden teorik bant aralığı hesaplarında düşünülen idealleşmiş yapıya ulaşılmaz [102]. Bazı daha iyi iletkenliklerin çok yüksek sıcaklıklar (örneğin 500 °C) [136],[137] kullanılarak ve PPc'nin bozunduğu bilinenek hazırlanan malzemedan ölçülmektedir, bu yüzden malzemenin grafitleşmesi artan iletkenliğin sebebi olarak düşünülebilir [138]. Son derece konjuge bir yapının gösterilmesi için daha fazla sorun oluşturan unsur **12a** (veya **12b**) ile karşılaştırıldığında görünür soğurma spektrumunda Q bandının (yaklaşık 720 nm) konumunun bozulmamış olmasıdır. Beklenen batokromik (kırmızı) kaymanın olmaması iyi karakterize edilmiş PPc örneklerinde bile ortaya çıkmaktadır [104],[108]. Bu durum özellikle Pc kromoforunun benzo gruplarının girmesine çok hassas olması nedeniyle merak uyandırır, örneğin naftalosiyanınlerdeki ilave benzo grupları, spektrumun IR'ye yakın bölgesine 100 nm'lik bir Q bant kaymasına neden olur [139].

PPc'nin UV-Vis spektrumunun alınmasında geleneksel yöntem olan sülfürik asitte çözme işlemi, bağlanan grubun protonlanması ile konjugasyonu bozuyor olabilir [140], buna karşılık PPc'ni ince filmlerinden doğrudan elde edilen spektrumlarda hiç bir kırmızıya kayma gözlenmemektedir [141]. Alternatif olarak, **13** gibi model dimerik bileşikler PPc gibi aynı benzenoid bağlanma gruplarını içermekte olduğundan bu soruna bir çözüm üretebilir [142]. Bir teorik çalışma böyle dimerlerin Q bandının ayrılması ve belirgin ölçüde kırmızıya kayması gerektiğini ortaya koymaktadır. Ancak, karışık bir siklotetramerizasyon tepkimesi içeren yardımcı sentez çalışmaları dimer için yalnızca 20 nm'lik bir kırmızıya kayma bildirmektedir [143]. Başka bir çalışmada benzer bir sentez prosedüründen iki dimer ürün elde edildiği bildirilmiştir, beklenen konjuge

dimer olan **13** yapısı Q bandının monomerik bir Pc'ye göre büyük bir batokromik kayma göstermekte ve **14** yapısında bu kayma bulunmamaktadır (Şekil 2.6) [144].



Şekil 2.6. **13** ve **14** bileşiklerinin molekül yapıları

Dimerlerin birinde herhangi bir Q bant kaymasının olmaması, iki aromatik sistem arasında herhangi bir konjugasyonu ortadan kaldıracak şekilde, benzenoid bağlantı grubunun hidrojenlenmesi ile açıklanmıştır. Bu dihidrobenzenoid gruplarının PPc içinde yaygın bir kusur olması muhtemeldir. Son olarak, PPc'nin bant ayrımı hesaplanan değere benzer ise Q bandının nadiren incelenmiş uzak IR bölgesinde olması gerektiği dikkate alınmalıdır. Piromellitik anhidritten türetilen PPc'nin bir çalışmada geniş bir soğurma bandının bu bölgede bulunduğu bildirilmiştir, merkez noktası 2224 nm'dir ve 720 nm'de bilinen Q bandı gözlenmiştir [145]. PPc'den gözlenen pankromatik fotoiletken tepki (300 ± 2500 nm) aşırı konjuge bir π sisteminin varlığına işaret etmektedir [146],[147]. Bu gözlemler 720 nm'deki bandın PPc ile yaygın şekilde ilişkilendirilmesinin yanı sıra **12a** ve **12b** gibi düşük mol kütleli Pc ara ürünlerinin varlığından da oluşabileceğini düşündürmektedir. Benzer şekilde, öngörülen uzamış iki boyutlu PPc yapısı için ikna edici bir kanıt mevcut değildir. PPc filmlerinin yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopi sonuçları, hazırlama sıcaklığına bağlı olmak kaydıyla özelliği olmayan amorf bir yapıyı veya 1,5 nm tekrarlı uzaklığına karşılık gelen ve dikkat çekici örgü saçaklarına sahip kurdele benzeri bir morfolojiyi ortaya çıkarmaktadır [148],[149],[150].

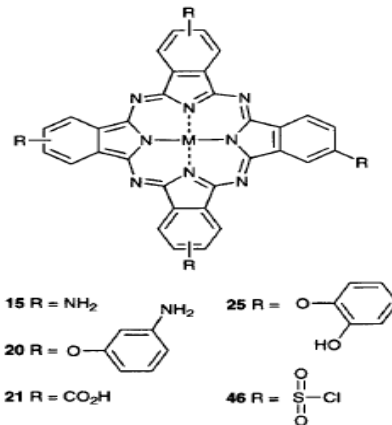
Uzun mertebeli düzenin bariz şekilde mevcut olmaması tetrasiyanoetilen türetilen polimer tarafından gösterilen özelliklere tezat oluşturmaktadır. Bu maddenin yapısı

PPc'ye benziyor olabilir [151]. Taramalı tünelleme mikroskopisi [152] ve atomik güç mikroskopisi [153] gibi modern tekniklerle yeniden yapılan inceleme PPc'nin düzlemsel yapısını doğrulamaya yardımcı olabilir.

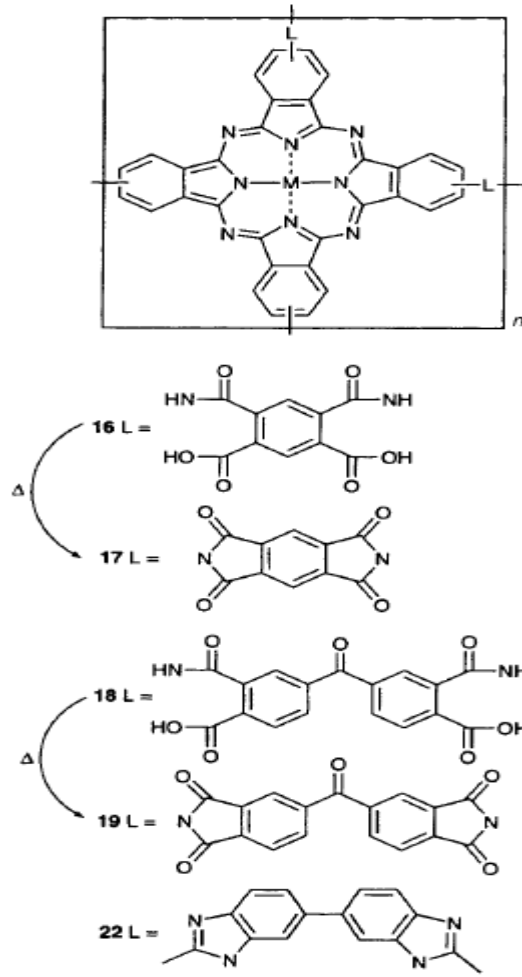
2.2.3 Önceden Oluşturulan Pc Türevlerinden Elde Edilen Network Polimerler

Network polimerlerinin oluşumunda monomer olarak uygun şekilde süstitüe edilmiş Pc türevlerinin kullanılması geleneksel adımlı büyüme gösteren polimerleşme tepkimelerinin (örneğin amid bağ oluşumu) yürütülmesine olanak tanır. Böylece, Pc oluşumunun etkinliğinin belli olmadığı siklotetramerizasyon ile ağ sisteminin oluşmasına nazaran son üründe mevcut Pc'nin miktarı çok daha iyi kontrol edilmiş olur. Tetrasüstitüe Pc'lerin hazırlanması nispeten daha kolaydır ve hızlı ağ sistemi oluşumu sağlarlar. **15** bileşiğindeki (Şekil 2.7) amin gruplarının reaktifliği epoksi esaslı ağ sistemlerinin oluşumunda kullanılmış olup Pc türevi ve ticari epoksidi DMSO'da çözmek ve yüksek sıcaklıklarda sertleştirmeye tabi tutmakla hazırlanmıştır [154],[155].

Benzer şekilde, Pc içeren poliimidler olan **17** ve **19** yapıları, **15** ve piromellitik anhidrit veya benzofenon tetrakarboksilli anhidrit bileşiklerinin birleşmesinden hazırlanabilir. Çözünür poli(amik asit) ara ürünleri olan **16** ve **18** yapıları polar aprotik çözücülerde ve oda sıcaklığında monomerlerin karıştırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 2.8). Bu çözeltiler polimeri film veya lif şeklinde işlemek için kullanılmıştır. Çeşitli aromatik diaminleri (örneğin p-fenilendiamin) içeren kopolimerler daha güçlü işlenebilirlik yeteneği kazanmış olurlar. Sonraki ısı işlem (350 °C), oluşan malzemeleri çözünmez bir poliimid yapısına dönüştürür [156],[157],[158],[159].



Şekil 2.7. **15**, **20**, **21**, **25** ve **46** bileşiklerinin molekül yapıları

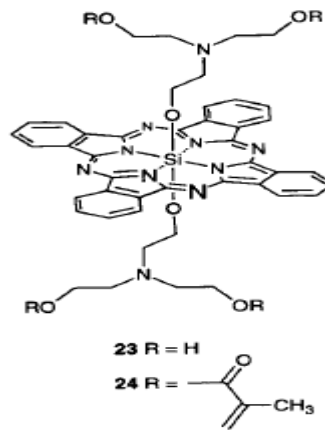


Şekil 2.8. **16, 17, 18, 19, 22** bileşiklerinin molekül yapıları

Ticari yüksek performanslı poliimidler (örneğin Kapton) için Pc içeren türevler mükemmel ısıl kararlılık gösterir, havada bozunma 500 °C'de, azot içinde ise 600 °C'de gerçekleşir [160]. Ciddi derecede yüksek iş verimleri (yaklaşık % 80) 800 °C'de elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda **15** numaralı öncül maddenin çözünmemesi nedeniyle uygun olmadığı bulunmuş ve diğer tetraamin içeren Pc türevlerinin monomer olarak kullanılmasına başlanmıştır [161],[162]. Örneğin, **20** numaralı bileşik, izoforon diizosiyanat ve butan-1,3-diol karışımından hazırlanan poliüretan kopolimerleri çözünür inc-butirolakton yapılarını vermiş ve nonlinear optik ölçümlerde kullanılan filmlerin üretilmesi için uygun bulunmuştur [162]. **21** numaralı bileşiğin metal türevleri [163], vakum altında 350 ± 400 °C sıcaklığa doğrudan ısıtarak polimerleştirilmiştir. Gaz halindeki tepkime yan ürünleri (CO₂, CO ve H₂O) ve spektroskopik analiz, oluşan çözünmeyen maddenin tek kovalent bağlarla birbirine

bağlı Pc birimlerinden oluştuğunu öne sürmektedir [164].

21 ve 3,3'-diaminobenzidin arasındaki daha geleneksel polimerleşme tepkimesinin 400 °C'de eriyik içinde veya 180 °C'de polifosforik asitte yapılması sonucu ısıya dirençli bir ağ sistemi olan **22** açığa çıkmaktadır, bu yapıda Pc birimleri birbirlerine bis(benzimidazol) grupları ile bağlıdır [165,166]. Birden fazla reaktif grup içeren Pc'ler kaplama ve film oluşumu için reçinelere ilave etmek için uygundur. Örneğin, ticari bir epoksit olan Glydez N-10 ile tepkimedden sonra **21** yapısı son derece çözünür tetrahidroksilli bir türeve dönüşür ve melamin esaslı bir kaplama sisteminin yapışma, sertlik ve çarpma direncini artırır [163]. Benzer şekilde, **23** (Şekil 2.9) gibi polihidroksillenmiş türevler silisyum Pc'nin aksenal bölgelerine sübstitüe edilerek hazırlanır [167] ve yüksek derişimlerde poliüretan filmlerine kolayca katılabilir. Aksenal sübstitüsyon, Pc birimlerinin yüzleri birbiri üzerine gelecek şekilde istiflenmesini imkânsız hale getirir ve eksiton etkileriyle Q bant soğurmasının genişlemesine engel olur. Bu sebeple, böyle filmler 400 ± 650 nm aralığındaki dalga boylarına sahip ışığa karşı geçirgendir ve laser ışığına karşı korunmak için optik sınırlayıcılar olarak kullanılabilir [168]. Yine **23** bileşiğinin metakriloil klorür ile tepkimesi sonucunda döndürmeli kaplama yöntemiyle poli(metil metakrilat) filmlerinin içine yerleştirilecek, çapraz bağlanabilir olan **24** numaralı monomerin elde edilmesini sağlar [169].



Şekil 2.9. **23** ve **24** bileşiklerinin molekül yapıları

Böyle filmler bir Bragg aynası ve “tezgah dalga kılavuzu yönlü bağlantı” gibi çok tabakalı nonlinear optik cihazlar içinde kullanılmıştır. Her iki cihaz için saf poli(metil metakrilat) pasif tabakalar için kullanılmıştır [170],[171].

2.2.4 Plazma Polimerleşmesi

Plazma polimerleşmesi, düşük mol kütleli organik bileşiklerden polimer filmlerinin elde edilmesi için genel bir prosedürü tarif eder. Gaz fazında bir bileşik örneği, bir radyo frekans üretici tarafından oluşturulan düşük sıcaklıklı plazmaya tabi tutulur. Polimerleşmiş malzemenin birikmesi plazma içine yerleştirilmiş bir substrat üzerinde gerçekleşir. Pc durumunda, plazma polimerleşmesi tek tipte, amorf filmler oluşturur, bu filmlerde bulunan Pc halkasının sağlam olduğu UV-Vis spektroskopisi ile anlaşılabilir [172],[173],[174],[175]. Malzemenin polimerik özellikleri, piridin veya sülfürik asit içinde çözülmemesinden anlaşılabilir, bu iki çözücü düşük molar kütleli Pc’ler için iyi çözücülerdir. Plazma polimerleşmesinden oluşan bağlantı türleri bilinmemektedir, ancak radikal oluşumu ile yürüdüğü düşünülmektedir. Oksijen içeren bazı türlerin varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gösterilmiştir [176].

Plazmada polimerleşmiş Pc’lerin filmleri elektriksel özellikleri bakımından incelenmiştir (örneğin fotovoltaiik ve elektrokromizm), ayrıca azot dioksit için elektronik sensörler içinde aktif tabaka olarak çalışılmıştır [177],[178]. Piezoelektrik kristal üzerine biriktirme, plazma ile polimerleşmiş Pc filminin kimyasal olarak kararlı ve aşınmaya karşı dirençli aktif tabaka oluşturduğu, bir seri organik bileşiğin tespitinde kullanılan sensörlerin üretilmesini sağlamaktadır [176]. Özellikle, polisiklik aromatik bileşikler için Pc’nin kanıtlanmış ilgisi bu cihazlar kullanılarak mutajen bileşiklerin hassas tayinine imkân tanır [179],[180].

2.2.5 Elektropolimerli Pc’ler

15 numaralı Pc, pek çok elektronca zengin aromatik bileşikte olduğu gibi [181], çözünmeyen bir tabaka elde etmek üzere bir elektrodun yüzeyine elektropolimerleşme ile yerleştirilebilir [182]. Bu şekilde değişiklik yapılan camsı karbon elektrotlar, oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesi [183], nitrit iyonlarının [184], organik peroksitlerin [185], dopaminin [186] ve kan serumunda glukozun tayini gibi birkaç elektrokatalitik

işlemede kullanılmaktadır. En son bahsedilen uygulama, polimerin yüzeyine tutturulan glukoz oksidaz ile üretilen hidrojen peroksidin tayini yoluyla dolaylı olarak gerçekleştirilir [187]. 25 numaralı Pc'nin üzerindeki fenolik sübstitüentler elektropolimerizasyona tabi tutularak elektrokromik davranış gösteren filmler elde edilebilir [188].

2.3 Ana Zincir Polimerler

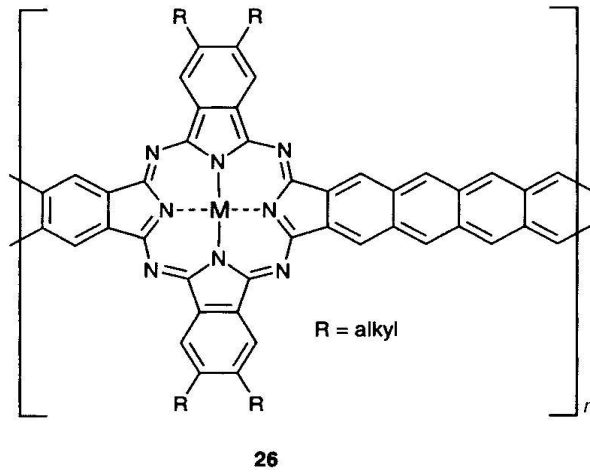
2.3.1 Pc Ligandı ile Bağlanmış Ana Zincir Polimerleri

Pc makrohalkası üzerinden bağlanmış ana zincir polimerleri iki fonksiyonel gruba sahip Pc monomerinin varlığına ihtiyaç duyar. Bu bileşiklerin sentezi, iki öncül maddenin (örneğin A ve B) arasındaki basit bir karışık siklotetramerizasyon tepkimesiyle çözülemeyen zor bir durumu ortaya koyar, yalnızca bu öncül maddeden biri polimer oluşumu için istenen fonksiyonel grubu içermektedir. Böyle tepkimeler iki simetrik Pc'nin (AAAA; BBBB), bir öncül maddenin üç molekülü ve diğer öncül maddenin (AAAB, BBBA) ve istenen iki fonksiyonlu türev (AABB) içerecek şekilde karmaşık bir karışım meydana getirir [189]. Basit istatistik kurallar, eşit reaktifliğe sahip iki öncül madde arasındaki karışık eş mol oranına sahip siklotetramerizasyon tepkimesi için toplam Pc ürününün yalnızca % 36'sının iki fonksiyonel gruba sahip olduğunu göstermektedir. Yapısal izomerlikten kaynaklanan bir başka zorluk, iki fonksiyonel grup içeren ürünün üçte ikisinin komşu benzo grupları üzerinde reaktif gruplar içermesi ile ortaya çıkar (AABB, C_{2v} simetrisi). İki öncül madde üzerinde farklı polarlığa sahip sübstitüentler olursa, elde edilecek altı Pc türevinin kromatografi ile ayrılması mümkün olur [190,191].

Günümüze kadar AABB veya ABAB yapısına sahip tamamen iki fonksiyonel gruba sahip bir Pc monomeri henüz hazırlanamamıştır, ancak karışık siklotetramerizasyon tepkimelerinden türetilen ortalama iki fonksiyonel gruba sahip bir Pc karışımından poliesterler ve poliimidler (muhtemelen son derece dallanmış bir yapıya sahiptir) elde edilebilmiştir [192],[193],[194],[195]. D_{2h} simetrisine sahip iki fonksiyonel gruplu monomerler uygundur, çünkü doğrusal dizilime sahip polimerler elde edilebilir. Böyle

izomerler seçimli olarak kendi kendine tepkimeye giremeyen diiminoizindolinler ve 1,3,3-trikloroizindolenin gibi iki öncül madde arasındaki karışık siklotetramerizasyon tepkimesi ile seçimli olarak elde edilebilir, ancak verim çok yüksek değildir [196],[197].

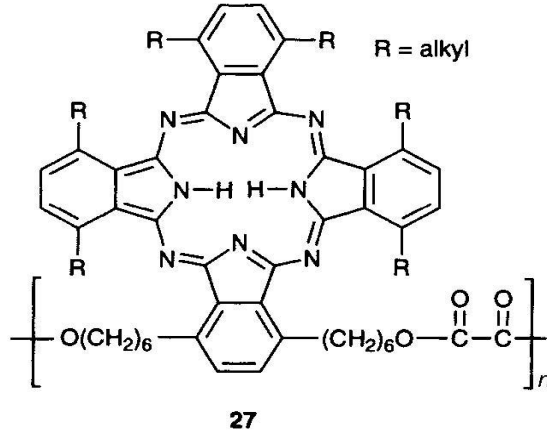
Sterik olarak engelli bir öncül madde (örneğin 3,4,5,6-tetrafenilftalonitril) içeren karışık bir siklotetramerizasyon tepkimesi istenen D_{2h} izomerinin oluşumunu da teşvik edebilir [198],[199]. Hanack ve arkadaşları tarafından yürütülen iddialı bir sentez programı doğrusal, konjuge merdiven polimerleri (örneğin **26**) hazırlamayı amaçlar, buradaki Pc birimleri bir oligoasen [200] köprüsüyle bağlıdır.



Şekil 2.10. **26** bileşiğinin molekül yapısı

Polimerler, D_{2h} simetrisine sahip bis(dien) ve bis(dienofil) Pc monomerleri arasındaki bir Diels-Alder tepkimesi kullanılarak hazırlanmış ve ardından bağlanan grupta altı üyeli halkaların aromatikleştirilmesi ile sonuçlandırılmıştır. Tam konjuge polimerlerin içsel yarıiletkenliğe sahip olduğu düşünülmektedir [102].

İlgili bir takım sentez çalışmaları arasında Pc ve hemiporfirazin yapısına dayalı birkaç oligomerik yapının sentezi de yer alır, bu yapı, gerekli D_{2h} simetrisine sahip çapraz konjuge makrohalkasından meydana gelir [201],[202],[203],[204],[205],[206],[207]. Pc içeren **27** numaralı poliester yapısında makrohalkanın dört benzo biriminden biri polimerin ana zincirine bağlanmıştır (Şekil 2.11). Bu yapı Cook ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [208],[209],[210],[211].



Şekil 2.11. **27** bileşiğinin molekül yapısı

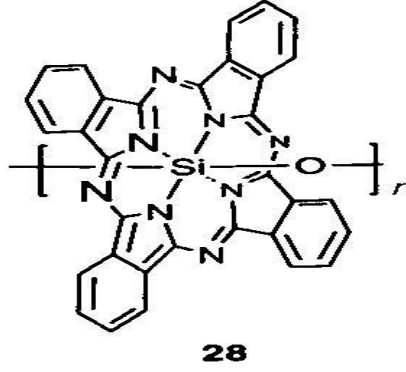
Periferal olmayan konumlara süstitüe olmuş AAAB diziliminde Pc monomeri, ftalonitril öncül maddelerin birinde iki adet korunmuş alkol grubu içerdği karışık siklotetramerizasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. Poliester iskeletin var olması alkil süstitüe Pc bileşenlerin sütunsu mezofaz oluşumunu bozamamıştır.

