

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YAPISINDA SUBSTİTUE SALİSİLİK HİDRAZON-1,3-TİAZOL HALKALARI İÇEREN YENİ METAL-FREE VE METALLO FTALOSİYANİNLERİN MİKRO DALGA IŞIK ORTAMINDA SENTEZİ VE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ATALAY

ŞUBAT 2009

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YAPISINDA SUBSTİTUE SALİSİLİK HİDRAZON-1,3-TİAZOL HALKALARI
İÇEREN YENİ METAL-FREE VE METALLO FTALOSİYANİNLERİN MİKRO
DALGA IŞIK ORTAMINDA SENTEZİ VE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ
İNCELENMESİ**

Kimyager Esra ATALAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans(Kimya)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.01.2009
Tezin Savunma Tarihi : 04.02.2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
Jüri Üyesi: Prof. Dr.Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi: Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Yüksek Lisans tez çalışmalarına ışık tutan, çalışmamın bu aşamaya gelmesinde her açıdan büyük katkısı bulunan gerek laboratuvar ortamında gerekse sosyal yaşamda benden desteğini, bilgisini ve anlayışını esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Doç. Dr. İsmail Değirmencioglu' na şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında sentezlediğim maddelerin NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ ve Uzman Dr. Miraç Nedim MISIR'a, kütle ve elementel spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a teşekkür ederim.

Tez aşamasında benden desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında mutlu ve başarılı bir insan olmam için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, sonsuz sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim babam, annem, ablam ve varlığı ile hayatıma renk katan yeğenim Eren'e teşekkür ederim.

Esra ATALAY
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ	XI
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Mikrodalğanın Tarihsel Gelişimi ve Sentezdeki Kullanımı.....	3
1.2.1. Mikrodalga Ne Demektir?.....	3
1.2.2. Termal Etkiler.....	4
1.2.3. Mikrodalga Etkisi.....	5
1.2.4. Tek ve Çok Modlu Mikrodalga Sistemler.....	6
1.2.5. Milestone Multimod Sistemler.....	7
1.3. Mikrodalga Destekli Reaksiyonlar.....	7
1.3.1. Çözücü İhtiva Eden Reaksiyonlar.....	7
1.3.2. Katı Hal Reaksiyonlar.....	7
1.3.2.1. Katı Mineral Taşıyıcı Üzerindeki Reaksiyonlar.....	8
1.3.2.2. Çözücüsüz Reaksiyon (Taşıyıcı veya Kataliz).....	8
1.3.3. Yararları.....	8
1.4. Yerel Sanayi Mikrodalga Fırınlar.....	9
1.5. Makrosiklik Bileşikler.....	9
1.6. Tiazoller.....	11
1.7. Ftalosiyanimler.....	15
1.8. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	16
1.9. Ftalosiyanim Türleri.....	17
1.9.1. Subftalosiyanimler (SubPc).....	17
1.9.2. Süperftalosiyanimler.....	18

1.9.3.	Çözünebilir Ftalosiyeninler	19
1.9.4.	Asimetrik Ftalosiyeninler	20
1.9.5.	Polimer Ftalosiyeninler	21
1.9.6.	Naftaftalosiyeninler	22
1.10.	Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	23
1.10.1.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden	23
1.10.2.	1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden.....	24
1.10.3.	Ftalimid Türevleri Üzerinden	25
1.10.4.	Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	25
1.10.5.	1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	26
1.10.6.	Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyeninler Üzerinden	27
1.10.7.	Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden.....	27
1.10.8.	1-İmino-3-Metiltiyol-İzoidolin Üzerinden	28
1.10.9.	Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyeninler Üzerinden.....	29
1.10.10.	2-Siyanobenzamid Üzerinden	30
1.10.11.	Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyeninler Üzerinden	30
1.10.12.	Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyeninler Üzerinden	31
1.11.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları	31
1.12.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırılma Yöntemleri	32
1.13.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	33
1.14.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	35
1.14.1.	UV-Vis Spektroskopisi.....	35
1.14.2.	NMR Spektroskopisi	36
1.15.	Ftalosiyeninlerin Elektronik Özellikleri	36
1.16.	Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyeninler ve Son Gelişmeler.....	38
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	42
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	42
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	42
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	42
2.3.1.	2-hidroksibenzaldehit <i>N</i> -metiltiyosemikarbazon'un Sentezi	42
2.4.	Orjinal Maddelerin Sentezi	43
2.4.1.	Etil (2 <i>E</i>)-2-[(2 <i>Z</i>)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' ın Sentezi	43