2.3.2 Merkezi İyonlarla Bağlanmış Ana Zincir Polimerleri

Ana zincir Pc polimerlerini, merkez oyukta bulunan iyonlara bağlanmış eksenel ligandları içeren tepkimelerle hazırlamak mümkündür. Zaman zaman, bu sistemler metalik bir iskelete geçirilmiş gibi görünen Pc halkalarından ötürü “şiş kebab polimerler” olarak isimlendirilmiştir. Ancak, tam anlamı ile metalik olan bir “şiş” örneği yalnızca bir tane bildirilmiş olup Hg^{2+} katyonları hem merkez iyonu, hem de köprüleyici ligand olarak görev yapmaktadır [212],[213].

2.3.2.1 Poliftalosiyenin Siloksan

Şu ana kadar en büyük ilgiyi çeken eksenel olarak bağlı polimer, Joyner ve Kenney tarafından sentez edilmiş olan [214],[215] **28** numaralı polisiloksan (Şekil 2.12) olup merkezi iyon Si^{4+} ve eksenel köprüleyici ligand ise basit bir oksijen atomudur [74], [216],[217].



Şekil 2.12. **28** bileşiğinin molekül yapısı

Küçük ligand, Pc halkalarının yüzleri birbirine bakan bir şekilde sıkıca bir arada tutulmalarını sağlar ve uzaklık yalnızca 3,32 Angströmdür, böylece son derece sıkı bir polimer açığa çıkmaktadır. Bu polimer sıklıkla $[PcSiO]_n$ şeklinde kısaltılmakta olup geleneksel polisiloksanlara nazaran dikkate değer kimyasal kararlılık gösterir, bunun sebebi siloksan iskeletine reaktiflerin yaklaşmasıyla ilgili olarak Pc makrohalkalarının sağladığı engeldir. Örneğin, bu madde bozulma olmaksızın soğuk ve derişik sülfürik asitte çözülebilir. **28** bileşiğinin sentezi, 400 °C’de su kaybederek dihidroksisilisyum monomerinden doğrudan doğruya elde edilebilir. Bu şekilde, **28** bileşiği, DP aralığı 50 – 100 arasında olmak kaydıyla üretilmiştir, DP aralığı 836 cm^{-1} ’deki Si-OH IR bandının şiddeti incelenerek ve trityum işaretlemesi ile bulunmuştur [218],[219],[220]. Monomerin eğilmiş kristal biçiminden yüzleri birbirine bakan polimer dizilimine giden azımsanmayacak düzeydeki yapısal değişim yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi kullanılarak gözlenmiştir [221],[222],[223].

Polimerleşme adımı yapılan birkaç değişikliğin polimerleşme derecesini artırdığı bildirilmiştir, bu değişiklikler arasında ultrason uygulaması [224], yüksek sıcaklıkta kaynayan çözücülerde Lewis asit katalizörlerinin kullanılması ($FeCl_3$ veya $CaCl_2$ gibi) [225] ve trifluoroasetat gibi daha reaktif eksenel ayrılan grupların kullanılması [226],[227],[228] verilmiştir. Periferik konumda alkoksi [226],[227],[228] veya tert-butil [229],[230],[231] sübsitütentleri içeren Pc monomerleri organik çözücülerde çözünebilir polimerlere imkân verdiği için jel geçirgenlik kromatografisi ve X-ışın saçılma teknikleri kullanılarak kütleleri tayin edilebilir [232]. Oktaalkoksi-sübstitüe polimerlerin sentezi için, topokimyasal polimerleşme monomerin sütunsu mezofazında

gerçekleştirilebilir [233,234]. Ancak, bu yöntemle elde edilen DP değeri küçüktür ve trifluoroasetat eksenel ayrılan grupların kullanılması sübstitüe polisiloksanların hazırlanması için tercih edilir [232]. Daha büyük çözünürlüğe yol açmasının yanında, periferel sübstitüentlerin sterik etkisinin Pc biriminin siloksan iskeleti etrafında dönüşünün kısıtlanmasına neden olur ve kiral sübstitüentler var ise yapının sarmal biçiminde bozulması söz konusudur [235],[236],[237].

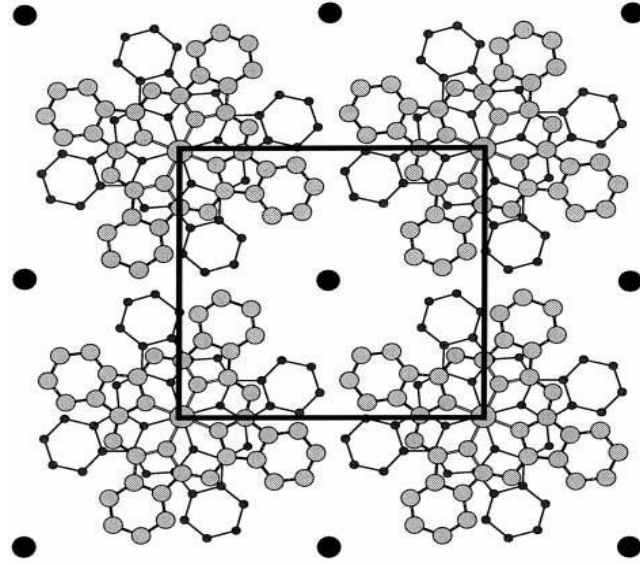
Ge^{4+} veya Sn^{4+} iyonları Si^{4+} yerine kullanılarak elde edilen eş yapılı polimerler için takip edilen yöntemler benzerdir, ancak bu daha büyük iyonlar ile komşu Pc alt birimler arasında daha büyük uzaklıklar söz konusu olmaktadır ($\text{Ge} = 3,51$ Angström, $\text{Sn} = 3,95$ Angström) [238],[239],[240],[241]. **28** ve sübstitüe türevlerinin iki özelliği oldukça ilginçtir. Birincisi, bunlar sıkı çubuksu polimerler için en iyi örnekleri sunar ve ilgili öz düzenlenme özelliklerini gösterir. İkinci olarak, Pc birimlerinin π sistemi doğrusal bir dizi oluşturur ve burada bir miktar orbital örtüşmesi bulunduğundan etkili elektronik iletim için bir fırsat oluşmaktadır. **28**'in öz düzenlenme özellikleri, Wegner ve arkadaşları tarafından çalışıldığı üzere [242],[243],[244],[245],[246],[247] alkoksi sübstitüe türevlerinin LB film oluşturma karakterinde oldukça belirgindir. Bu polimerler, normalde düzenli LB filmlerini oluşturmak üzere kullanılan düşük mol kütleli amfifilik moleküllere benzemez [47],[48],[49],[50],[51],[52],[53].

Periferel alkoksi grupları yalnızca uçucu organik çözücüler içinde gerekli çözünürlüğü sağlamaya yarar, böylece Langmuir teknesindeki hava – su arayüzünde polimerin uygulanması daha kolay bir hale gelir. Dikkat çeken bir düzen, tekil tabakanının uygun bir hidrofobik substrat üzerine dikey olarak biriktirilmesi sırasında mekanik bozunmalardan ileri gelir; bu da polimerin arayüz boyunca substratın hareket yönünde (yani daldırma yönünde) polimerin uzun eksenini boyunca hizalanmasına neden olur. UV-Vis analizi, daldırma yönüne dik (yani makrohalkanın kenarına paralel olarak) olan daha büyük soğurma şiddetine sahip 560 nm'deki zorlanmış Q bandının şiddeti için 3:1'lik büyük bir dikroik oran göstermektedir. Bu dikroik oran, 140 °C'de ısıtılma yapıldığında 6:1'e yükselmektedir. Geçişli elektron mikroskopik görüntüler, bu filmler içinde sıkı polimerlerin yönelimini doğrulamaktadır [248]. Daha önce belirtildiği üzere, **28**'in periferel alkoksi grupları ile sübstitüe edilmesi termotropik sütunsu mezofaz oluşumunu teşvik eder [226],[227],[228].

Buna ilave olarak, bu polimerlerin çözeltileri uygun derişimde liyotropik sıvı kristaller oluşturur. Bir liyotropik çözeltiye kuvvetli bir manyetik alan (5 T) uygulanması ve çözücünün yavaşça buharlaşmasına müsaade edilmesi ile 560 nm'deki soğurma bandı için 7:1'den daha büyük bir dikroik orana sahip filmler oluşturmaktadır [249],[250]. Daha büyük soğurma, uygulanan manyetik alan ile aynı doğrultudadır, bunun anlamı da doğrusal polimerlerin kendilerini alana paralel olarak hizalamak istemesidir. Pc halkaları arasında 28'in zorlanmış doğrusal sırası içinde, uzay boyunca elektronik etkileşimlerin büyüklüğü dolaylı olarak UV-Vis soğurma spektrofotometrisi, fotoelektron spektroskopisi ve elektrokimyasal ölçümler kullanılarak uzak, yüzleri birbirine bakan oligomerlerin incelenmesi ile analiz edilmiştir [251],[252],[253],[254].

Her yöntem, elektroaktif Pc birimlerinin sayısı arttıkça etkin HOMO enerji seviyesinde bir yükselme tahmin eden teorik hesaplamalar ile [255],[256] uyum içindedir. Uzamış polimer yığını için, Pc birimlerinin HOMO etkileşimleri dar bir bant aralığı (yaklaşık 0,6 eV) ve nispeten geniş bir bant aralığı (1,6 eV) içeren bir yarıiletken oluşturur [257]. Bu geniş bant aralığı ile polimerin sade içsel (yükseltgenmemiş) iletkenliği ($\sigma_{rt} = 3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) açıklanmış olur. Polisiloksan içine elektronca zayıf Pc **12a**'nın ilave edilmesiyle daha etkili bir yarıiletken elde edilir [258]. İyot ile kimyasal veya elektrokimyasal yöntemle yapılan kısmi yükseltgeme, makul bir iletkenliğe sahip polikristal malzemelerin elde edilmesi ile sonuçlanabilir ($\sigma_{rt} = 0,6 \text{ S cm}^{-1}$; preslenmiş tablet şeklinde ölçülmüştür) [216],[217],[259],[260],[261],[262],[263].

Bu işlemde üç Pc biriminden biri radikal katyon haline gelmekte olup polimer sütunlarının istiflenme düzeni ortorombik (*Ibam*) halden tetragonal hale (*P4/mcc*) gelerek karşıt anyonun (yani I_3^-) varlığından dolayı oluşan yer ihtiyacını karşılar. Toz X-ışını saçılma çalışmaları, yükseltgenen polimerin (şekil 2.13) yapısının düşük mol ağırlıklı Pc'ler ve iyot arasında oluşan yük iletim kompleksleriyle neredeyse aynıdır [216],[217],[264],[265].



Şekil 2.13. Kısım yükseltgenmiş **28**'in polisiloksan iskeleti üzerinden görüntülenen dörtgensel yapısı. Kesin örgü parametreleri ($a = b =$ yaklaşık 14 Angström, $c = 6,6$ Angström), siyah nokta ile temsil edilen karşıt iyonun (örneğin I_3^- , BF_4^-) boyutuna bağlıdır.

Kesin örgü parametreleri ($a = b =$ yaklaşık 14 Angström, $c = 6,6$ Angström), sistemdeki anyonun boyutuna bağlıdır. Yükseltgenme işlemini tersine çevirmek ortorombik istiflenme ile sonuçlanmaz ve **28**'in formal olarak yükseltgenmesi kaldırılmış tetragonal polimorfu, orijinal polimere göre artan bir iletkenlik göstermektedir ($\sigma_{rt} =$ yaklaşık $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Bu durum sütunlar arasındaki boşluklar içine girmiş iyodun oksijenle yer değiştirmesi nedeniyle olabilir. İlginç olarak, kuvvetli bir yükseltgeme aracı olan 2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinin (DDQ) kullanılarak **28**'in iletim hali oluşturulabilir, buna karşılık entegre istif oluşumunun düşük iletkenliğe neden olduğu düşük mol ağırlıklı Pc'ler karşılaştırma amacıyla düşünülebilir [216,217]. Bu **28**'de zorlanmış, yüzleri birbirine bakan istiflenme nedeniyle meydana gelemez [266]. Maksimum iletkenlik, Pc alt birimine karşılık 0,4 DDQ molekülünün yer almasıyla elde edilir, bu sonuç kısmi yükseltgeme ile uyumludur, buna karşılık 1:1 stokiometrik oran kullanıldığında yalıtkan bir malzeme elde edilir. **28**'in periferel tert-butil grupları ile çözünürleştirilmiş türevinin tetrakloroetan içindeki çözeltisinde yapılan elektrokimyasal ölçümler (diferansiyel atımlı voltammetri), yükseltgemenin +0,2 ile +1,00 V potansiyel aralığında gerçekleştiğini göstermektedir. 1,0 V'de yükseltgenme prosesinde yaşanan

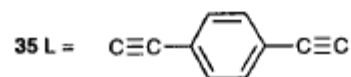
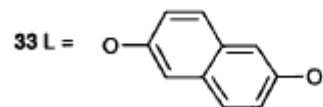
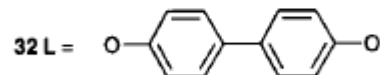
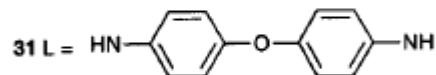
kesinti kısmen yükseltgenmiş sistemin içsel kararlılığını ortaya koymaktadır. Benzer elektrokimyasal davranışlar, altın elektrotlar üzerine biriktirilmiş alkoksi sübstitüe polimerin düzenli LB filmleri için de gözlenmiştir [267],[268],[269].

Beklenen anizotropik iletkenlik, hizalı polimer yönünde daha büyük iletkenlikle beraber, LB filmlerinde [270],[271] ve termotropik sütunsu sıvı kristal fazda doğrulanmıştır [272]. **28** için bir seri uygulama arasında sensör üretimi (azot dioksit veya klorla kısmi yükseltgenme sonucu iletkenlikteki değişimin hassas tayine imkân vermesi ile çalışır) [273], iyon seçici alan etki transistörleri [274] veya fotovoltaiik cihazlarda [275] kullanım alanlarına kavuşmuştur. Yüksek performanslı polimer olan Kevlar, poli(p-fenilentereftalamid) için iletken lif kompozitleri poliaramid liflerin üretildiği derişik sülfürik asit çözeltisi içinde **28** bileşğinin çözülmesi yoluyla hazırlanmıştır. Lif yönüne paralel olan 5 S cm^{-1} lik oda sıcaklığı iletkenliği iyot buharı ile muamele ettikten sonra elde edilmiştir ve Kevlar'ın gerilme kuvvetine olumsuz bir etkide bulunmaz [216],[217],[276].

Wegner ve arkadaşları tarafından bildirilmiş ilginç bir deneyde alkoksi sübstitüe **28** türevlerinin bir tel olarak tekil moleküllerini kullanma kavramı ortaya atılmıştır [277]. Tekil tabaka, uygun bir selüloz türevi içine seyrek olarak dağıtılmış **28** bileşğini içermekte olup LB tekniğı ile mikro-elektrot üzerine biriktirilmiştir. TEM ve AFM görüntüleri daha büyük çapa sahip Pc polimeri ile selüloz karışımını birbirinden kolayca ayırt etmektedir. **28**'in tekil molekülünün yapısı metal elektrotların yüksekliğinden (15 nm) etkilenmemiştir ve bu sebeple bu teknik tek bir moleküler tel ile birbirine bağı ve birbirine çok yakın konumlanmış iki elektrodun oluşturulmasını sağlar. **28**'in türevleri arasında Pc birimleri içeren taç eterler bulunmakta olup aynı anda elektronik ve iyonik iletkenlik sağlayabilen “moleküler kablo” kavramını gerçekleştirmektedir [278],[279],[280],[281].

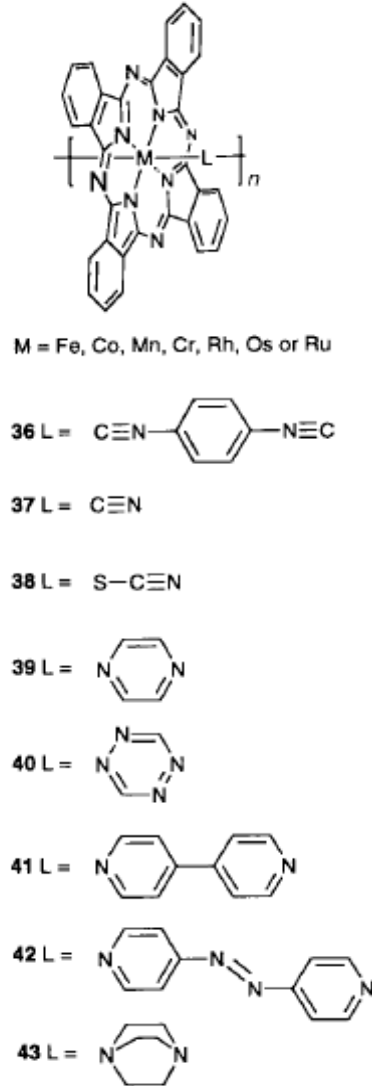
2.3.2.2 Diğer Aksiyal Olarak Bağlanmış Polimer Sistemler

Pc birimlerinin eksenel ligandlarla donatıldığı Pc birimlerindeki pek çok polimer yapısı bildirilmiştir. Tek bir oksijen atomundan çok daha büyük eksenel ligandlar kullanılarak silisyum Pc'yi bağlamak mümkündür, örnek olarak oligosiloksanlar (örneğin **29**) [257],[282],[283],[284], aromatik ve alifatik diaminler (örneğin **30** ve **31**)



25

olmalıdır (M = Fe, Co, Mn, Cr, Rh, Os veya Ru uygundur) ve elektriksel olarak nötralliği sağlamak için iyonun formal yükü, köprüleyici ligandla ilişkilendirilen yüke bağlı olarak +2 veya +3 olmalıdır. Başarılı ligandlar olarak 1,4-diizosiyanobenzen **36** [301],[302], siyanür **37** [303],[304],[305],[306],[307],[308], tiyosiyanür **38** [309],[310] ve pirazin (py) **39** [311],[312],[313],[314], tetrazin (tz) **40** [315],[316], 4,4'-bipiridil **41** [317], azobispiridin **42** [318] ve diazabisiklooktan (dabco) **43** [319],[320] gibi çeşitli azotlu heterohalkalar örnek olarak verilmiştir (Şekil 2 .15). Yüzleri birbirine bakan polimerler, metalli Pc'nin yüksek sıcaklıkta kaynayan bir çözücü (örneğin klorobenzen) içinde ısıtılmasıyla veya nispeten çözünür durumdaki iki ligandlı Pc'nin kondensasyonu ile hazırlanır. **28** için Pc birimlerinin periferik süstitüsüyonu organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip polimerler oluşturur [301],[302],[321].



Şekil 2.15. **36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 ve 43** bileşiklerinin molekül yapıları

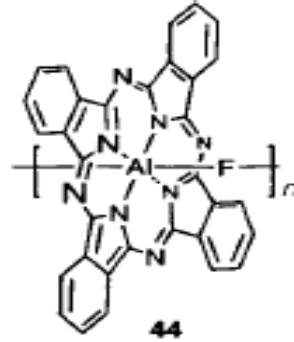
Pc polimerlerinin bu ailesinin ilginç bir yönü, aşılammamış halde bile ciddi bir elektronik iletkenliğe sahip olmasıdır (Çizelge 2.1). Köprüleyici ligandın dabco gibi bir π orbital sistemine sahip olmayan ligandlarda yalnızca yalıtkan polimerler oluşmasından ötürü iletim mekanizmasında aktif bir rol oynadığı açıktır. Köprüleyici ligandın LUMO seviyesi ile Pc alt biriminin HOMO seviyesi arasındaki etkileşimin derecesi iletkenliğin etkinlik derecesi açısından birincil öneme sahiptir [295],[296],[297],[298],[299].

Çizelge 2.1 Bazı köprülü polimerlerin preslenmiş topak şeklindeki numunelerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri (kısaltmalar: dabco=diazabisiklooktan, py=pirazin, tz=tetrazin NPc=naftalosiyenin, CN=nitril, I₂=iyot katkılı)

	$\sigma_{rt}/S\text{ cm}^{-1}$
[PcSiO] _n	3×10^{-8}
[(CN) ₈ PcSiO] _n	1×10^{-6}
[PcSiO] _n /(I ₂)	6×10^{-1}
[PcFe(dabco)] _n	1×10^{-10}
[PcFe(CN)] _n	6×10^{-3}
[PcCo(CN)] _n	1×10^{-2}
[PcFe(Py)] _n	8×10^{-8}
[PcFe(tz)] _n	2×10^{-2}
[NPcFe(Py)] _n	5×10^{-5}
[NPcFe(tz)] _n	3×10^{-1}
[(CN) ₄ PcFe(Py)] _n	5×10^{-9}
[(CN) ₄ PcFe(tz)] _n	1×10^{-6}
[PcFe(Py)] _n /(I ₂)	1×10^{-1}

Büyük HOMO-LUMO etkileşimi metal Pc ile köprüleyici ligand arasında yük iletimini teşvik ederek “kendi kendine aşılana” bir sistem oluşturur. Örneğin, pirazin yerine tetrazin kullanarak (daha düşük bir LUMO enerjisi vardır) beş kat daha iletken bir polimer elde edilir. Benzer şekilde, daha yüksek enerjili HOMO düzeylerine sahip Pc türevleri (naftalosiyenin gibi) artmış iletkenliğe sahip köprülü polimerler ile sonuçlanır, buna karşılık nitril gibi elektron çekici sübstitüentler iletkenliği azaltır. Alternatif olarak, iletkenlik I₂ veya elektrokimyasal aşılama kullanarak Pc birimlerinin kısmi yükseltgenmesi ile geliştirilebilir [311],[312],[313],[314],[322].

Bu polimerlerin bir kısmı fotoiletken olarak [323],[324] ve nonlinear optik malzeme olarak [301,302] çalışılmaktadır. Fluoroalüminyum Pc **44**'ün kristal biçimi (Şekil 2.16), Pc birimlerinin yüzleri birbirine bakan doğrusal bir dste içinde, destelerin birbirinden 3,66 Angström uzaklıkta olacak şekilde flor atomu ile ayrıldığı bir yapı ile karakterize edilmiştir [325],[326],[327],[328],[329],[330],[331].



Şekil 2.16. **44** bileşiğinin molekül yapısı

Metal iyonu ve fluor atomu arasındaki bağın büyük elektrik dipolü, doğrusal düzeni kararlılaştıran kuvvetli elektrostatik etkileşimle sonuçlanır. Bu kovalent olmayan polimerin diğer köprülü Pc polimerlerine oranla avantajı, bozunma olmaksızın saflaştırılması ve vakum süblimleşmesiyle ince filmler şeklinde elde edilebilmesidir. Elektrokimyasal yükseltgenme veya iyotla kimyasal yükseltgenme yapılarak, **44** etkili bir elektronik iletken haline gelir [332],[333],[334],[335],[336],[337],[338] ($\sigma_{rt} = 3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). **44**'ün süblime filmine dayalı azot dioksit sensörü üretilmiştir [339]. İlave olarak, bu sensör, iletkenlikte azalma olmak kaydıyla indirgen gaz olan karbon monoksidi algılayabilmektedir.

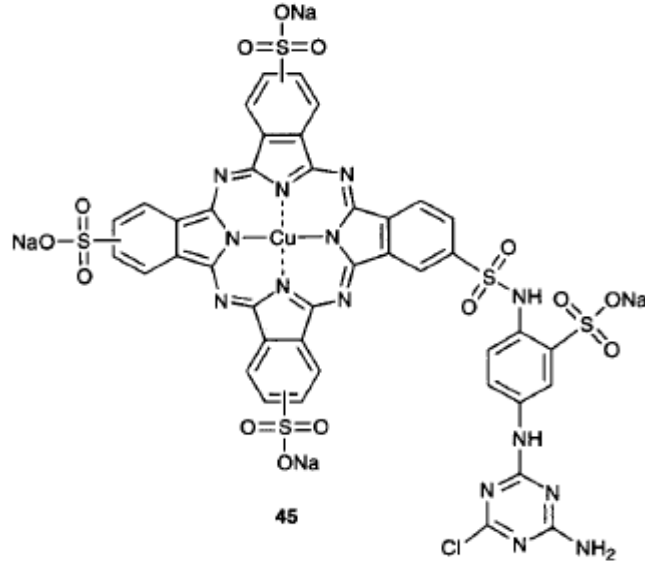
2.4 Yan Zincir Polimerler

Pc biriminin tek bir bağlantı grubu üzerinden polimer iskeletine bağlı olduğu yan zincirli polimerlerin sentezi için üç genel yöntem bulunmaktadır. Bunlar (i) önceden oluşturulmuş bir polimer üzerine önceden oluşturulmuş bir Pc türevinin graft edilmesi

(aşılması), (ii) polimere bağlı bir öncül maddeyi içeren karışık siklotetramerizasyon ve (iii) ftalosiyanın içeren bir monomerin polimerleşmesi olarak sıralanabilir. Polimere bağlı Pc'lerin geliştirilmesinde itici güç, ham petrokimyasallarda tiyollerin endüstriyel ölçekte hava ile yükseltgenmesi (Merox prosesi) [340],[341] ve diğer pek çok tepkimede [135] katalizör olarak kullanılmak üzere geçiş metali içeren Pc'lerin (örneğin FePc, MnPc ve CoPc) kanıtlanmış kullanımıdır. Yüzleri birbirine bakacak şekilde kümelenme Pc'nin katalitik aktivitesini, metal merkezinin etrafındaki boşluğun kapatılması sebebiyle ortadan kaldırır. Polimere bağlı Pc'ler, katalizörün hızlı ve kolay bir şekilde geri kazanılması ve öz düzenlenmenin kontrol edilmesi olasılıklarını sunar. Polimer esaslı katalitik sistemlerin benzer avantajlara sahip olmak üzere elde edilmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemde elektrostatik veya metal– ligand etkileşimlerine dayalı kovalent olmayan bağlanma kullanarak bir polimer üzerine bir Pc türevinin tutuklanması (immobilizasyonu) söz konusu olmaktadır [342],[343],[344],[345],[346],[347].

2.4.1 Önceden Oluşturulmuş Polimer Üzerine Pc Aşılama

Bu yönteme örnek olarak, endüstride önemli bir yere sahip olan, pamuğun (selüloz) reaktif bir triazin (örneğin Reactive Blue **15**, **45**) içeren tek fonksiyonlu bir Pc boyar maddesi ile boyanması verilebilir (Şekil 2.17). Pc ile aşılansmış pamuk, atık sudan poliaromatik hidrokarbonların adsorplanması için kullanılmıştır [348].



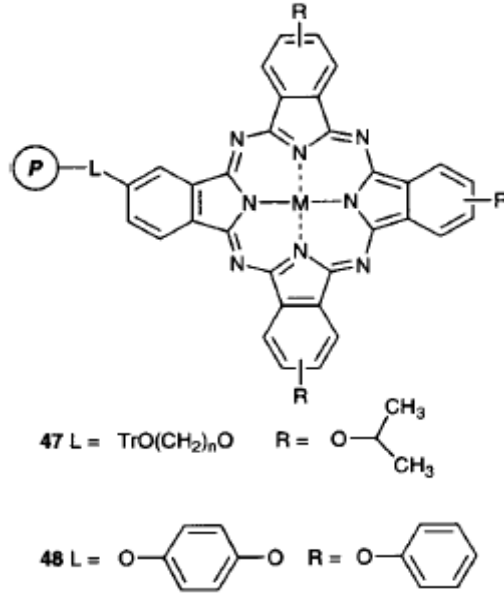
Şekil 2.17. **45** bileşiğinin molekül yapısı

15'in ($M = Co^{2+}$) aminlenmiş, çapraz bağlı polistiren üzerine, aşılama aracı olarak son derece reaktif siyanürik klorür kullanılarak kovalent aşılama tiyol yükseltgenmesini yapabilecek bir malzeme meydana getirir [349]. Eş derecede etkili katalizör sistemleri **21'**in bir ester bağı oluşturma tepkimesi ile [350],[351] kısmen klorometillenmiş polistiren üzerine doğrudan aşılama veya disikloheksilkarbodiimid varlığında gerçekleşen amid bağı oluşumu ile poli(vinilamin) üzerinden [352],[353] elde edilmektedir. **21'**in açıl klorür türevi polistiren [354],[355],[356],[357],[358],[359] veya poli(γ -benzil-L-glutamat) ile [360] bir Friedel-Craft tepkimesi üzerinden tepkimeye girer. Friedel-Craft ve diazo kenetlenme tepkimeleri, yüksek fotoiletkenliğe sahip olan poli(N-vinilkarbazol)ler içeren Pc yapıları hazırlamak için kullanılmıştır [361],[362],[363],[364],[365],[366],[367].

2.4.2 Polimer Bağlı Öncüllerin Kullanımı

Polimere bağlı bir ftalonitril ve aşırı miktarda çözücülü ftalonitrilin karışık siklotetramerizasyonu sonucunda **47** ve **48** gibi (Şekil 2.18) Pc türevi polimerler oluşmaktadır. Bu yöntem ilk olarak Leznoff ve arkadaşları tarafından çözücüyle şişirilmiş, çapraz bağlı polistiren boncuklar üzerinde polimer destekli tepkimeler yaparak asimetrik (AAAB) sübstitüe Pc'lerin sentezinde kullanılmıştır [368],[369],[370],

[371].



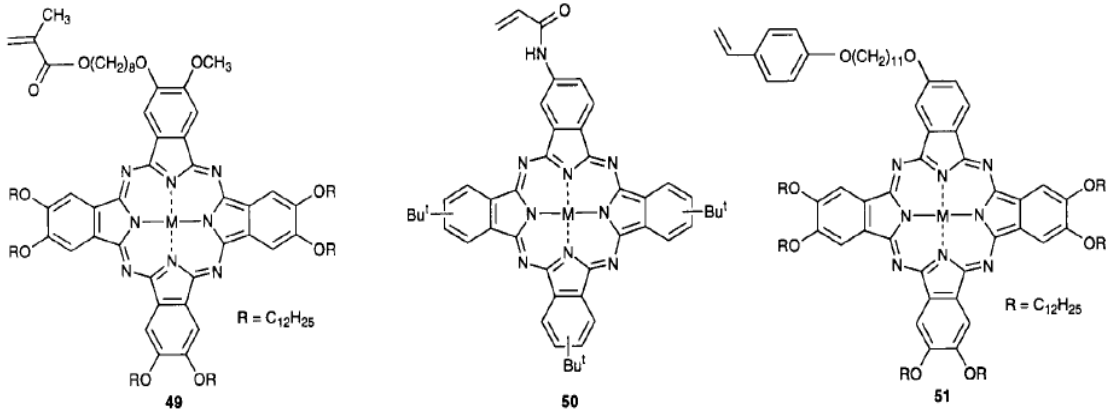
Şekil 2.18. **47** ve **48** bileşiklerinin molekül yapıları

Bu yöntem, asimetrik Pc'lerin üretilmesi için oldukça zahmetli bir yöntem öneriyorsa da yüksek derişimde aktif bölgeye sahip Pc esaslı polimer destekli katalizörlerin üretilmesi için uygulanabilir bir prosedür olarak görölmektedir. Pc içeren yan zincirlerin hazırlanması için polimere bağlı ftalonitril öncül maddelerin kullanılmasında karşılaşılan diğer nadir örnekler arasında poli(fosfazen) [372] ve poli(aril eter) [373] ana zincirleri yer almaktadır.

2.4.3 Pc İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu

Yan zincirli Pc polimerlerin hazırlanması için daha önce bahsedilmiş her iki yöntemde de, tepkimeye giren Pc birimlerinin derişimi düşük tutulmadığı takdirde çözünmeyen bir polimer üretecek şekilde aşırı çapraz bağlanma olasılığı mevcuttur. Bu sebeple, yapısal olarak tek biçimli yan zincirlere sahip Pc'lerin hazırlanması için tercih edilen yöntem Pc içeren bir vinil monomerinin polimerleşmesi olmaktadır. Açıkça görüleceği üzere yalnızca tek bir vinil grubuna ihtiyaç vardır, aksi takdirde çözünmeyen bir ağ sistemi oluşmaktadır [374],[375] ve bu sebeple monomerin AAAB türü asimetrik bir Pc'den türetilmesi şarttır (bkz Bölüm 2.3.1). Tek bir reaktif hidroksi veya amino grubu

içeren uygun Pc'ler karışık ftalonitril siklotetramerizasyon tepkimeleri kullanılarak hazırlanmakta olup akrilat veya metakrilat **49** [376],[377], akrilamid **50** [378],[379],[380],[381] veya stiren **51** [382] monomerlerinin sonraki sentezinde öncül maddeler olarak görev alır(Şekil 2.19).



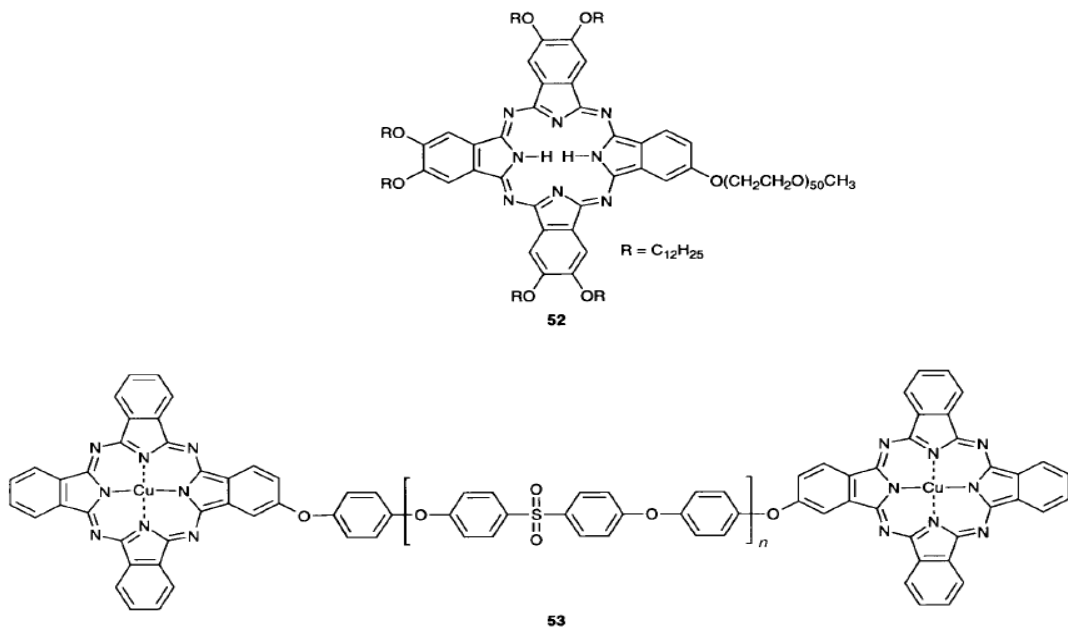
Şekil 2.19. **49**, **50** ve **51** bileşiklerinin molekül yapıları

Periferal alkil sübstitüentlerin kullanılması son derece önemlidir, çünkü bunlar öncül maddelerin ve monomerlerin kromatografik olarak saflaştırılmasında gerek duyulacak çözünürlüğü sağlar. Buna ilave olarak çözünürleştirici gruplar çözelti esaslı serbest radikal polimerleşmesini ve oluşan polimerin GPC ile moleküler kütesinin tayin edilmesini kolaylaştırır. Stiren esaslı polimerleştirme oldukça iyi sonuçlar verir, özellikle Pc monomerinde kullanılan katyon Zn^{2+} olduğunda yüksek PD değerleri ve düşük polidisperslik indisine sahip ürünler oluşturur [382].

Bu polimerlerin tamamının çözeltideki davranışı, Pc birimlerinin yüzleri birbirine bakan kümelenmesi ile karakterize edilmektedir. Buna karşılık, bu yan zincirli polimerler sütunsu sıvı kristallik göstermez, ancak metakrilat esaslı malzemelerin toz X-ışını saçılma çalışması ile yapının moleküler boyuttaki düzenlenmesinin düşük mol kütleli Pc türevleri tarafından gösterilen altıgensı sütunlar içeren mezofaza çok benzer olduğu bulunmuştur [376],[377]. Pc yan zincirlerinde çeşitli geçiş metal iyonları içeren poli(akrilamid) kopolimerlerinin katalitik davranışı ayrıntıları ile çalışılmıştır [378],[379],[380],[381].

2.5 Pc Polimer Uç Grupları ve Dendritik Çekirdekler

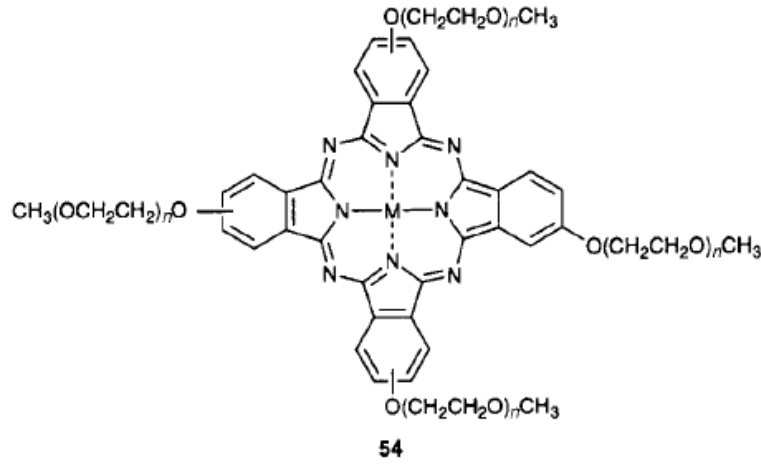
Pc uç grupları içeren polimerler, bildirilen iki çalışmanın konusu olmuştur. Her iki çalışmada da, Pc'nin varlığı öz düzenlenme ile polimerin özelliklerini etkilemiştir. Örneğin, poli(etilenoksi) monometil eter (DP=50) üzerine bir ftalonitril grubunun yerleştirilmesi, hidroksi uç grubuna sahip 4-nitroftalonitrilin aromatik nükleofilik sübstitüsyonu ile başarılmıştır. Aşırı miktarda 4,5-bis(dodesil)ftalonitril varlığında siklotetramerizasyon **52** yapısını vermiştir (Şekil 2.20) [383]. Pc uç grubu, düşük mol kütleli Pc türevleri tarafından gösterilen aralığa yakın, büyük bir ısı aralığı içinde sütunsu bir mezofaza yol açmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri, bu maddenin 35, 70 ve 210 °C'de üç belirgin geçişe uğradığını göstermektedir. X-ışın saçılmasına göre bu geçişler poli(etilenoksi) kristal bölgelerinin erimesi, dodesiloksi yan zincirlerinin erimesi ve son olarak sütunsu mezofazdan izotropik sıvı haline geçiş olarak karşılanmıştır. Benzer şekilde, Pc birimleri sağlam bir poli(aril eter sülfon) **53** yapısının her iki ucuna eklenmiştir (Şekil 2.20) [384].



Şekil 2.20. **52** ve **53** bileşiklerinin molekül yapıları

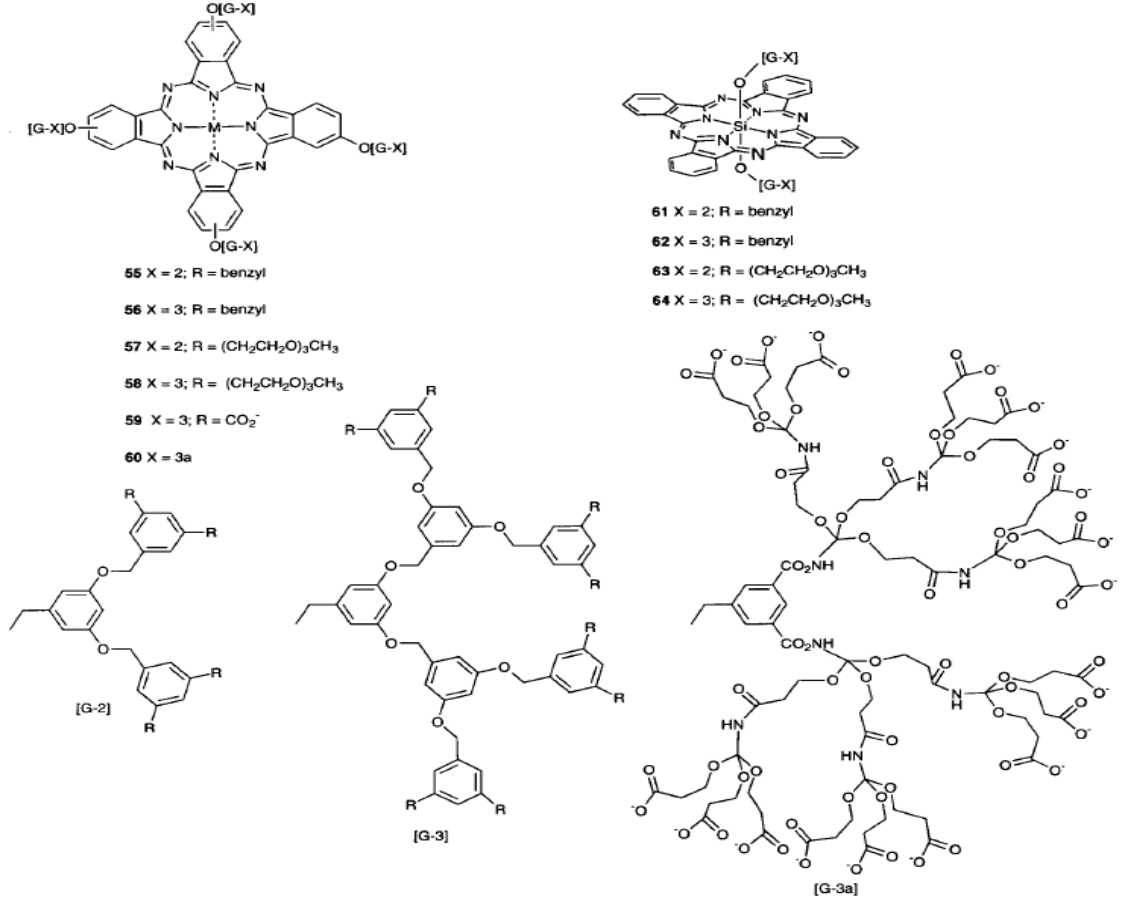
Bu maddenin yüksek camsı geçiş sıcaklığı, Pc uç gruplarının kümelenmesi şeklinde yorumlanmıştır. Pc'nin bir yıldız polimer veya dendrimerin tek çekirdeği olarak

kullanılma fikri McKeown ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Suda çözünür Pc merkezli poli(etilenoksi) türü **54** (Şekil 2.21), makul bir DP değerine sahip (3, 8, 12 ve 16) ftalonitril şapkalı oligo(etilenoksi) öncüllerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmış olup ilginç amfifilik davranışlar göstermektedir [385],[386].



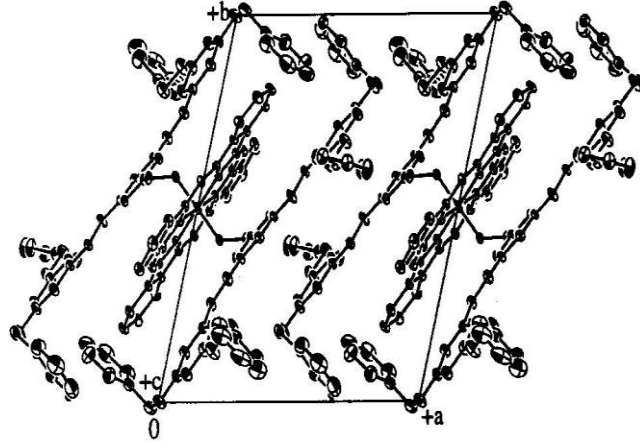
Şekil 2.21. **54** bileşiğinin molekül yapısı

Pc çekirdeğinden uzayan daha uzun yan zincirli polimerler (DP yaklaşık 16) durumunda, saf malzeme poli(etilenoksi) için tipik küresel kristalitler oluşturur ve hiçbir termotropik sütunsu mezofaz göstermez. Ancak, bu malzemenin sulu çözeltide, hidrofobik Pc çekirdeklerinin sütunsu kümeler halinde öz düzenlenmesinden kaynaklanan liyotropik sıvı kristal özelliği gösterdiği bulunmuştur. Yüzleri birbirine bakacak şekilde kümelenme, metal içeren Pc'lerin eksenel bölgelerine poli(etilenoksi) yan zincirleri yerleştirmek suretiyle önlenabilir. Bu suda çözünen malzemeler PDT için fotohassaslaştırıcılar olarak incelenmiştir [387],[388],[389]. Dendrimerler, bir çekirdek içeren, tek biçimli kütleye sahip, birbirini takip eden dallanmalı birimler ve uç gruplara sahip iyi tanımlanmış makromoleküllerdir [390],[391],[392]. Dendrimerin sterik yığınının, merkezde bulunan bir Pc biriminin kümelenmesini engelleyeceği düşünülmüştür. Benzil veya tri(etilenoksi) uç gruplarına sahip Pc merkezli poli(aril eter) dendrimerleri **55-59** (Şekil 2.22) Fréchet tarafından tarif edilen ve iyi bilinen birleşmeli (convergent, bir noktada birleşen) sentez yolunu kullanarak elde edilmiştir [393],[394].