2.4.2.	Etil (2 <i>E</i>)-2-{(2 <i>Z</i>)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazono}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' in Sentezi	44
2.4.3.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanin (7) Sentezi	45
2.4.4.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Ni (II) Ftalosiyanin (8) Sentezi.....	47
2.4.5.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Pb (II) Ftalosiyanin (9) Sentezi	49
2.4.6.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Cu (II) Ftalosiyanin (10) Sentezi	50
2.4.7.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Mn (II) Ftalosiyanin (11) Sentezi	51
2.4.8.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Zn (II) Ftalosiyanin (12) Sentezi	53
2.4.9.	Dinitril (6) Türevi Üzerinden Co (II) Ftalosiyanin (13) Sentezi	55
3.	BULGULAR	57
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	60
5.	ÖNERİLER	68
6.	KAYNAKLAR.....	69
7.	EKLER	77

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Bu çalışmada, literatüre kayıtlı olmayan yeni bir tip ftalosiyanın bileşiği ve bu yeni bileşiğin kompleksleri klasik ve mikrodalga yöntemleriyle sentezlendi. Salisilaldehit (1) ve 4-metil tiosemikarbazid'in (2) reaksiyonu sonucu 2-hidroksibenzaldehit N-metiltiosemikarbazon (3) bileşiği elde edildi. 2-hidroksibenzaldehit N-metiltiosemikarbazon (3) ile etil 2-kloroasetoasetatın reaksiyonu sonucu etil (2E)-2-[(2Z)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (4) bileşiği elde edildi. Etil (2E)-2-[(2Z)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (4) ile 4-nitroftalonitril (5) reaksiyonu sonucu etil (2E)-2-[(2Z)-[2-(3,4-disiyanoftenoksi)benziliden]hidrazon]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği elde edildi. (6) bileşiğinin n-hegzanol içerisinde ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında ısıtılması sonucu metallsiz ftalosiyanın (7) elde edildi. Daha sonra (6) bileşiğinin dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) içerisinde Ni, Pb, Cu, Mn, Zn, Co tuzları ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanınlar (8), (9), (10), (11), (12), (13) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, metal ftalosiyanın, metallsiz ftalosiyanın, mikrodalga

SUMMARY

Synthesis and Structural Investigation of Novel Metal free and Metallo-Phthalocyanines Containing Substituted Salicylic Hydrazone-1,3-Thiazole Moieties in Microwave Irradiation Media

In this work, a new type phthalocyanine compound and its complexes were synthesised using classical reflux or microwave irradiation methods. 2-hydroxybenzaldehyde N-methylthiosemicarbazone (3) was prepared by the reaction of salicylaldehyde (1) and 4-methylthiosemicarbazide (2). Ethyl (2E)-2-[(2Z)-(2-hydroxybenzylidene)hydrazono]-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-carboxylate (4) was prepared by the reaction of 2-hydroxybenzaldehyde N-methylthiosemicarbazone (3) and ethyl 2-chloroacetate. Ethyl (2E)-2-[(2Z)-[2-(3,4-dicyanophenoxy)benzylidene]hydrazono]-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-thiazole-5-carboxylate (6) was prepared by the reaction of Ethyl (2E)-2-[(2Z)-(2-hydroxybenzylidene)hydrazono]-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-carboxylate (4) and 4-nitrophthalonitrile (5). Metal-free phthalocyanine (7) was synthesized by refluxing compound (6) in n-hexanol in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Then, metallophthalocyanines (8), (9), (10), (11), (12), (13) were prepared by the reaction of compound (6) with Ni, Pb, Cu, Mn, Zn, Co salts respectively in dimethylaminoethanol (DMAE) and in the presence of DBU. The novel synthesized compounds have been characterized by using IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR and MS spectrometers.