Şekil 2.22. **55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63** ve **64** bileşiklerinin molekül yapıları

Dendrimer oluşumu, odak noktasında tek bir ftalonitril grubu bulunduran dendritik uçların siklotetramerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Dikkat çekici şekilde, üçüncü nesil dendrimerin sterik yığını bile Pc çekirdeğinin yüzleri birbirine bakacak biçimde kümelenmesine engel olmamaktadır, bu durum döndürmeli olarak kaplanmış bir filmin UV-Vis soğurma spektrumunda Q bandının büyük miktarda maviye kayması ile görülmektedir [395],[396]. **58**'in matris yardımlı laser desorpsiyon iyonlaşma (MALDI) kütle spektrumunda bile kolayca öz düzenlenmeye rastlamak mümkündür, dimerik, trimerik , tetramerik ve pentamerik, yüzleri birbirine bakan kümelere ait piklere rastlanmıştır. Yüzleri birbirine bakan kümelenmeyi baskılamak için, dendritik poli(aril eter) kolları, **61-64** yapılarındaki gibi silisyum Pc'nin eksenel bölgelerine yerleştirilebilir [397].



Şekil 2.23. **61'**in X-ışını kristal yapısı, öz düzenlenmenin engellenmesi için eksenel dendritik sübstitüentlerin etkisi açıkça görülebilir. Pc birimleri arasında yüzler arası mesafe 14 Angströmdür.

Bu yaklaşımın etkinliği, **61'**in kristal yapısında görülebilir (Şekil 2.23). Bu malzemelerden üretilmiş döndürmeli kaplamalı filmler, eksiton etkilerinden nispeten fazla etkilenmemiş ve katı çözeltilere yaklaşan Q bantları vermektedir. Bunlar sağlam, camsı yapılarından dolayı optik uygulamalar için çok cazip maddelerdir. Buna ilave olarak, suda çözünür çok anyonlu dendrimerler olan **59** ve **60** çözeltide, düşük mol kütleli model bileşiklere oranla daha gelişmiş bir fluoresans gösterir, bunun sebebi foto-uyartılmış halde öz sönmelenmenin azalmış olmasıdır [398],[399].

KULLANILAN CİHAZLAR, MALZEMELER VE ÇALIŞMA YÖNTEMİ

3.1 Kullanılan Malzemeler

Sülfürik asit, kloroform, etanol, metanol, aseton, çinko asetat, hekzan, DBU, DMF THF, 4-nitroftalonitril, dietilstilbestrol, potasyum karbonat, Aldrich ve J.T.Baker firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddeler.

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

Kırmızı ötesi (infrared) spektrometresi	: Perkin Elmer One FT-IR
Mor ötesi Spektrometresi	: Agilent 8453 UV-VIS
NMR Spektrometresi	: Bruker Ultra Shield Plus 500 MHz
Elementel Analiz	: Thermo Flash EA 1112
Kütle Sprktroskopisi	: Bruker Micro TOF-ESI/MS
Erime Noktası Tayini	: Electrothermal Gallenkamp Cihazı
Nicel tayin	: İnce Tabaka Kromatografisi (TLC - SiO ₂)
Manyetik Karıştırma	: Seiko 6300 TG/DTA
İletkenlik Ölçümleri	: Keithly 617 elektrometre (Ac iletkenliği) Keithly 3330 LCZ metre (Dc iletkenliği)
Veri kayıt	: IEEE 488 Data Acquisition System

3.3 Çalışma Yöntemi

IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrofotometresinde ve elektronik spektrumlar da Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometresinde ölçüldü. Elementel analiz için Thermo Flash EA 1112 cihazında çalışılmıştır. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, bir iç referans olarak TMS kullanılarak Ultra Shield Plus 500 MHz spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirildi. Kütle spektrumu Bruker Micro TOF-ESI/MS cihazında ölçüldü. Erime noktası Electrothermal Gallenkamp cihazında tayin edildi. Tüm reaktifler ve çözücüler saftır ve ticari olarak tedarik edilmiştir. Polimerik ftalosiyanınin TGA ve DTG termogramları kuru azot atmosferi (100 mL/min) altında ve sabit ısıtma hızında (10 °C/min) Seiko 6300 TG/DTA kullanılarak elde edildi. Seiko 7020 DSC, diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı, numunenin termal geçiş sıcaklıklarını belirlemek için kullanıldı. Programlanmış ısıtma periyotları numunenin azot atmosfer altında min. 10 °C ısıtma hızında ölçmek için kullanıldı. İkinci ısıtma sırasında, geçiş bölgesindeki sıcaklık artışının orta noktası Tg(camsı geçiş sıcaklığı) olarak bildirilmiştir.

Film ve tablet numunesinin iletkenlik – sıcaklık profilinin, örnek numune ile benzer karakteristik özellikte olduğu bulundu [400]. Böylelikle, numune hidrolik bir pres kullanılarak 10 tonluk bir basınçta, 10 mm çapında ve 0,25 mm kalınlığında bir tablet şeklinde hazırlandı. Dc ve Ac iletkenlik ölçümleri için, yüksek saflıkta (99.99 %) 400 mm kalınlığında altın (Au) 6.5×10^{-5} mbar basınç altında, termal buharlaştırma sistemiyle (Edwards Auto 500) , polimerik çinko ftalosiyanın tabletinin her iki tarafının üzerine tungsten filamandan termal olarak buharlaştırılmıştır. Altın, elektrot materyal olarak seçildi çünkü altının ftalosiyanine omik olarak temas kurduğu bilinmektedir. Elektrotlar, akım-voltaj (I-V) karakteristiği ile test edildi. Bu da temasların omik olduğunu göstermiştir.

Dc iletkenlik ölçümleri, 300 ila 500 K sıcaklık aralığında Keithley 617 elektrometre ile gerçekleştirildi. Ac iletkenlik ölçümleri, 300 ile 500 K sıcaklık arasında, 100 Hz–2 MHz frekans aralığında, Keithley 3330 LCZ metre ile gerçekleştirildi. Ölçümler sırasında numunenin sıcaklığı lakeshore sıcaklık cihazı ile kontrol edildi. Tüm ölçümler 10^{-3} mbar basınç altında gerçekleştirildi. İletkenlik verileri, kişisel bir bilgisayara kurulmuş IEEE 488 veri toplama sistemi kullanılarak kaydedildi. Veri tekrarlanabilirliğini kontrol etmek

için, lmler birkaç kez tekrarlandı. Bu koşullar altında elde edilen sonuçlar %2'den daha az belirsizlik ile tekrarlandı.

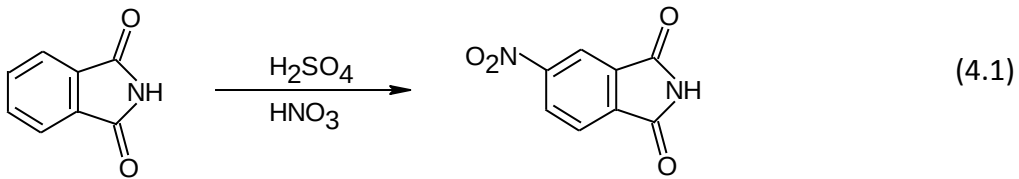
BÖLÜM 4

DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

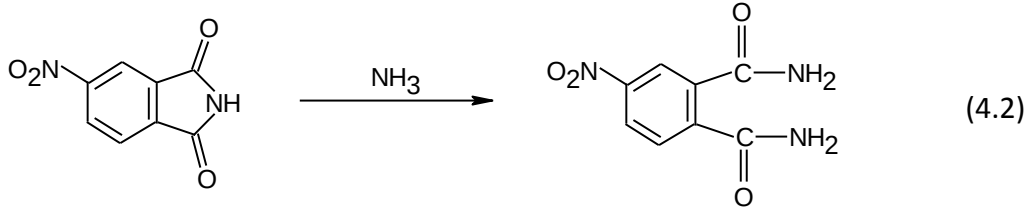
4.1.1 4-Nitro Ftalimid

200 ml sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$
Verim: 36.5 g (% 70) E.N. 195 °C [401].



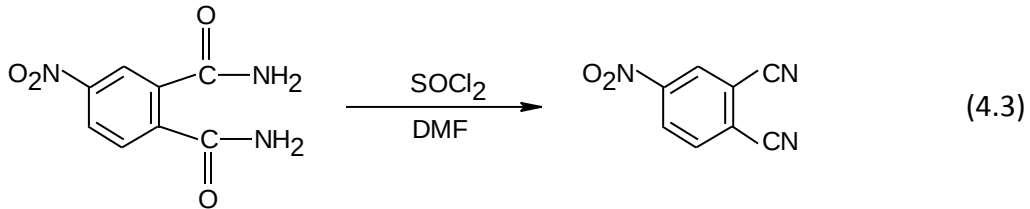
4.1.2 4-Nitro Ftalamid

30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır. Buradan da reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C [401].



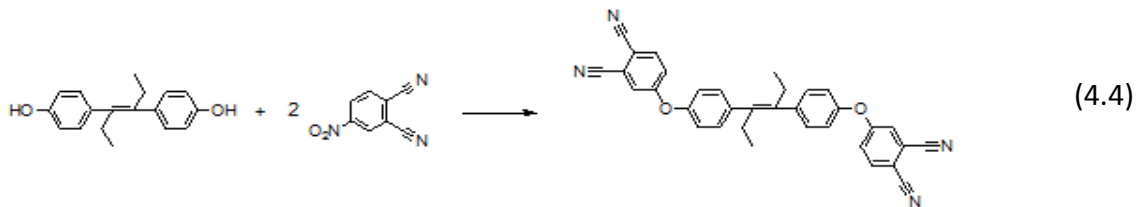
4.1.3 4-Nitro Ftalonitril

70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7.3 ml tıyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 ml %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7.4 g (% 90) E.N. 141 °C [401].



4.1.4 Dietilstilbestrol diftalonitril eter (1)

4-nitroftalonitril (0.300 g, 1.70 mmol) argon atmosfer altında ve susuz dimetilformamid (30 mL) içinde çözüldü. Daha sonra dietilstilbestrol (0.233 g, 0.87 mmol) eklendi. Manyetik karıştırıcı da 10 dakika karıştırıldıktan sonra, susuz ince öğütülmüş K_2CO_3 (0.360 g, 2.60 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, argon atmosfer altında, oda sıcaklığında 114 saat süre boyunca kendi halinde karışmaya bırakıldı. Karışma işlemi bittikten sonra çözelti 100 mL buzlu suyun içine döküldü. Elde edilen beyaz katı, filtrasyon yöntemi ile süzülerek toplandı ve ilk olarak saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi ve ikinci olarak da hekzan ile yıkama işlemi yapıldı. Elde edilen bu bileşik kloroform, tetrahidrafuran ve diklorometan içinde çözünmektedir. Verim: 0.395 g (% 87). E.N.: 261-263 °C.



4.1.5 Polimerik Çinko(II) Ftalosiyanın (2)

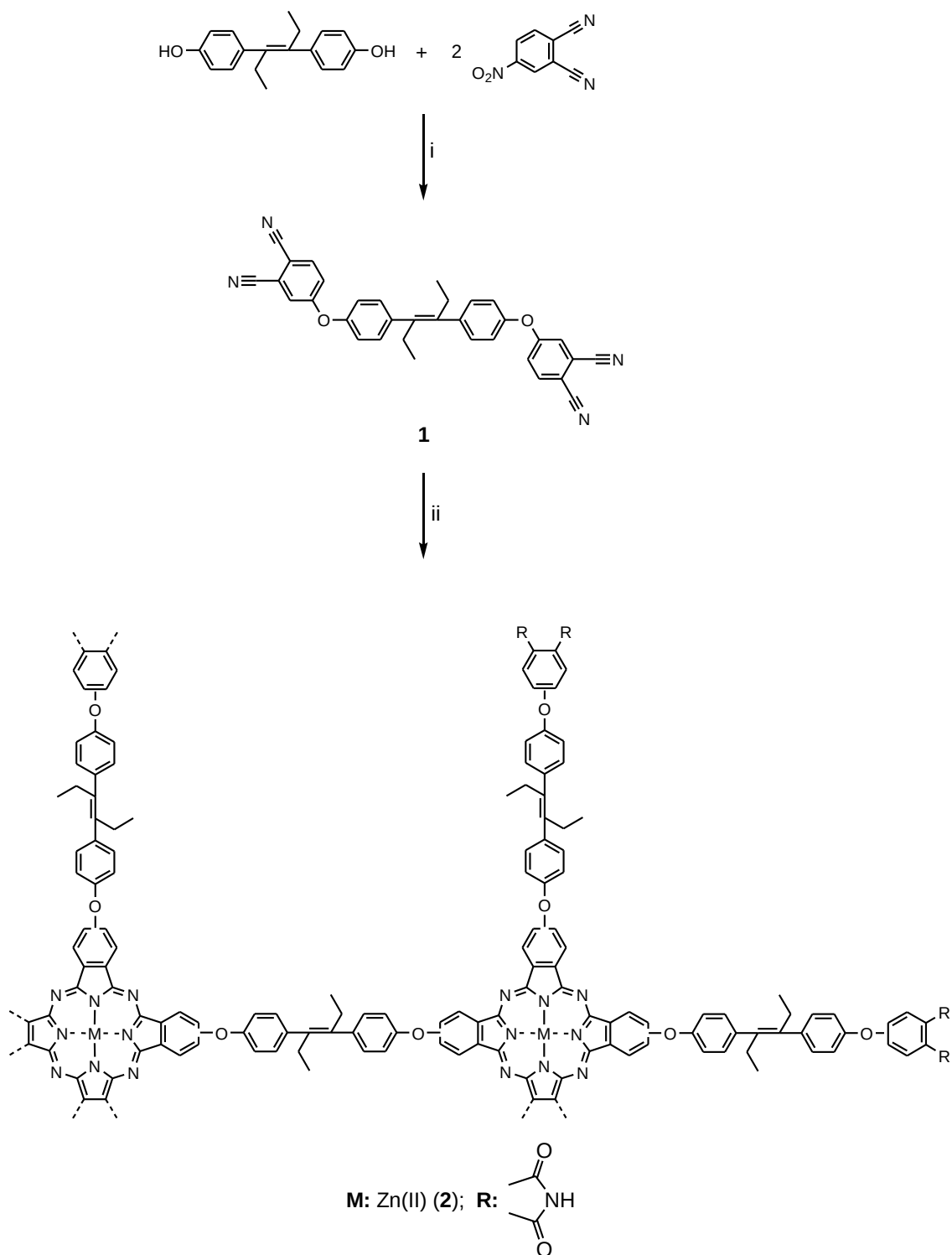
1 (0.100 g, 0.19 mmol), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.021 g, 0.10 mmol) ve n-pentanol (5 mL) karışımı cam tüp içine alındı ve manyetik karıştırıcının sıcaklığı 90 °C'ye yükseltildi. Katalitik miktarda DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en) aynı sıcaklıkta süspansiyona damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım, 160 °C'ye kadar ısıtıldı ve argon atmosferi altında bir yağ banyosu içinde 2 saat süreyle karıştırıldı. Karışma işlemi bittikten sonra, karışım oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Soğutma işlemi gerçekleştikten sonra, etanol (5 mL) eklendi ve 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra elde edilen ham ürün süzme yöntemi ile toplandı ve metanol, dimetilformamid, su, kloroform ve aseton ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Nihai yeşil renkteki ürünün, P_2O_5 üzerinde vakumda kurutma işlemi gerçekleştirildi. Verim: 0.082 g (% 95).

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

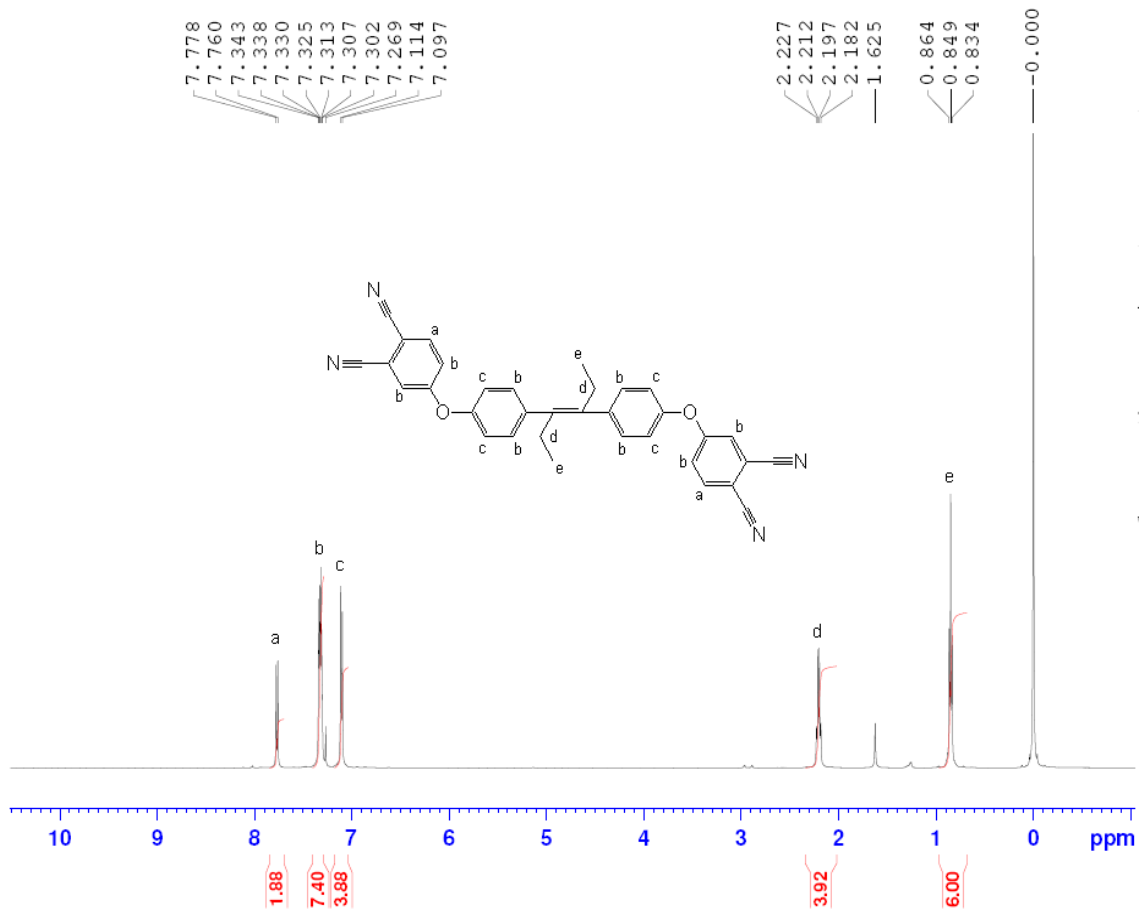
Polimerik ftalosiyanimler, başlıca aromatik tetrakarbonitriller, oksi-, arilendioksi-, alkilendioksi- köprü gruplarını içeren diftalonitriller veya tetrakarboksilik asitlerin metal tuzları varlığında polisiklotetramerizasyonu sonucu elde edilmektedirler [402],[403],[404],[405]. Bu çalışma da stilben köprülü bir diftalonitril türevi olan dietilstilbestrol diftalonitril eter (**1**) bileşiği 4-nitroftalonitril ile dietilstilbestrol'un baz katalizli nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Tepkime dimetilformamid içerisinde, K_2CO_3 varlığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Polimerik çinko ftalosiyanim **2**, diftalonitril türevi **1** ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in polisiklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 5.1). Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, kütle ve elementel analiz gibi spektral tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

1 bileşiğinin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi 2232 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri sırasıyla $3075, 2968\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. **1** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda beklendiği şekilde 14 tane aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri 7.77-7.09 ppm aralığında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 2.22-2.18 ppm aralığında quartet olarak çıkarken, CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 0.86-0.83 ppm aralığında triplet olarak gözlenmiştir (Şekil 5.2).

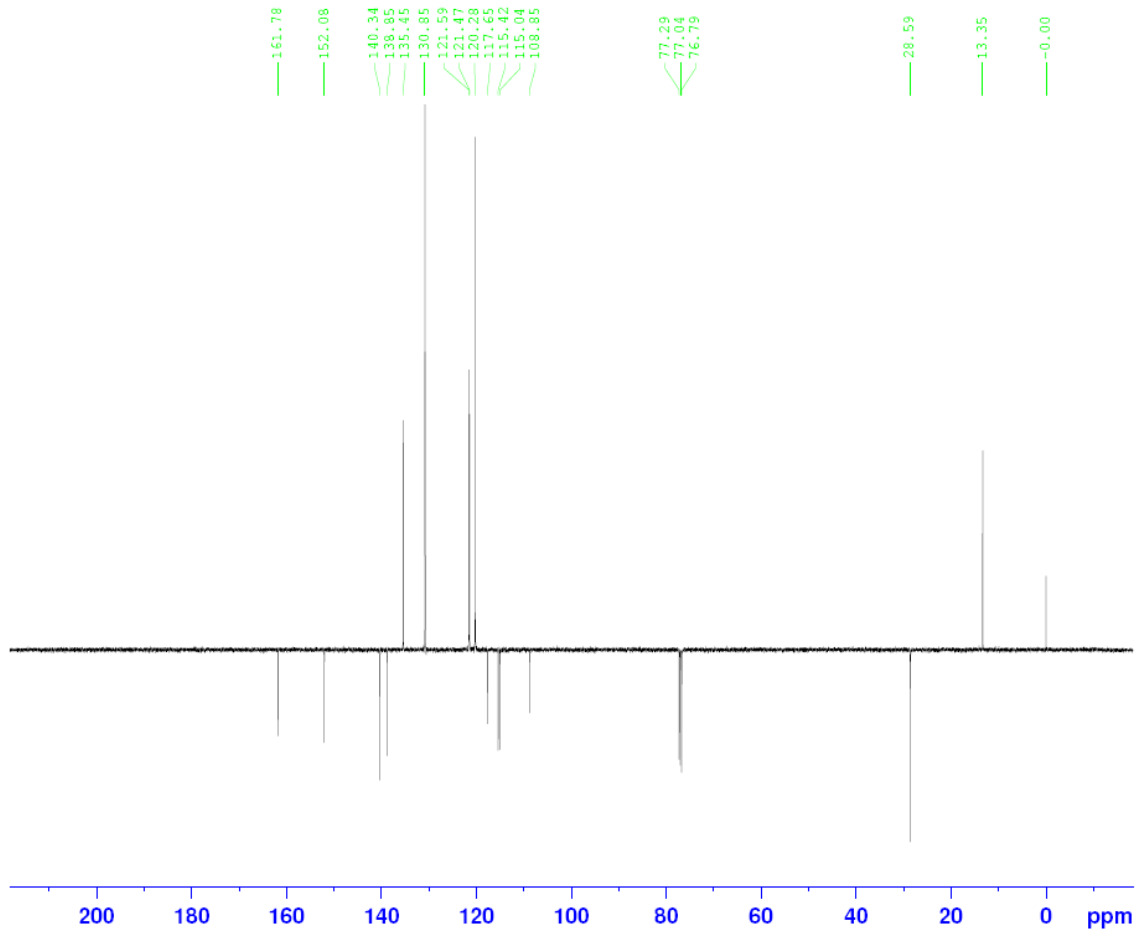


Şekil 5.1. Dietilstilbestrol diftalonitril eter (**1**) ve polimerik çinko ftalosiyanınin sentezi (**2**); (i) K_2CO_3 , kuru DMF, oda sıcaklığı; (ii) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, DBU, n-pentanol.

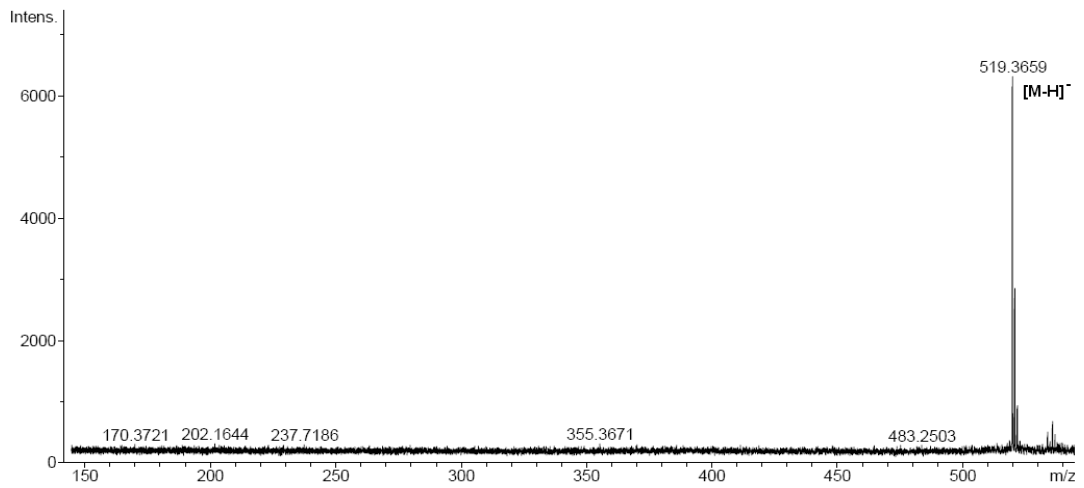
1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler; 161.78 ($\text{C}=\text{O}$), 152.08 ($\text{C}=\text{O}$), 140.34 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 138.85 ($\text{C}=\text{C}$), 135.43 (CH, benzen), 130.85 (CH, benzen), 121.59 (CH, benzen), 121.47 (CH, benzen), 120.28 (CH, benzen), 117.65 ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$), 115.42 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 115.04 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 108.85 ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$), 28.59 (CH_2), 13.35 (CH_3) beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.3). Son olarak bu bileşiğin negatif iyon moddaki ESI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise $[\text{M}-\text{H}]^-$ piki 519 akb'de gözlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.2. **1** bileşiğinin dötoro kloroform içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.

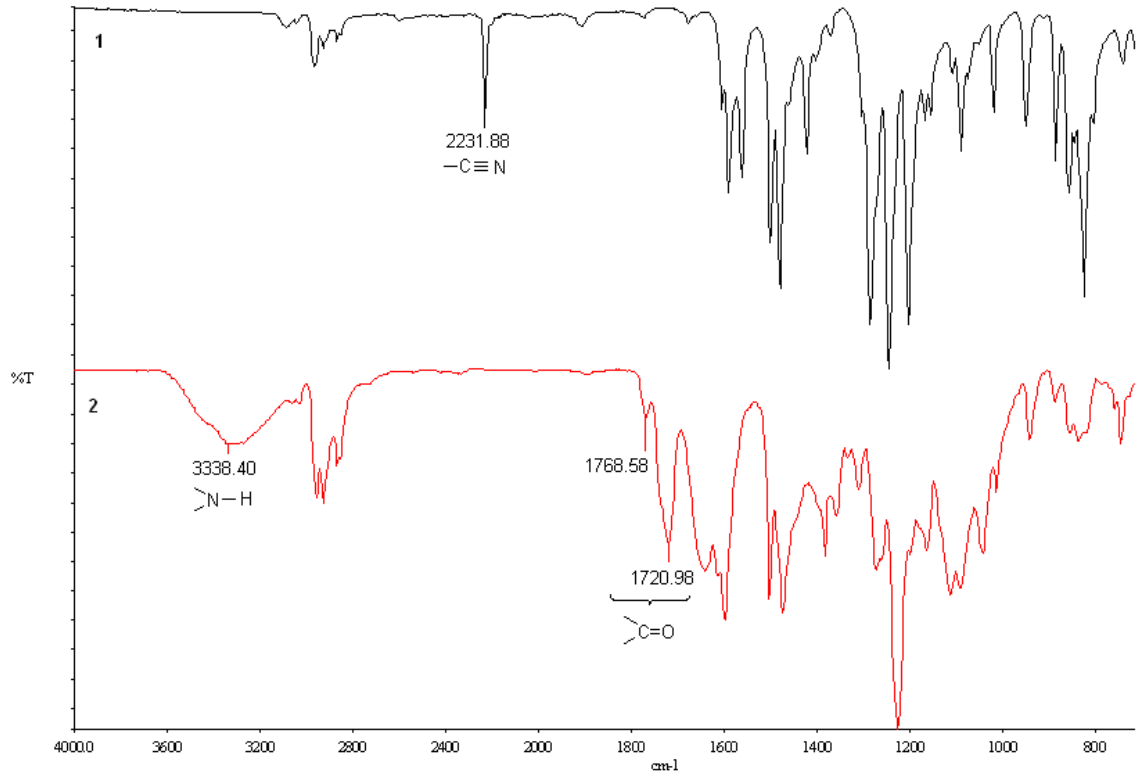


Şekil 5.3. **1** bileşiğinin dötoro kloroform içinde alınmış ^{13}C -NMR (APT) spektrumu.

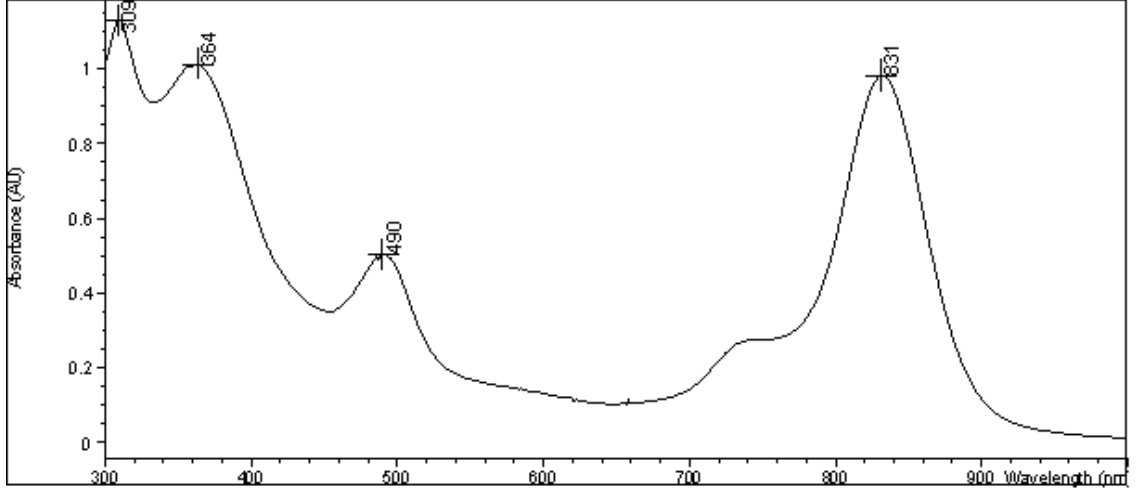


Şekil 5.4. **1** bileşiğinin ESI-MS spektrumu.

Polimerik çinko ftalosiyanınin (**2**) FT-IR spektrumunda en temel farklılık 2232 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolması ve 1640 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{N}-$ gerilmesinden kaynaklanan pikin ortaya çıkmaktadır. FT-IR spektrumundaki her iki farklılık makrosiklik halkanın oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 3338 cm^{-1} (NH), 1768 cm^{-1} (simetrik $\text{C}=\text{O}$) ve 1720 cm^{-1} (asimetrik $\text{C}=\text{O}$) gözlenen pikler polimerik çinko ftalosiyandeki uç grupların ftalimid formunda olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5). Elde edilen **2** bileşiği çözünür olmadığından elementel analizi alınmış ve beklenen yapıyı desteklediği görülmüştür. **2** bileşiğinin H_2SO_4 içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda metalli ftalosiyanın için karakteristik olan Q bandı 831 nm 'de gözlenmiş olup, batokromik kaymanın mezo pozisyonundaki azot atomlarının asit içerisinde protonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.5. **1** ve **2** bileşiklerine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.6. **2** bileşiğinin H₂SO₄ içerisindeki UV-Vis spektrumu.

5.2 Elektriksel Özellikler

5.2.1 Dc İletkenliği

Tablet halindeki maddenin alt ve üst yüzeyleri arasında uygulanan voltajın zamana bağlılığını ölçmeye yarayan iletkenlik çeşididir. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri numunenin ısıtılması esnasında gerçekleştirilmiştir. Üzerinde çalışılan sıcaklık aralığında, ölçülen iletkenliğin $2.7 \times 10^{-7} - 1.4 \times 10^{-4}$ S/cm aralığı içinde farklılaşabildiği bulunmuştur. **2** bileşiği için çizilen, deneysel olarak elde edilmiş dc iletkenliği EK-A.1’de görüldüğü gibi $1/T$ ’ye ($T=300-505$ K) karşı çizilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde iletkenliğin nispeten zayıf bir sıcaklığa bağımlılığı ve yüksek sıcaklık bölgesindeki güçlü sıcaklık bağımlılığı kolaylıkla görülmektedir. Dc iletkenliğinin düşük sıcaklık bölgesinde gözlenen yavaş değişimi, Mott değişken erimli hoplama (VRH) modeli ışığında çalışılmıştır [406].

Mevcut durumda, tablo 2’de görüldüğü gibi $\alpha R > 1$ ve $W > kT$ koşulları polimerik çinko ftalosiyanın tableti için tatmin edicidir ve düşük sıcaklık bölgesindeki VRH mekanizmasını doğrulamaktadır.

Çizelge 5.1 **2** bileşiğine ait Mott parametreleri

T_0 (K)	$N(E_F)$ (cm^{-3}/eV)	α (cm^{-1})	R (cm)	W (eV)	αR
1.02×10^8	9.64×10^{15}	1.67×10^6	5.41×10^{-6}	0.16	9.03

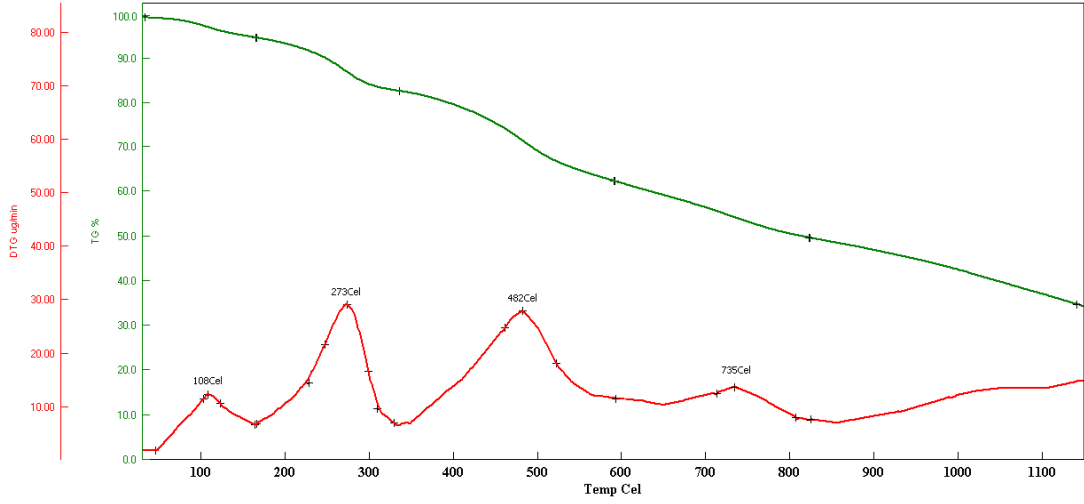
5.2.2 Ac İletkenliği

Maddenin alt ve üst uçları arasında zamanla sinüsel olarak değişen bir gerilim uygulanır ve malzeme içindeki yüklerin hareketliliğini incelemeye yarayan iletkenlik çeşididir. Yük taşıma mekanizmasının düzeni ve kaynağını iyice belirlemek için; **2** nolu bileşiğin frekansa bağımlı iletkenliği ve $\sigma_{ac}(\omega)$ ölçümleri 300 ila 500 K aralığındaki sıcaklıklarda ve $100\text{--}1.6 \times 10^6$ Hz frekans aralığında gerçekleştirildi. **2** bileşiğinin ölçülen ac iletkenliğinin frekans bağımlılığını, seçilen sıcaklıklarda bir çift logaritmik ölçekte EK-A.3' de görmek mümkündür.

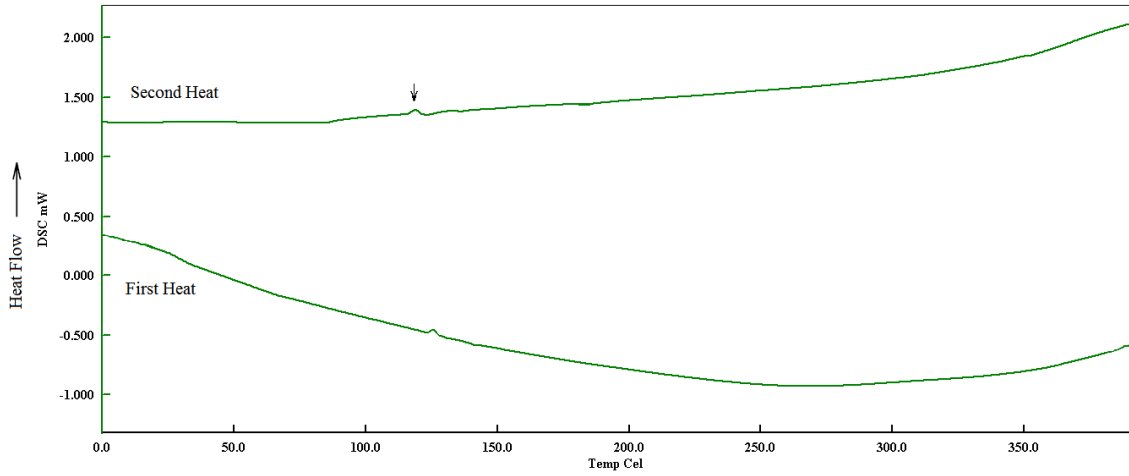
Bizim numunemizde CBH modelinin uygulanabilirliğine emin olmak için, EK-A.5' de belirtilen sabit frekanslarda numunemiz için ölçülen ac iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığını görmektedir. Bu sonuçlar, CBH modelinin polimerik çinko ftalosiyanın tabletindeki yük taşınması için uygun bir model olduğunu göstermektedir.

5.3 Termal Özellikler

2 bileşiğinin termal özellikleri DSC ve DTA/TG termogramları ile belirlenmiştir. DTA/TGA ve DSC termogramları kuru azot atmosfer altında (100 mL/dakika) ve sabit bir ısıtma hızında (10 °C/dakika) elde edilmiştir. DSC termogramları, ilk ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma süreçlerini içeren üç aşamalı bir prosedür olarak 0°C - 400°C'de kaydedilmiştir. Termal geçiş karakterizasyonu ikinci ısıtma kayıtlarına göre gerçekleştirilmiştir. TGA ve DSC termogramlarında gösterildiği gibi (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 sırasıyla) her iki termogram ekzotermik değişiklikler göstermiş ve incelenen aralıkta maddenin üç boyutlu yapısı yüzünden herhangi bir erime noktası gözlemlenmemiştir. Polimerik çinko ftalosiyanın camsı geçiş sıcaklığı ikinci ısıtma sürecinde 123 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7. Polimerik çinko ftalosiyanınin azot atmosferi altında TGA ve DTG termogramları.



Şekil 5.8. 2 bileşiğine ait DSC termogramı.

Çözücü (n-pentanol)/uçucu yabancı maddelerin buharlaşması ya da numunedeki kararsız kimyasal parçaların ayrışmasından dolayı, polimerik çinko ftalosiyanınin 100-150 °C aralığında kütle kaybı gözlenmiştir. Ftalosiyanın polimerleri termal oksidasyona dirençlidirler ve bu yüzden bozulmaya başlamaları 200 °C üzerinde yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmektedir [407]. Beklenildiği üzere ,bizim numunemiz için ilk bozunma

sıcaklığı 185 °C civarında belirlendi. Termal analizlerin başlaması ile ayrışma süreci 4 ağırlık kaybı aşamasını bize göstermektedir. Bu ana bozunma aşamaları ve maksimum DTG pik değerleri tablo 3’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 TGA ve DTG değerleri ile polimerik çinko ftalosiyanın bozunma değerleri

$\Delta m_{\text{end}} (\%)^a$	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	TGA ^b			DTG ^c ($\Delta m_{\text{rem}} (\%)^d$)
		T ₁₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₃₀ (°C)	
33.96	185	245	390	492	108 (96.64), 273 (86.74), 482 (71.31), 735 (54.09)

a: Termal analiz sonundaki ağırlık kaybı (1100 °C).

b: % 10, 20 ve 30 ağırlık kaybındaki sıcaklık değerleri.

c: Maksimum DTG pikinin sıcaklık değerleri (°C).

d: Maksimum DTG pikinde kalan kütle miktarı (%).

İlk olarak, birinci maksimum DTG piki (108 °C) bozunma aşaması içermemektedir ancak yalnızca çözücü veya diğer uçucu safsızlıkların buharlaşmasından dolayı bu aşama sadece bir ağırlık kaybı aşamasıdır.

Sübstitüentlerin ilk olarak yer aldığı çekirdek parçalanması, ftalosiyanın termal kararlılığındandır ve ardından ana bozunma 400 °C’nin üzerinde gerçekleşmektedir [407]. İkinci maksimum DTG piki (273 °C) aslında polimerik çinko ftalosiyanın birinci bozunma aşamasıdır (230°C - 350°C). Eski bilgiler ışığında, bu bozunma için, ftalosiyanın çekirdekleri arasındaki bağlayıcı yapıların (stilben) ayrıştığı söylenebilir. Üçüncü maksimum DTG piki (482 °C) ikinci ve en uzun aşamadır (380–670 °C), sonuncu yani

dördüncü maksimum DTG piki (735 °C) de üçüncü aşamadır (680–1100 °C). Böylelikle devam eden termal bozunma aşamaları, üç boyutlu polimer yapısının ve diğer yıkım ürünlerinin ayrışmasına karşılık gelmektedir [409],[410].

KAYNAKLAR

- [1] McKeown, B.N., (2000)., "Phthalocyanine-containing polymers J. Mater Chem.", 10:1979-1995.
- [2] Linstead, R. P. , (1934). "J. Chem. Soc.", 1016.
- [3] Linstead ,R. P. and Lowe, A.R., (1934). "J. Chem. Soc.", 1031.
- [4] Robertson, J. M., (1935). "J. Chem. Soc.", 615.
- [5] Robertson, J. M. , (1936). "J. Chem. Soc.", 1195.
- [6] McKeown, N. B., (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [7] McKeown, N.B., (1999). Chem. Ind., 92.
- [8] Leznoffand, C.C. ,Lever, A. B. P., (1989, 1993, 1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York.
- [9] Schultz ,H., Lehmann, H., Rein M. and Hanack, M. (1991). Struct. Bonding, 74, 41.
- [10] Moser, F.H. and Thomas, A.L. (1983). The Phthalocyanines, Properties, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [11] Moser, F.H. and Thomas ,A.L., (1983). The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [12] Gregory ,P., (1991). High-Technology Applications of Organic Colorants, Plenum Press, London.
- [13] Law, K.Y., (1993). "Chem. Rev.", 89, 2652.
- [14] Emmelius, M., Pawlowski ,G. and Vollman, H., (1989). "Angew. Chem., Int. Ed. Engl.", 28, 1445.
- [15] De La Torre, G., Vazquez ,P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T., (1998). " J. Mater. Chem.", 8, 1671.
- [16] Bredas, J.L. ,Adant, C. ,Tackx, P., (1994). "A. Persoons and B. M. Pierce, Chem. Rev.", 94, 243.

- [17] Andre, J.J. and Simon, J. (1985). *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin.
- [18] Rosenthal, I., (1991). "Photochem. Photobiol.", 53, 859.
- [19] Pandey, P.K. and Herman, C.K., (1998). *Chem. Ind.*, 739.
- [20] Tang, C.W., (1986). "Appl. Phys.Lett.", 48, 183.
- [21] Whitlock, J.B., Panayotatos, P., Sharma, G.D., Cox, M.D., Sauer, R.R. and Bird, G.R., (1993). "Opt. Eng.", 32, 1921.
- [22] Wöhrle, D. and Meissner, D., (1991). "Adv. Mater.", 3, 129.
- [23] Nazeeruddin, M.K., Humphry-Baker, R., Gratzel, M. and Murrer, B.A., (1998). "Chem.Commun.", 719.
- [24] Deng, H., Mao, H., Lu Z. and Zu, H., (1998). *Thin Solid Films*, 315, 244.
- [25] Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin W.A. and Seymour, P., (1986). "Pure Appl. Chem.", 58, 1467.
- [26] Parton, R.F., Van Keulecom, I.F.J., Bezoukhanova, M.J.A. and Jacobs, P.A., (1994). *Nature*, 370, 541.
- [27] Mortimer, R.J., (1999). "Electrochim. Acta", 44, 2971.
- [28] Mortimer, R.J., (1997). "Chem. Soc. Rev.", 26, 147.
- [29] Chen C.H., Shi J. and Tang, C.W., (1997). "Macromol. Symp.", 125, 1.
- [30] Leznoff, C.C., McArthur, C.R. and Qin, Y.N., (1993). "Can. J. Chem.", 71, 1319.
- [31] Triska, J., Vrchotova, N., Safarik, I. and Safarikova, M., (1998). "J. Chromatogr.", 793, 403.
- [32] Jinno, K., Kohrikawa, C., Saito, Y., Haiginaka, J., Saito, Y. and Mifune, M., (1996). "J. Microcolumn Sep.", 8, 13.
- [33] Wright, J.D., (1989). *Prog. Surf. Sci.*, 31, 1.
- [34] Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C. and Pauly, A., (1992). *Thin Solid Films*, 219, 251.
- [35] Brown, J.J., (1968). "J. Chem. Soc. A", 2488.
- [36] Brown, C.J., (1968). "J. Chem. Soc. A", 2488.
- [37] Mason, R., Williams, G.A. and Fielding, F.E., (1979). "J. Chem. Soc., Dalton Trans.", 676.
- [38] Yase, K., Yasuoka, N., Kobayashi, T. and Uyeda, N., (1988). "Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.", 44, 514.
- [39] Hammond, R.B., Roberts, K.J., Docherty, R., Edmondson, M. and Gairns, R. (1996). "J. Chem. Soc., Perkin Trans.", 2, 1527.
- [40] Hiller, W., Strahle, J., Kobel, W. and Hanack, M., (1982). *Z. Kristallogr.*, 159, 173.

- [41] Chambrier, I., Cook, M.J., Helliwell, M.E. and Powell, A.K., (1992). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 444.
- [42] Ashida, M., (1966). "Bull. Chem. Soc. Jpn.", 39, 2625.
- [43] Ashida, M., (1966). "Bull. Chem. Soc. Jpn.", 39, 2632.
- [44] Ashida, M., Uyeda, N. and Suito, E., (1966). "Bull. Chem. Soc. Jpn.", 39, 2616.
- [45] Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C. and Pauly, A., (1992). *Thin Solid Films*, 219, 244.
- [46] Kanai, M., Kawai, T., Motai, K., Wang, W.D., Hashizume, T. and Sakura, T., (1995). "Surf. Sci.", 329, L619.
- [47] Tredgold, R.H., (1994). *Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [48] Ulman, A., (1991). *Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, San Diego.
- [49] Baker, S., Petty, M.C., Roberts, G.G. and Twigg, M.V., (1983). *Thin Solid Films*, 99, 53.
- [50] Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., McKeown, N.B. and Thomson, A.J., (1987). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 1148.
- [51] McKeown, N.B., Cook, M.J., Thomson, A.J., Harrison, K.J., Daniel, M.F., Richardson, R.M. and Roser, S.J., (1988). *Thin Solid Films*, 159, 469.
- [52] Albouy, P.A., (1994). "J. Phys. Chem.", 98, 8543.
- [53] Bjornholm, T., Hassenkam, T. and Reitzel, N., (1999). "J. Mater. Chem.", 9, 1975.
- [54] Fujiki, M., Tabei, H. and Imamura, S., (1987). "Jpn. J. Appl. Phys.", 26, 1224.
- [55] Critchley, S.M., Daves, D.C., Markland, K.J., Willis, M.R., (1991). "Synth. Met.", 42, 1447.
- [56] Critchley, S.M., Willis, M.R., Cook, M.J., McMurdo, J. and Maruyama, Y., (1992). "J. Mater. Chem.", 2, 157.
- [57] Critchley, M., Willis, M.R., Maruyama, Y., Bandow, S., Cook, M.J. and McMurdo, J., (1993). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 230, 287.
- [58] Cook, M.J., Mayes, D.A., Poynter, R.H., (1995). "J. Mater. Chem.", 5, 2233.
- [59] Adib, Z.A., Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Stennett, A.S. and Gleeson, H.F., (1998). "J. Mater. Chem.", 8, 2371.
- [60] Hassan, B.M., Li, H. and McKeown, N.B., (2000). "J. Mater. Chem.", 10, 39.
- [61] Simon, J. and Piechocki, C., (1982). "J. Am. Chem. Soc.", 104, 5245.
- [62] Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., McKeown, N.B. and Thomson, A.J., (1987). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 1086.
- [63] Ohta, K., Jacquemin, L., Sirin, C., Bosio, L. and Simon, J., (1988). "New J. Chem.", 12, 751.

- [64] Vander Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. and Picken, S.J., (1989). *Liq. Cryst.*, 6, 577.
- [65] Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J. and McKeown, N.B., (1991). "J. Chem. Soc.", *Perkin Trans. 1*, 3053.
- [66] Vasudevan, P., Phougat, N. and Nalwa, H.S., (1996). Polymeric Phthalocyanines, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. J. C. Salamone, CRC Press, New York, 5267.
- [67] Willis, M.R., (1989). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 190, 2727.
- [68] Wöhrle, D., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanine Polymers, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York.
- [69] Snow, A.R. and Griffiths, J.R., (1988). Phthalocyanine Polymers in *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 212.
- [70] Wöhrle, D., (1983). *Adv. Polym. Sci.*, 50, 46.
- [71] Wöhrle, D., (1972). *Adv. Polym. Sci.*, 10, 35.
- [72] Marvel, C.S. and Martin, M.M., (1958). "J. Am. Chem. Soc.", 80, 6600.
- [73] Marvel, C.S. and Rassweiler, J.H., (1958). "J. Am. Chem. Soc.", 80, 1197.
- [74] Wöhrle, D., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanine Polymers, in *Phthalocyanines: Properties and Application*, VCH, New York, 57.
- [75] Snow, A.W., Griffith, J.R. and Marullo, N.P., (1981). "Macromolecules", 17, 1614.
- [76] Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R., (1993), "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 58.
- [77] Knothe, G., (1993). "Makromol. Chem., Theory Simul.", 2, 503.
- [78] Kumar, D., Razdan, U. and Gupta, A.D., (1993). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 31, 797.
- [79] Knothe, G. and Wöhrle, D., (1989). "Makromol. Chem.", 190, 1573.
- [80] Knothe, G., (1992). "Makromol. Chem., Theory Simul.", 1, 187.
- [81] Wöhrle, D. and Schulte, B., (1988). "Makromol. Chem.", 189, 1167.
- [82] Wöhrle, D. and Schulte, B., (1988). "Makromol. Chem.", 189, 1229.
- [83] Keller, T.M. and Griffith, J.R., (1979). "Org. Coat. Plast. Chem.", 40, 781.
- [84] Keller, T.M., Price, T.R. and Griffith, J.R., (1980). "Org. Coat. Plast. Chem.", 43, 804.
- [85] Bascom, W.D., Cottingham, R.L. and Ting, R.Y., (1980). "J. Mater. Sci.", 15, 2097.
- [86] Keller, T.M. and Price, T., (1982). "J. Macromol. Sci. Chem.", 18, 931.
- [87] Hinkley, J.A., (1984). "J. Appl. Polym. Sci.", 29, 3339.

- [88] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1984). "J. Appl. Polym. Sci.",29, 353.
- [89] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A.,(1985). "J. Polym. Mater.",2, 16.
- [90] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1985). "J.Polym.Sci.A:Polym. Chem.",23, 1677.
- [91] Keller, T.M., (1986). "J. Polym. Sci. Polym. Lett.",24, 211.
- [92] Keller, T.M., (1987). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.",25, 2569.
- [93] Pascal, T. and Sillion, B., (1989). Synth. Met.,29, 83.
- [94] Kumar, D., Razdan, U. and Gupta, A.D., (1994)."J. Macromol. Sci.,Pure Appl. Chem.", 161.
- [95] Tian, J.H. and Wang ,I.J., (1995). Dyes Pigments,29, 169.
- [96] Jhang, J.H., Liu, X.H., Wen H.R., Xie, M.L. and Cai, X.X., (1997). "Polym. Int.",42, 363.
- [97] Venkatachalam, S. and Prabhakaran, P.V., (1993)."Eur. Polym. J.",29,711.
- [98] Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroglu,Ö., (1988). "Makromol. Chem.", 189,2533.
- [99] Ahsen, V., Yilmazer, E., Gül ,A. and Bekaroglu ,Ö., (1987). "Makromol. Chem., Rapid Commun.",8,243.
- [100] Musluoglu, E., Ozturk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroglu, Ö., (1993). "J. Chem. Res.",6.
- [101] Özdemir, M. and Agar,E., (1991). "Spectrosc. Lett.",24, 741.
- [102] Gomez ,R.P., Lee, Y.S. and Kertesz,M., (1988). "Inorg. Chem.",27, 3672.
- [103] Epstein, A. and Wildi, B.S., (1960). "J. Chem. Phys.",32, 324.
- [104] Wöhrle ,D., Marose, U. and Knoop, R., (1985). "Makromol. Chem.",186,2209.
- [105] Wöhrle, D., Meyer, G. and Wahl,B., (1980). "Makromol. Chem.",181, 2127.
- [106] Wöhrle, D., Kaune, H. and Schumann,B., (1986)."Makromol. Chem.",187, 2947.
- [107] Wöhrle, D. and Hündorf, U., (1985)."Makromol. Chem.",186, 2177.
- [108] Wöhrle, D. and PreuBner,E., (1985)."Makromol. Chem.",186, 2189.
- [109] Wöhrle, D. and Hündorf, U., (1985). "Makromol. Chem.",186, 2177.
- [110] Bannehr, R., Meyer, D. and Wöhrle,D., (1980). "Polym. Bull.",2,841.
- [111] Bannehr, R., Jaeger,N., Meyer,D. and Wöhrle,D., (1981). "Makromol. Chem.",182, 2633.
- [112] Wöhrle, D., Bannehr, R., Schumann, B. and Jaeger, N., (1983). "Angew.Makromol. Chem.",117, 103.
- [113] Wöhrle, D., Schumann, B., Schmidt, V. and Jaeger, N., (1987). "Makromol.

- Chem., Macromol. Symp.", 8, 195.
- [114] Wöhrle, D., Schmidt, V., Schumann, B., Yamada, A. and Shigehara, K., (1987)."Ber. Bunsenges. Phys. Chem.",91, 975.
 - [115] Ueda, Y., Yanagi, H., Hayashi, S. and Ashida, M., (1989)."J.Electron. Microsc.",38, 101.
 - [116] Ashida, M., Ueda,Y., Yanagi,H. and Sayo,K., (1989)."J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.",27, 3883
 - [117] Ishii, K., Mitsumura, S., Hibino, Y., Hagiwara, R. and Nakayama ,H., (1988)."Appl. Surf. Sci.",33, 1324.
 - [118] Sekiguchi, A., Pasztor, K., Shimo,. and Masuhara, H., (1992). "J.Vac.Sci. Technol.",10, 1508.
 - [119] Sekiguchi,A., Pasztor,K., Shimo,N. and Masuhara,H., (1991). "Appl. Phys. Lett.",59, 2466.
 - [120] Yanagi, H., Wada, M., Ueda,Y., Ashida,M. and Wöhrle, D., (1992). "Makromol. Chem.",193, 1903.
 - [121] Yudasaka,M., Nakanishi,K., Hara,T., Tanaka,M. and Kurita,S., (1985). "Jpn. J. Appl. Phys.",24, L887.
 - [122] Yudasaka,M., Nakanishi,K., Hara,T., Tanaka,M. and Kurita,S., (1987)."Synth. Met.",19, 775.
 - [123] Cherkashina,L.G. and Berlin,A.A., (1966). "Vysokomol. Soedin.",8, 627.
 - [124] Djurado,D., Tadlaoui,S., Hamwi,A. and Cousseins,J.C., (1991). "Synth. Met.",42, 2595.
 - [125] Liao ,M.S. and Kuo, K.T., (1993). "Polym. J.",25, 947.
 - [126] Venkatachalam,S. and Prabhakaran,P.V., (1993). "Eur. Polym. J.",29, 711.
 - [127] Venkatachalam, S., Vijayan, T.M. and Packirisamy,S., (1993). "Makromol. Chem., Rapid Commun.",14, 703.
 - [128] Vijayanathan, V. ,Venkatachalam, S. And Krishnamurthy, V.N., (1993). "Polymer",34,1095.
 - [129] Nalwa, H.S., Sinha,J.M. and Vasudevan,P., (1981). "Makromol.Chem.",182, 812.
 - [130] Venkatachalam,S. and Krishnamurthy,V.N.,(1994). "Indian J. Chem.",33, 506.
 - [131] Venkatachalam,S., Rao,K.V.C. and Manoharan,P.T.,(1994). "J. Polym.Sci.B: Polym. Phys.",32, 37.
 - [132] Abd El Ghaffer,M.A., Youssef,E.A.M., El-Halawanyand,N.R., Ahmed,M.A., (1998). "Angew. Macromol. Chem.",254, 1.
 - [133] Cataldo,F.,(1997).Dyes Pigments,34, 75.
 - [134] Bellido,J., Caroso,J. and Akachi,T., (1981). "Makromol. Chem.",182, 713.

- [135] McKeown, N.B., (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [136] Yakushi, K., Shirotani, I., Khairullin, I.I., Nakazawa, Y., Kanoda, K., Kosugi, N. and Takeda, S., (1995). "Synth. Met.", 71, 2287.
- [137] Khairullin, I.I., Shirotani, I. and Yakushi, K., (1994). "Synth. Met.", 64, 217.
- [138] Wöhrle, D. and Schulte, B., (1985). "Makromol. Chem.", 186, 2229.
- [139] Kobayashi, N., Nakajima, S. and Osa, T., (1993). "Inorg. Chim. Acta", 210, 131.
- [140] Cataldo, F., (1997). Dyes Pigments, 34, 75.
- [141] Wöhrle, D., Schumann, B., Schmidt, V. and Jaeger, N., (1987). "Makromol. Chem., Macromol. Symp.", 8, 195.
- [142] Leznoff, C.C., Lam, H., Marcuccio, S.M., Nevin, W.A., Janda, P., Kobayashi, N. and Lever, A.B.P., (1987). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 699.
- [143] Kobayashi, N., Lam, H., Nevin, W.A., Janda, P., Leznoff, C.C., Koyama, T., Monen, T. and Shirai, H., (1994). "J. Am. Chem. Soc.", 116, 879.
- [144] Lelievre, D., Damette, O. and Simon, J., (1993). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 939.
- [145] Liao, M.S. and Kuo, K.T., (1990). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 28, 2349.
- [146] Eley, D.D., Kinnear, S. and Willis, M.R., (1981). "Phys. Status Solidi", 105, 677.
- [147] Meier, H., Albrecht, W. and Zimmerhackl, W., (1985). "Polym. Bull.", 13, 43
- [148] Fryer, J.R., (1986). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 137, 49.
- [149] Yanagi, H., Ueda, Y. and Ashida, M., (1988). "Bull. Chem. Soc. Jpn.", 61, 2313.
- [150] Yanagi, H., Ueda, Y. and Ashida, M., (1989). "J. Polym. Sci., Polym. Chem.", 27, 3883.
- [151] Yanagi, H., Itoh, H., Ueda, Y. and Ashida, M., (1994). "Appl. Phys. Lett.", 65, 1909.
- [152] Lu, X., Hipps, K.W., Wang, X.D. and Mazur, U., (1996). "J. Am. Chem. Soc.", 118, 7197.
- [153] Frommer, J., (1992). "Angew. Chem., Int. Ed. Engl.", 31, 1298.
- [154] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1983). "J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.", 21, 1505.
- [155] Achar, B.N., Fohlen, G.M., Hsu, M.S. and Parker, J.A., (1984). "J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.", 22, 1471.
- [156] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1982). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 20, 2773.
- [157] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1982). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 20, 2781.

- [158] Achar,B.N., Fohlen,G.M. and Parker,J.A., (1983). "J. Polym. Sci. A:Polym. Chem.",21, 1025.
- [159] Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., (1983). "J. Appl. Polym. Sci.",21, 3036.
- [160] Achar,B.N., Fohlen,G.M. and Parker,J.A.,(1985). "J. Polym. Sci.,Polym. Chem. Ed.",323, 801.
- [161] Wöhrle,D. and Krawczyk,G.,(1988). "Makromol. Chem.",189, 1001.
- [162] Boyle,M., Adkins,J.D., Snow,A.W., Cozzens,R.F. and Brady,E.F.,(1995)."J. Appl. Polym. Sci.",57, 77.
- [163] Exsted,B.N. and Urban,M.W.,(1993)." J. Appl. Polym. Sci.",47,2019.
- [164] Achar,B.N., Fohlen,G.M. and Parker,J.A.,(1983)."J.Polym. Sci. A:Polym. Chem.",21, 589.
- [165] Achar, B.N., Fohlen,G.M. and Parker,J.A.,(1982)."J. Polym. Sci. A:Polym. Chem.",20,269.
- [166] Achar, B.N., Fohlen,G.M. and Parker,J.A.,(1982)."J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.",20,2073.
- [167] Joyner,R.D. and Kenney,M.E.,(1962).Inorg. Chem., 236.
- [168] Mandel,B.K., Sinha,A.K. and Kamath,M.,(1995)."Polym. J.",27,529.
- [169] Mandel,B.K., Sinha,A.K. and Kamath,M.,(1996)."J. Polym. Sci. A:Polym. Chem.",34, 643.
- [170] Sounik,J.R., Norwood,R.A., Popolo,J., Holcomb,D.R. and Ghatani,S.S.,(1994)." J. Appl. Polym. Sci.",53, 677.
- [171] Norwood, R.A., Sounik,J.R., Holcomb,D.R., Popolo,J., Swanson,D., Spitzer,R. and Hansen,G.,(1992). "Opt. Lett.",17, 577.
- [172] Osada,Y. and Mizumoto, A., (1986). "J. Appl. Phys.", 59, 1776.
- [173] Osada,Y., Mizumoto,A. and Tsuruta,H., (1987)."J. Macromol. Sci.",403.
- [174] Kashiwaza, N., (1992). "Jpn. J. Appl. Phys.",31,1892.
- [175] Miyata, S., Park, Y.H., Soeda,Y., Itoh,R. and Tasaka, S., (1982). "Jpn. J. Appl. Phys.", 1987, 26.
- [176] Kurosawa,S., Kamo,N., Matsui,D. and Kobatake,Y., (1990). "Anal.Chem.",62, 353.
- [177] Inagaki,N., Tasaka,S. and Ikeda,Y., (1995)." J. Appl. Polym. Sci.",55, 1451.
- [178] Sadir,R.K., KSchoch,K.F. and Wood,S., (1988). "Synth.Met.",26, 391.
- [179] Kurasawa, S., Tawara-Kondo,E. and Kamo,N., (1997). "Anal. Chim.Acta",337,1.
- [180] Kurosawa,S., Arimura,T., Tamura,T., Shibakami,M., Sekiya, A. and Kamo,N., (1992). "Jpn. J. Appl. Phys.",34, 3658; Kurosawa,S. and Kamo,N., (1992)." Langmuir",8, 254.

- [181] Roncali J. ,(1999).” J. Mater. Chem.”,9, 1875.
- [182] Brown K. L. and Mottola H. A. ,(1998). “Langmuir”,14, 3411.
- [183] El-Mouahid, O., Coutanceau,, Belgsir, E.M., Crouidneau,P. and Leger, J.M., (1997). “J. Electroanal. Chem.”,426, 117.
- [184] Allen, J.R., Florido, A., Young, S.D., Daunert,S. and Bachas, L.G., (1995). “Electroanalysis”,7, 710.
- [185] Wang J. ,(1996).” Anal. Lett.”,29, 1575.
- [186] Kang,T.F., Shen,G.L. and Yu,R.Q., (1997). “Anal. Chim. Acta”,356, 245.
- [187] Kang,T.F., Shen,G.L. and Yu,R.Q., (1997). “Anal. Lett.”,30, 674.
- [188] Kimura, M., Horai,T., Hanabusa,K. and Shirai,H., (1997).” Chem. Lett.”,653.
- [189] McKeown, N.B., Chambrier,I. and Cook,M.J., (1995).”J. Chem. Soc.,Perkin Trans.”, 1,1169.
- [190] Clarkson, G.J., McKeown, N.B. and Treacher,K.E., (1995).” J. Chem.Soc., Perkin Trans.” 1,1817.
- [191] Schmid,G., Sommerauer,M., Geyer,M. , Hanack ,M., Leznoff,C.C. and Lever, A.B.P. (1997). in Phthalocyanines: Properties and Applications, ed.,VCH,New York.
- [192] Shirai,H., Yagi,K.S., Suzuki,A. and Hojo,N., (1979).”Makromol.Chem.”,178, 1889.
- [193] Shirai,H., Kobayashi,K., Takemae,Y., Suzuki,A., Hirabaru,O. and Hojo,N., (1979). “Makromol. Chem.”,180, 2073.
- [194] Shirai,H., Takemae,Y., Kobayashi,K., Kondo,Y., Hirabaru,O. and Hojo,N., (1984).”Makromol. Chem.”,185, 1395.
- [195] Shirai, H., Kondo,Y., Nishhata, K., Adachi, E., Suzuki, M., Uchida,S., Kimura,M., Koyama,T. and Hanabusa,K., (1998).”J. Porphyrins Phthalocyanines”,2,31.
- [196] Young, J.G. and Onyebuagu, W., (1990). “J. Org. Chem.”,55,2155.
- [197] Stihler,P., Hauschel,B. and Hanack,M., (1997).” Chem. Ber.”,130, 801.
- [198] LinBen, T.G. and Hanack, M., (1994). “Chem. Ber.”,127, 2051.
- [199] Forsyth,T.P., Williams ,D.B.G., Montalban, A.G., Stern, C.L., Barrett,A.G.M. and Hoffman,B.M., (1998). “J. Org. Chem.”,63, 331.
- [200] Scherf, U., (1999).” J. Mater. Chem.”, 9, 1853.
- [201] Feucht, C., LinBen, T.G. and Hanack, M.,(1994). “Chem. Ber.”,127, 113.
- [202] Hauschel,B., Stihler,P. and Hanack, M., (1996). “Trends Polym. Sci.”,4, 348.
- [203] Rodriguez-Morgade,S. and Hanack, M., (1997). “Chem. Eur. J.”,3, 1042
- [204] Hanack, M. and Stihler,P., (1998). “Macromol. Symp.”,131, 49.
- [205] Jung, R. and Hanack, M., (1999).”Synth. Met.”,102, 1526.

- [206] Hausche, I.B., Jungand, R., Hanack, M., (1999). "Eur. J. Inorg. Chem.",1, 1434.
- [207] Hanack, M. and Stihler,P., (2000). "Eur. J. Org. Chem.",2, 303
- [208] Bryant, G.C., Cook, M.J., Haslam, S.D., Richardson, S.D., Ryan, T.G. and Thorne,A.J., (1994). "J. Mater. Chem.",4, 209.
- [209] Bryant, G.C., Cook, M.J., Ryan, T.G. and Thorne, A.J., (1995). "J. Chem. Soc., Chem. Commun",467.
- [210] Cook M. J. ,(1995)."Adv.Mater.",7, 877.
- [211] Bryant, G.C., Cook, M.J., Ryanand, T.G., Thorne, A.J., (1996). "Tetrahedron" 52, 809.
- [212] George,R.D., Snow, A.W., McMillan, P.F. and Burrows,V., (1992). "J. Am. Chem. Soc.",14, 8286.
- [213] George, R.D., Chou,C.W., Williams,P., Burrowsand,V.A., McMillan,P.F., (1996). "Langmuir",12, 5736.
- [214] Joyner, R.D. and Kenney,M.E., (1960). "J. Am. Chem. Soc.",82,5790.
- [215] Joyner, R.D. and Kenney,M.E., (1961). "Inorg. Chem.",1,717.
- [216] Marks, T.J., (1985). "Science",227, 881.
- [217] Marks, T.J., (1990). "Angew.Chem., Int. Ed. Engl.",29, 857
- [218] Dirk, C.W., Inabe, T., Schoch, K.F. and Marks, T.J., (1983)."J.Am.Chem. Soc.",105,1539.
- [219] Orthmann, E.A., Enkelmannand, V., Wegner,G., (1983)." Makromol. Chem., Rapid Commun.", 4, 687.
- [220] Beltsios, K.G. and Carr, S.H., (1989)." J. Polym. Sci.: C Polym. Lett.",27, 355.
- [221] Kawase, N., Kurata, H., Kubobo, K., Isoda,S. and Kobayashi,T., (1993)" J. Polym. Sci. B: Polym. Phys".,31, 1713.
- [222] Fryer,J.R. and Kenney,M.E.,(1988). "Macromolecules",21, 259.
- [223] Kobayashi, T. and Uyeda ,N., (1987)." J. Cryst. Growth",84, 589.
- [224] Holol,M.D. and Urban,M.W., (1993)." Polymer",34,1995.
- [225] Orthmann, E.A. and Wegner, G., (1986)."Makromol. Chem., RapidCommun.",7, 243.
- [226] Caseri,W., Sauer,T. and Wegner,G., (1988). "Makromol. Chem., RapidCommun.",9, 651.
- [227] Sirlin,C., Bosio,L. and Simon,J., (1987)." J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 379.
- [228] Sauer,T. and Wegner,G.,(1989)." Makromol. Chem., Macromol. Symp.",24, 303.
- [229] Ferencz,A., Neher,D., Schulze,M., Wegner,, Viaene,L. and Deschryver,F.C., (1995)." Chem. Phys. Lett.",245, 23.
- [230] Kleinwachter,J. and Hanack,M.,(1997)." J. Am. Chem. Soc.",119, 10684.

- [231] Engelkamp,, Van Nostrum,C.F., Pickenand,S.J., Nolte,R.J.M.,(1998).“ Chem. Commun.”, 979.
- [232] Caseri,W., Sauer,T. and Wegner,G., (1988). “Makromol. Chem., RapidCommun.”, 9, 651.
- [233] Sirlin,C., Bosio,L. and Simon,J., (1987). “J. Chem. Soc., Chem. Commun.”,379.
- [234] Sauer,T. and Wegner,G.,(1989).“Makromol.Chem., Macromol. Symp.”,24, 303.
- [235] Schneider, O., Metz, J. and Hanack, M., (1982). “Mol. Cryst. Liq. Cryst.”,81, 273.
- [236] Metz, J., Pawlowski, G. and Hanack, M., (1983). “Z. Naturforsch.”,38, 378.
- [237] Knothe, G., (1993). “Makromol. Chem.,Simul. Theory”,2, 917.
- [238] Dirk, C.W., Inabe, T., Schoch, K.F. and Marks, T.J., (1983). “J. Am.Chem. Soc.”, 105, 1539.
- [239] Dulog, L., Gittinger, A., Roth, S. and Wegner, G.,(1993).“Makromol.Chem.”,194, 493.
- [240] Sirlin, C., Bosio, L. and Simon, J., (1989).“J. Chem. Soc., Chem. Commun.”,236.
- [241] Wu, J., Zou,B., Pan,Z., Du,X. and Zhou,X., (1995).“J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.”, 33, 379.
- [242] Orthmann, E. and Wegner,G., (1986).“Angew. Chem., Int. Ed. Engl.”,25, 1105.
- [243] Sauer, T., Arndt, T., Batchelder, D.N. and Kalachev,A.A., (1990).Thin Solid Films,187, 347.
- [244] Kalachev, A.A., Sauer,T., Vogel, A., Plate, N.A. and Wegner, G., (1990). Thin Solid Films,188, 341.
- [245] Sauer,T. and Wegner,G.,(1991).“Macromolecules“, 24, 2240; Schwiegk,S.L., Vahlenkamp,T., Xu,Y.Z. and Wegner,G.,(1992).“ Macromolecules“,25, 2513.
- [246] Yase,K., Schwiegk,S.L., Lieser,G. and Wegner,G.,(1992).Thin Solid Films, 210, 6.
- [247] Yase,K., Schwiegk,S.L., Lieser,G. and Wegner,G.,(1992). Thin Solid Films, 210, 22.
- [248] Ferencz,A., Armstrong,N.R. and Wegner,G., (1994). “Macromolecules”,27, 1517.
- [249] Adib,Z.A., Davidson,K., Nooshin,N. and Tredgold,R.H.,(1991).Thin Solid Films, 201, 187.
- [250] Ries,R., Lieser,G., Schwiegk,S. and Wegner,G.,(1997). “Acta Polym.”,48, 536.
- [251] Mezza,T., Armstrong,N.A., Ritter,G.W., Iafalaice,J.P. and Kenney,M.E., (1982). “J. Electroanal. Interfacial Electrochem.”, 137,227.
- [252] Simic-Glavaski,B., Tanaka,A.A., Kenney,M.E. and Yeager,E.,(1987).“J. Electroanal. Interfacial Electrochem.”,229,285.

- [253] DeWulf,D.W., Leland,J.K., Wheeler,B.L., ABard,A.J., Batzel,D.A., Dininny,D.R. and Kenney,M.E., (1987). "Inorg. Chem.",26, 266.
- [254] Cilberto, E., Doris,K.A., Pietro,J.W., Reisner,G.M., Ellis,D.E., Fragala,I., Herbstein,F.H., Ratner,M.A. and Marks,T.J., (1984). "J. Am. Chem. Soc.", 106,7748.
- [255] Anderson, A.B., Gordon,T.L. and Kenney,M., (1985). "J. Am.Chem. Soc.",107, 192.
- [256] Orti,E., Crespo,R., Piquerasand,M.C., Tomas,F., (1996)." J. Mater. Chem.",6, 1751.
- [257] Sauer,T., Caseri,W. and Wegner,G.,(1990)."Mol. Cryst. Liq. Cryst.",183, 387.
- [258] Morimoto,K., Kim,S.J. and Shigehara,K., (1997)."Synth. Met.",84,353.
- [259] Diel,B.B., Inabe,T., Lyding,J.W., Schoch,K.F., Kannewulf,C.R. and Marks,T.J., (1983)." J. Am. Chem. Soc.",105, 1551.
- [260] Dirk,C.W., Inabe,T., Schoch,K.F. and Marks,T.J.,(1983)."J. Am.Chem. Soc.",105, 1539.
- [261] Kellogg, G.E., Gaudiello,J.G., Schlueter, J.A., Tetrick, S.M., Marks, T.J., Marcy, H.O., McCarthy, W.J. and Kannewurf, C.R., (1989)." Synth.Met.",29, 15.
- [262] Almeida, M., Gaudiello, J.G., Kellogg, G.E., Tetrick, S.M., Marcy, H.O., McCarthy, J.W., Butler, J.C., Kannewurf, C.R. and Marks, T.J.,(1989). "J. Am. Chem. Soc.",111,5271.
- [263] Gaudiello,J.G., Kellogg,G.E., Tetrick,S.M. and Marks,T.J.,(1989). "J. Am. Chem. Soc.",111, 5259.
- [264] Schramm,C.J., Stojakovic,D.R., Hoffman,B.M. and Marks,T.J., (1979). " Science",200, 47.
- [265] Schramm,C.J., Scaringe,R.P., Stojakovic,D.R., Hoffman,B.M., Ibersand,J.A., Marks,T.J., (1980). "J. Am. Chem. Soc.",102, 6702.
- [266] Inabe,T., Kunnewurf,C.R., Lyding,J.W., Moguel,M.K. and Marks,T.J.,(1983). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.",93, 355.
- [267] Gale,D.C. and Gaudiello,J.G.,(1991)." J. Am. Chem. Soc.",113,1610.
- [268] Leblevenec,L.F. and Gaudiello,J.G.,(1991)." J. Electroanal.Chem.",312, 97.
- [269] Cain,S.R., Gale,D.C. and Gaudiello,J.G.,(1991)." J. Phys. Chem.",95, 9584.
- [270] Silerova, R., Kalvoda, L., Neher, D., Ferencz, A., Wu, J. and Wegner, G., (1998). "Chem. Mater.",10, 2284.
- [271] Gattering, P., Rengel, H., Neher, D., Gurka, M., Buck, M., Van Der Craats,A.M. and Warman,J.M., (1999)." J. Phys. Chem.",103, 3179.
- [272] Schouten,P.G., Warman,J.M., Dehass,P., M, Van Der Poland,J.F., Zwikker,J.W., (1992)." J. Am. Chem. Soc.",114, 9028.
- [273] Jeffery,P.D. and Burr,P.M.,(1989)." Sens. Actuators",17, 475.

- [274] Vogel, A., Hoffman, B., Sauer, T. and Wegner, G., (1990). "Sens. Actuators", 408.
- [275] Kalvoda, L., Back, R., Ferencz, A., Neher, D. and Wegner, G., (1994). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 252, 223.
- [276] Inabe, T., Lyding, J.W. and Marks, T.J., (1983). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 1084.
- [277] Tans, S.J., Geerligs, L.J., Dekker, C., Wu, J. and Wegner, G., (1997). "J. Vac. Sci Technol. B", 15, 586.
- [278] Sielcken, O.E., Van Der Kuil, L.A., Drenth, W. and Nolte, R.J.M., (1988). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 1232.
- [279] Van Nostrum, C.F., S. J. Picken, A. J. Schouten and R. J. M. Nolte, (1995). "J. Am. Chem. Soc.", 117, 9957.
- [280] Van Nostrum, C.F. and Nolte, R.J.M., (1996). "Chem. Commun.", 2385.
- [281] Van Nostrum, C.F., (1996). "Adv. Mater.", 6, 1027.
- [282] Davidson, J.B. and Wynne, K.J., (1978). "Macromolecules", 11, 186.
- [283] Wynne, K.J., (1992). "J. Inorg. Organomet. Polym.", 2, 79.
- [284] Sasa, N., Okada, K., Nakamura, K. and Okada, S., (1998). "J. Mol. Struct.", 446, 163.
- [285] Chen, H.Z., Wang, M. and Wang, S.L., (1997). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 35, 959.
- [286] Shi, M.M., Chen, H.Z. and Wang, M., (1997). "J. Appl. Polym. Sci.", 64, 1769.
- [287] Chen, H.Z., Wang, M. and Wang, S.L., (1997). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.", 35, 91.
- [288] Meyer, G. and Wöhrle, D., (1974). "Makromol. Chem.", 175, 715.
- [289] Meyer, G. and Wöhrle, D., (1974). "Makromol. Chem.", 175, 728.
- [290] Lauter, U., Schulze, M. and Wegner, G., (1995). "Macromol. Rapid Commun.", 16, 239.
- [291] Meyer, G., Plieninger, P. and Wöhrle, D., (1978). "Angew. Makromol. Chem.", 72, 173.
- [292] Hanack, M., Mitulla, K., Pawlowski, G. and Subramanian, L.R., (1981). "J. Organomet. Chem.", 204, 315.
- [293] Hanack, M., Metz, J. and Pawlowski, G., (1982). "Chem. Ber.", 115, 2836.
- [294] Shim, I.W. and Risem, W.M., (1984). "J. Organomet. Chem.", 260, 171.
- [295] Hanack, M., (1994). "Macromol. Symp.", 80, 83.
- [296] Hanack, M., Dürr, K., Lange, A., Osfo Barcina, J., Pohmer, J. and Witke, E., (1995). "Synth. Met.", 71, 2275.
- [297] Hanack, M., (1995). "Mater. Sci. Forum", 191, 13.

- [298] Hanack, M. and Lang, M.,(1994).“Adv. Mater.”,6,819.
- [299] Schneider, O. and Hanack, M.,(1983).“Chem. Ber.”,116,2088
- [300] Schultz ,H., Lehmann, H., Rein,M. and Hanack, M.,(1991).“Struct.Bonding”,74, 41.
- [301] Grund, A., Kalbeitzel, A., Mathy, A., Schwarz, R., Bubeck, C., Vermehren, P. and Hanack,M., (1992).“ J. Phys. Chem.”,96, 7450.
- [302] Hanack, M. and Vermehren, P., (1989).“Synth. Met.”,32, 257.
- [303] Metz, J. and Hanack ,M., (1983). “J. Am. Chem. Soc.”,105, 828.
- [304] Schwartz, M., Hatfield, W.E., Joestan, M.D., Hanack, M. and Datz, A., (1985).“Inorg. Chem.”,24, 4198.
- [305] Schneider, O. and Hanack, M., (1984).“ Z. Naturforsch.”,39, 265.
- [306] Hanack, M.,(1984).“ Mol.Cryst. Liq. Cryst.”,105, 133.
- [307] Hanack, M., Beck,A. and Lehmann,H., (1987).“Synthesis”,703.
- [308] Hanack, M. and Hirsch,A.,(1989).“Synth. Met.”,29, 9.
- [309] Hanack ,M. and Hedtmann-Rein,C.,(1985).“ Z. Naturforsch.”,40,1085.
- [310] Hanack, M., Hedtmann-Rein ,C., Satz,A., Keppelerand, U., Münz,X., (1987).“Synth. Met.”,19, 787
- [311] Schneider, O. and Hanack, M.(1980). “Angew. Chem., Int. Ed. Engl.”,19, 392.
- [312] Schneider, O. and Hanack, M., (1982).“Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.”,21, 79.
- [313] Schneider, O. and Hanack, M.,(1983).“Chem. Ber.”,116, 2088.
- [314] Diel,B.N., Inabe,T., Jaggi,N.K., Lyding,J.W., Schneider,O., Hanack,M., Kannewurf,C.R., Marks,T.J. and Schwartz,L.H., (1984).“ J. Am. Chem. Soc.”, 106,3207.
- [315] Schneider,O. and Hanack,M.,(1983).“Angew. Chem., Int. Ed. Engl.”,22, 784.
- [316] Hanack,M., Lange,A., Rein,M., Behnisch,R., Renz,G. and Leverenz,A., (1989).“Synth. Met.”,29, 9
- [317] Hanack,M., Datz,A., Kobel,K., Koch,J., Metz,J., Mezger,M., Schneider,O. and Schulze,H.J., (1983).“ J. Phys.”,44,633.
- [318] Rikukawa, M., Matuzaki,D., Nakagawa,M., Sanui,K. and Ogata,N.,(1995).“ Synth. Met.”,71, 2279.
- [319] Hanack, M., Dürr,K., Lange,A., Osfo Barcina,J., Pohmer,J. and Witke,E., (1995).“Synth. Met.”,71, 2275.
- [320] Schneider,O. and Hanack,M.,(1983).“ Chem. Ber.”,116,2088.
- [321] Hanack, M., Beck,A. and Lehmann,H., (1987).“Synthesis”,703.
- [322] Hanack, M. and Leverenz,A.,(1987).“Synth. Met.”,22, 9.
- [323] Meier, H., Albrecht, W. and Hanack, M., (1991).“Mol. Cryst. Liq.Cryst.”,194,

75.

- [324] Meier, H., Albrecht, W. and Hanack, M., (1991). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 228, 75.
- [325] Linsky, J.P., Paul, T.R., Nohr, R.S. and Kenney, M.E., (1980). "Inorg. Chem.", 19, 3131.
- [326] Kuznesof, P.M., Wynne, K.J., Nohr, R.S. and Kenney, M.E., (1980). "J. Chem. Soc., Chem. Commun.", 121.
- [327] Nohr, R.S., Kuznesof, P.M., Wynne, K.J., Kenney, M.E. and Siebenmann, P.G., (1981). "J. Am. Chem. Soc.", 103, 4371.
- [328] Wynne, K.J., (1985). "Inorg. Chem.", 24, 1339.
- [329] Maleysson, C., Bouchepillon, D. and Pauly, A., (1993). Thin Solid Films, 229, 260.
- [330] Hiromitsu, I., Ikeda, N., Kaimori, K. and Ito, T., (1998). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 306, 9.
- [331] Ziegler, C., Martin, D. and Gopel, W., (1996). "Mater. Res. Bull.", 31, 1149.
- [332] Hiromitsu, I., Ikeda, N., Handa, M. and Ito, T., (1999). "Synth. Met.", 103, 2322.
- [333] Hiromitsu, I., Ikeda, N., Handa, M. and Ito, T., (1998). "Phys. Rev. B.", 57, 8501.
- [334] Fujimoto, H., Dann, A.J., Fahy, M.R., Le Quesne, J.P. and Willis, M.R., (1996). "J. Mater. Chem.", 6, 1361.
- [335] Hiromitsu, I., Yamamoto, H. and Ito, T., (1995). "Phys. Rev. B.", 52, 7252.
- [336] Hiromitsu, I., Takeuchi, J. and Ito, T., (1995). "Synth. Met.", 71, 3201.
- [337] Hiromitsu, I., Ohkubo, S., Takeuchi, J. and Ito, T., (1994). "Solid State Commun.", 89, 605.
- [338] Futamata, M. and Takaki, Y., (1991). "Synth. Met.", 39, 343.
- [339] Maleysson, C., Passard, M., Blanc, J.P., Battut, V., Germain, J.P., Pauly, A., Demarne, V., Grisel, A., Tiret, C. and Planade, R., (1995). "Sens. Actuators B, Chem.", 26, 144.
- [340] Borisenkova, S.A., (1991). "Petrol. Chem.", 31, 379.
- [341] Sharipov, A.K., Kolychev, V.M., Faizrakhmanov, I.S. and Pais, M.A., (1997). "Petrol. Chem.", 37, 469.
- [342] Abe, T., Yoshida, T., Tokita, S., Taguchi, F., Imai, H. and Kaneko, M., (1996). "J. Electroanal. Chem.", 412, 125.
- [343] Zhao, F., Zhang, J., Abe, T., Wöhrle, D. and Kaneko, M., (1999). "J. Mol. Catal.", 145, 245.
- [344] Brouwer, W.M., Piet, P. and German, A.L., (1984). "J. Mol. Catal.", 22, 297.
- [345] Ford, W.T., El-Hamshary, H., Stefanithis, I., Spivey, H.O., Hassanein, M. and Selim, A., (1996). "New J. Chem.", 20, 549.
- [346] Lehmann, H.D., Eberhardt, W. and Hanack, M., (1998). "J. Membrane Sci.", 147, 49.

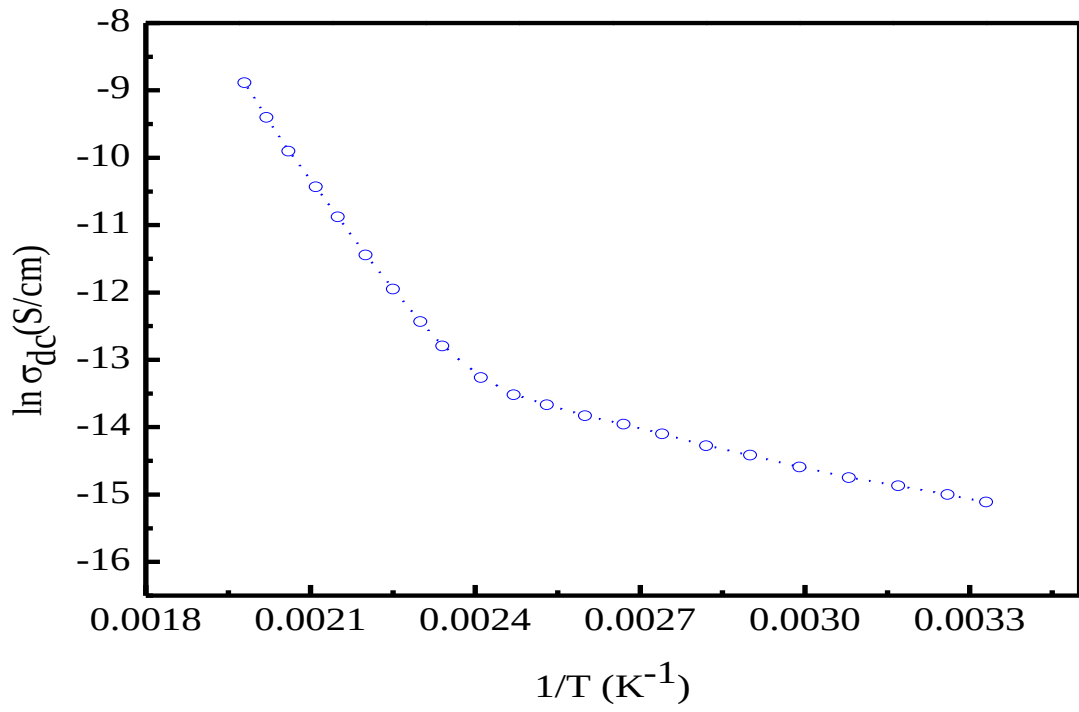
- [347] Babu,S.H. and Ford,W.T.,(1992). "J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.",30, 1917.
- [348] Sayato,Y., Nakamuro,K., Ueno,H. and Goto,R., (1990)."Mutation Res.",242, 313.
- [349] Maas,T.A., Kuijer,M. and Zwart,J.,(1976)." J. Chem. Soc., Chem.Communi.",86.
- [350] Yamaguchi, H., Fujiwara,R. and Kusada, K., (1986). "Makromol.Chem., Rapid Commun.",225.
- [351] Bourdelande,J.L., Karzazi,M., Dicelio,L.E., Litter,M.I., Tura,G.M., SanRoman,E. and Vinent,V., (1997). "J. Photochem. Photobiol.",108,273.
- [352] Shutten, J.H. and Zwart,J., (1979). "J. Mol. Catal.",5, 109.
- [353] Shutten, J.H., (1980)."Angew. Makromol. Chem.", 89, 201.
- [354] Shirai, H., Maruyama,A., Kobayashi,K. and Hojo,H., (1980). "Makromol. Chem.",181, 575.
- [355] Higaki, S., Hanabusa, H., Shirai,H. and Hojo,H.,(1983). "Makromol. Chem.",184, 691.
- [356] Shirai, H., Higaki,S., Hanabusa,K., Hojo,N. and Hirabaru,O.,(1983). "J. Chem. Soc., Chem. Communi.",751.
- [357] Shirai, H., Higaki,S., Hanabusa,K. and Hojo,N., (1983). "J. Polym. Sci., Polym.Lett.", 21, 157.
- [358] Hirabaru, O., Kakase,T., Hanabusa,K., Shirai,H., Takemoto,K. and Hojo,N., (1984). "Angew. Makromol. Chem.",121, 59.
- [359] Hirabaru,O., Kakase,T., Hanabusa,K., Shirai,H., Takemoto,K. and Hojo,N., (1984). "Polym. Communi.",25,285.
- [360] Hanabusa,K., Kobayashi,C., Koyama,T., Masuda,E., Shirai,H., Kondo,Y., Takemoto,K., Izuka,E. and Hojo,N.,(1986). "Makromol.Chem.",187, 753.
- [361] Zamora, E. and Gonzalez, M.C., (1995). "J. Polym. Mater.",12,103.
- [362] Zamora, E. and Gonzalez, M.C., (1995). "J. Macromol. Sci.:Phys.",477.
- [363] Wang, M., Chen,H.Z., Shen,J.L. and Yang,S.L.i., (1996). "J. Photochem. Photobiol. A: Chem.",94, 249.
- [364] Chen, H.Z., Wang,M., Feng,L.X. and Yang,S.L., (1993). "J. Appl.Polym. Sci.",49, 679.
- [365] Chen, H.Z., Wang,M., Feng,L.X., Yang,S.L., (1993). "J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.",31, 1165.
- [366] Chen, H.Z., Wang,M., Feng,L.X. and Yang,S.L., (1993). "J. Photochem. Photobiol. A: Chem.",70, 179.
- [367] Chen, H.Z., Wang,M., Feng, L.X. and Yang, S.L., (1992). "J. Appl. Polym.Sci.",46, 1033.
- [368] Hall, T.W., Greenberg, S., McArthur, C.R., Khouw, B. and Leznoff, C.C., (1982). "Nouv. J. Chim.",6, 653.

- [369] Leznoff, C.C. and Hall, T.W., (1982). "Tetrahedron Lett.",3023.
- [370] Wöhrle,D. and Krawczyk,G., (1986). "Makromol. Chem.",187, 2535.
- [371] Wöhrleand,D., Krawczyk,G., (1986). "Polym. Bull.",15, 193
- [372] Yang,H., Sargent,J.R. and Hay,A.S., (1995). "J. Polym. Sci.",33,989.
- [373] Allcock,H.R. and Neenan,T.X., (1986)."Macromolecules",19, 1495.
- [374] Van Der Pol,J.F., Neeleman,E., Vanmilttenburg,J.C., Zwikker,J.W., Nolte,R.J.M. and Drenth,W., (1990)."Macromolecules",23, 155.
- [375] Eichhorn,H., Sturm,M. and Wöhrle,D., (1995)."Macromol. Chem. Phys.",196, 115.
- [376] Van Der Pol,J.F., Neeleman,E., Nolte,R.J.M., Zwikkerand,J.W., Drenth,W., (1989)."Makromol. Chem.",190, 2727.
- [377] Van Nostrum,C.F., Nolte,R.J.M., Devillers,M.A.C., Oostergetel,G.T., Teerenstra,M.N. and Schouten,A.J., (1993)."Macromolecules",26,3306.
- [378] Kimura,M., Dakeno,T., Adachi,E., Koyama,T., Hanabusaand,K., Shirai,H., (1994)."Macromol. Chem. Phys.",195, 2423.
- [379] Kimura,M., Nishigaki,T., Koyama,T., Hanabusa,K. and Shirai,H.,(1994)."Macromol. Chem. Phys.",195, 3499.
- [380] Kimura,M., Nishigaki,T., Koyama,T., Hanabusa,K. and Shirai,H., (1994). "React. Polym.",23, 195.
- [381] Kimura,M., Nishigaki,T., Koyama,T., Hanabusa,K. and Shirai,H.,(1996)."React.Funct. Polym.",29, 85
- [382] Makhseed,S., Cook,A. and McKeown,N.B.,(1999). "Chem. Commun.", 419.
- [383] Clarkson,G.J., Cook,A., McKeown,N.B., Treacher,K.E. and Adib,Z.A., (1996). "Macromolecules",29, 913.
- [384] Mandel,H. and Hay,A.S., (1998). "J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.",1797.
- [385] McKeown,N.B. and Painter,J., (1994). "J. Mater. Chem.",4, 209.
- [386] Clarkson,G.J., Hassan,B.M., Maloney,D.R. and McKeown,N.B., (1996). "Macromolecules",29, 1854.
- [387] Wheeler,B.L., Nagasubramanian,G., Bard,A.J., Schechtman,L.A., Dinny,D. and Kenney,M.E., (1984). "J. Am. Chem.Soc.",106, 7404.
- [388] Bellemo,C., Jori,G., Richter,B.D., Kenney,M.E. and Rodgers,M.A.J., (1992). "Cancer Lett.",65, 145.
- [389] Basseur, N., Ouellet,R., La Madeleine,C. and Van Lier,J.E., (1999)."Br. J. Cancer",80, 1533.
- [390] Newcombe, G.R., Moorefield, C.N. and Vögtle, F., (1996). DendriticMolecules: Concepts, Syntheses and Perspectives, VCH, Weinheim.
- [391] Frechet, J.M.J., (1994). "Science",263, 1710.

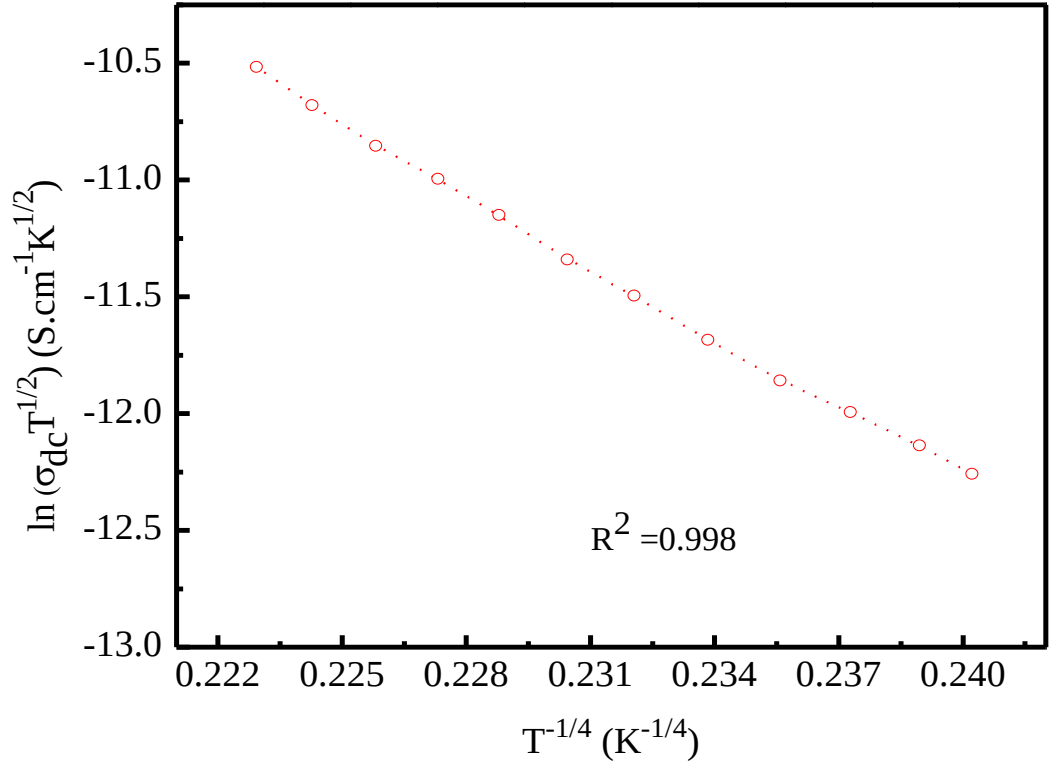
- [392] Tomalia, D.A., (1994). "Adv. Mater.",6, 529.
- [393] Hawker,C.J. and Frechet,J.M.J., (1990). "J. Chem. Soc., Chem.Comm.", 1010.
- [394] Hawker,C.J. and Frechet,J.M.J., (1990). " J. Am. Chem. Soc.",112, 7638.
- [395] Brewis,M., Clarkson,G.J., Holder,A.M. and McKeown,N.B., (1998). "Chem. Commun.",1979.
- [396] McKeown, N.B.,(1996). "Adv. Mater.",11, 97.
- [397] Brewis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell,M., Holder,A.M. and McKeown,N.B., (1998). "Angew. Chem., Int. Ed.",37, 1092.
- [398] Kimura,M., Nakada,K., Yamaguchi,Y., Hanabusa,K., Shirai,H. and Kobayashi,N., (1997). "Chem. Commun.",1215.
- [399] Ng,A.C.H., Li,X.Y. and Ng,D.K.P.,(1999). "Macromolecules",32, 5292.
- [400] Mzenda V.M., Goodman S.A., Auret F.D.,(2000). "Conduction models in polyaniline-the effects of temperature on the current-voltage properties of polyaniline. Synth.met.",127:285-289.
- [401] Young, J.G., Onyebuagu,W., (1990). "Synthesis and Characterization Disubstituted Phthalocyanines. Journal of Organic Chemistry",55,2155-2159.
- [402] Koksharov Y.A., Sherle A.I., Tikhonov A.N.,(2005). "Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines. Synth. Met."149:19-29.
- [403] Wörhle,D.,(2001). "Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials.Macromol.Rapid Commun.",22:68-97.
- [404] Wörhle,D., Marose,U., Knoop R.,(1985). "Polymeric phthalocyanines and their precursors, 8. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5-benzenetetracarbonitrile. Macromol. Chem. Phys.", 2209-2228.
- [405] Abdel-Razik H.H., Mahmoud K.H.,(2012). "Novel fully conjugated 2H-and metal-phthalocyanine network polymers: synthesis,characterization and dielectric spectra analysis. J. Appl. Polym. Sci.",123:1329-1339.
- [406] Mott N.F.,(1968). "Conduction in glasses containing transition metal ions. Non-Cryst J. Solids.",1;1-17.
- [407] Delman A.D., Kelly J.J., Stein A.A., Simms F.B.,(1969). Thermal analysis, Proceeding of the International Conference 2nd. New York: Academic Press.
- [408] Wörhle D., Schulte B.,(1985)., "Polymeric phthalocyanines and their precursors, 10. Thermal stability of polymeric phthalocyanines and their low-molecular analogs. Macromol. Chem. Phys.",186:2229-2245.
- [409] Singh V.P., Tiwari K., Mishra M.,(2013). "Synthesis, spectral and thermal studies of some polymeric mixed ligand-uracil hyrazide complexes with transition metal ions. Des. Monomers Polym.",16:456-464.

- [410] Esquivel-Gulzman J.A., Zaragoza-Galan G., Ortiz-Palacios J., Rivera E.,(2012). "Synthesis and characterization of novel polymers bearing fluorescein units: thermal and optical properties. Des. Monomers Polym.",15:561-574.

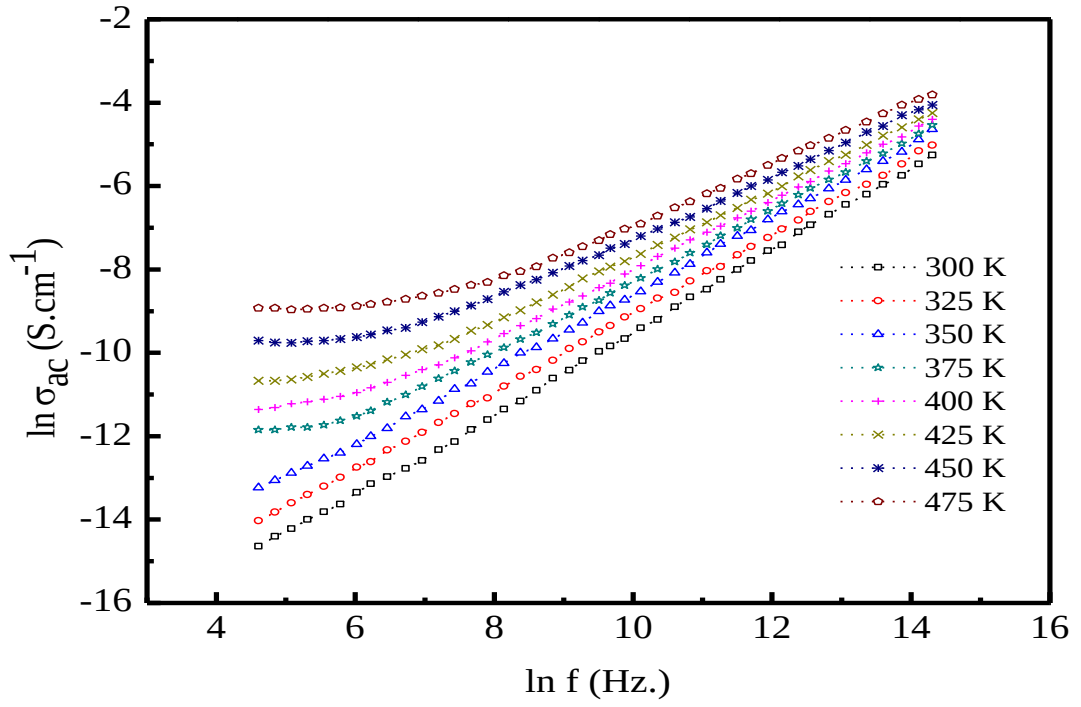
İLETKENLİK VERİLERİ



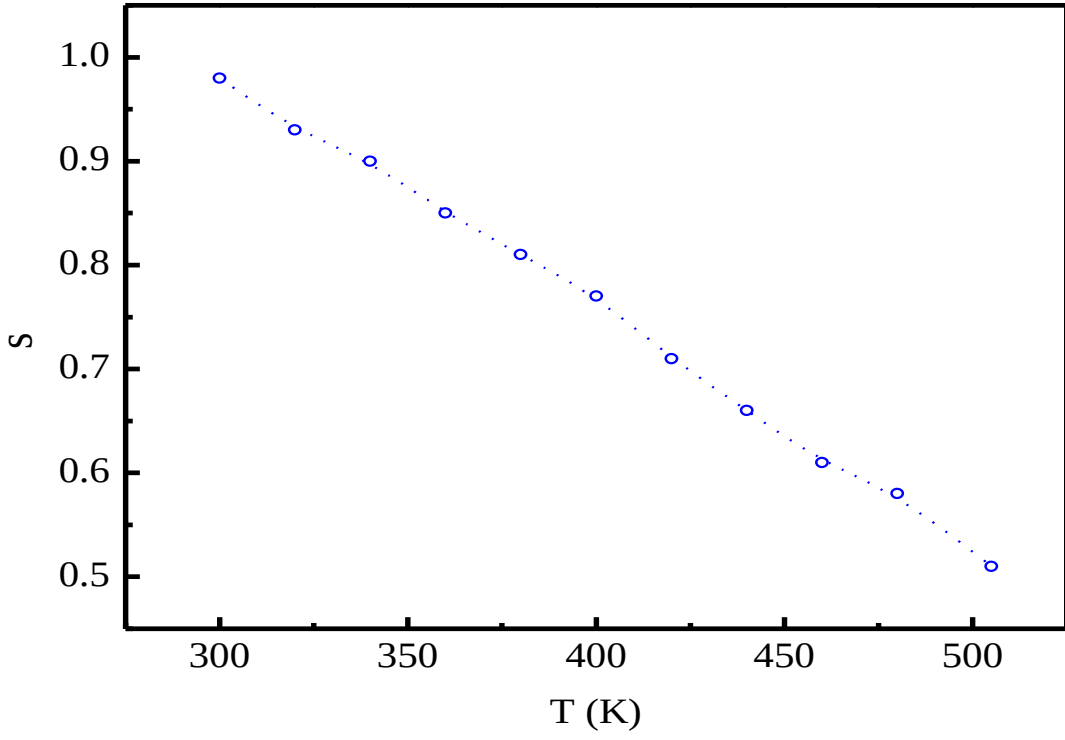
Şekil EK- A. 1 Polimerik çinko ftalosiyanın tabletinin Arrhenius alanı Dc iletkenliği



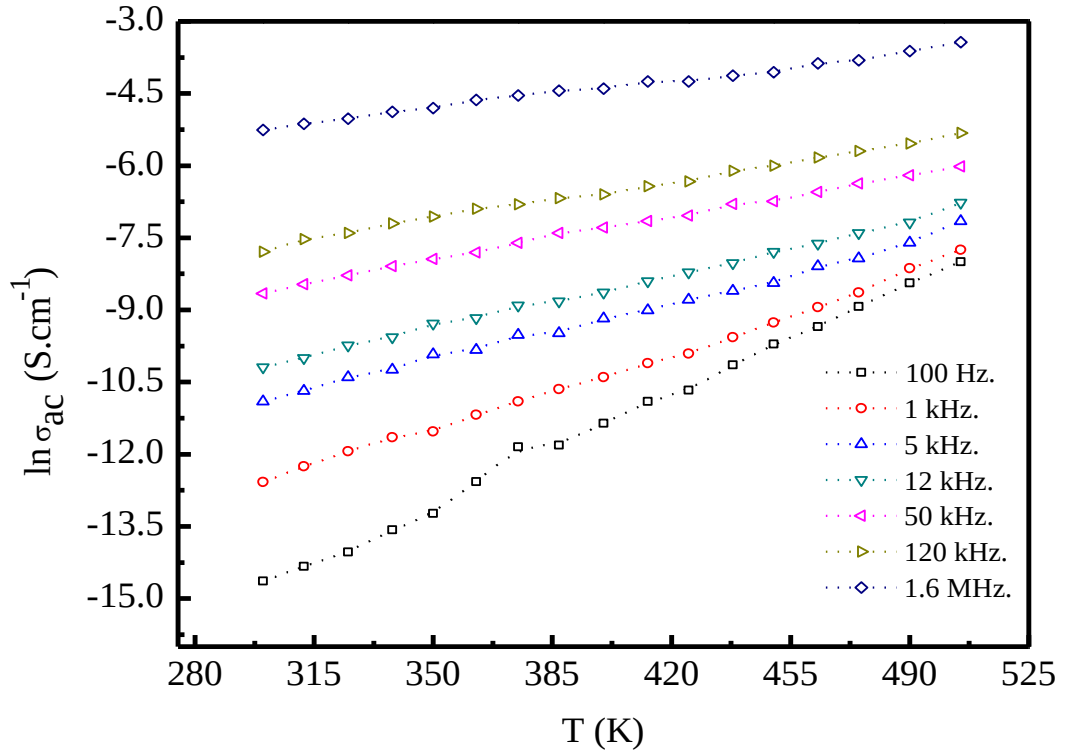
Şekil EK- A. 2 Polimerik çinko ftalosiyanın için $\ln(\sigma_{dc} T^{1/2})$ nin $T^{-1/4}$ 'e karşı düşük sıcaklıktaki grafiği



Şekil EK- A. 3 Polimerik çinko ftalosiyanın tabletinin belirtilen sıcaklıklarda frekansa bağlı ac iletkenliği



Şekil EK- A. 4 **2** bileşği için sıcaklık ile s frekansının değışimi



Şekil EK- A. 5 Polimerik çinko ftalosiyanınin tableti için çeşitli frekanslarda sıcaklığa bağlı ac iletkenliği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilal YURTSEVEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.02.1985 İstanbul / Beykoz
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hilalyurtseven@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Sakarya Üniversitesi	2008
Lise	Fen	Özel Devran Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009-2010	Birlik İlköğretim Okulu	Ücretli Sınıf öğretmenliği
2010-2011	Tuna İlköğretim Okulu	Ücretli Sınıf Öğretmenliği
2011-Halen	Labelon Etiket ve Aksesuar	Satınalma Sorumlusu

YAYINLARI

Makale

1. Synthesis, thermal and electrical properties of stilbene-bridged polymeric zinc(II) phthalocyanine, Designed Monomers and Polymers, 17:1, 58-68, 2014.