Key Words: Phthalonitrile, metallophthalocyanines, Metal free phthalocyanine, Microwave.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. N,S,O donör atom içeren makrosiklik bileşikler	9
Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6'nın sentez reaksiyonu	10
Şekil 3. Şif Bazı ve Tiazol İhtiva Eden Ftalosiyanın Örneği.....	12
Şekil 4. a. Aminotiazolb. Fenatiazol.....	13
Şekil 5. Metal Ftalosiyanınların ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu karadüzlem, b) 5- koordinasyonlu kare piramidal, c) 6-koordinasyonlu oktahedral, d) 8-koordinasyonlu kareantiprizma.....	16
Şekil 6. Bir subftalosiyanın örneği.	17
Şekil 7. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu.	18
Şekil 8. Çözünebilir falosiyanın örnekleri.	20
Şekil 9. Asimetrik ftalosiyanınlar.	21
Şekil 10. Polimerik ftalosiyanın.	22
Şekil 11. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi.	23
Şekil 12. 1,3-Diiminoizoidol türevlerinden ftalosiyanın eldesi.....	24
Şekil 13. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.	25
Şekil 14. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.	26
Şekil 15. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	26
Şekil 16. Halka üzülmeleriyle süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	27
Şekil 17. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanın	28
Şekil 18. 1-İmino-3-metiltiyozin-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	29
Şekil 19. Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	29
Şekil 20. Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	30
Şekil 21. Metal/Metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi.	31
Şekil 22. Hidrojen-Metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi.	31
Şekil 23. PcH ₂ 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu.....	34
Şekil 24. Metalsiz ftalosiyanının kloroformda farklı sıcaklıklarda (—) 25 ve (-) 50 °C de elektronik absorpsiyon spektrumu	35
Şekil 25. Ftalosiyanınların ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.	37
Şekil 26. Azataç halkası içeren ftalosiyanınlar	38

Şekil 27. Krown eter halkalı ftalosiyanın.....	39
Şekil 28. Çevresinde monoazakrown eter halkaları taşıyan Cu (II) ftalosiyanınin Örneği .40	
Şekil 29. Tetra-(krown-eter-tiafulvalen) halkalı ftalosiyanınin örneği.....	41
Şekil 30. 2-hidroksibenzaldehit <i>N</i> -metiltiosemikarbazon' un sentezi	43
Şekil 31 Etil (2 <i>E</i>)-2-[(2 <i>Z</i>)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' ın sentezi.....	43
Şekil 32. Etil (2 <i>E</i>)-2-[(2 <i>Z</i>)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' ın sentezi.....	45
Şekil 33. Metalsiz ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu.. ..	46
Şekil 34. Ni (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	48
Şekil 35. Pb (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	49
Şekil 36. Cu (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	51
Şekil 37. Mn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	52
Şekil 38. Zn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	54
Şekil 39. Co (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	56

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orjinal bileşiklerin ^1H NMR spektral değerleri.....	57
Tablo 2. Sentezlenen orjinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	58
Tablo 3. Sentezlenen orjinal bileşiklerin IR spektral değerleri (KBr disk cm^{-1}).....	58
Tablo 4. Sentezlenen orjinal bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri	59
Tablo 5. Sentezlenen orjinal bileşiklerin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektral değerleri.....	59

SEMBOLLER DİZİNİ

DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO-6	: Dötero Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
Pc-2H	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum Bromür
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NPc	: Naftaftalosiyenin
R	: Alkil
SubPc	: Subftalosiyenin
SüperPc	: Süper ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
⁰ C	: Santigrad derece
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
(EI)	: Elektron İmpact
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
mL	: Mililitre
vic-	: Visinal
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1.Giriş

Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler ilk zamanlarda kimyacılar tarafından çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler adını vermişlerdir. Ancak günümüzde bu tür maddelere daha çok “koordinasyon bileşikleri”, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon kimyası, 1950’lerden sonra hızla ilerleyerek günümüzde organik ve anorganik kimya arasında bir ağ oluşturmuştur.

Koordinasyon bileşiklerini bugünkü modern bilim anlayışına uygun bir biçimde ele alan ilk bilim adamı Alfred Werner’dir. Alfred Werner 1866 yılında doğdu ve hayatının büyük bir kısmını Zürih’de geçirdi. Werner, her elementin birbirinden bağımsız olarak değişebilen birinci ve ikinci valensleri olabileceğini ileri sürmüştür. Günümüzde Werner’in iddiaları pek fazla değişmemiş, fakat ikinci valens terimi, koordinasyon sayısı ve birinci valens terimi de oksidasyon basamağı terimleriyle yer değiştirmiştir [1].

İlk koordinasyon bileşiğinin ne zaman sentezlendiği bilinmemekle birlikte eldeki kayıtlara göre bunun boya olarak kullanılan Prusya mavisi (KCN , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$) olabileceği kabul edilmektedir. Bununla birlikte Tassaert’in 1798 yılında hekzamin kobalt(III) klorür’ü [$\text{CoCl}_3 \cdot 6(\text{NH}_3)$] sentezlemesi koordinasyon kimyasının başlangıcını oluşturmuştur. Daha sonra 1828’de Magnus tarafından sentezlenen [$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$]Cl₂ kompleksinin de en eski amin-metal kompleksi olduğu kabul edilir [2].

Werner ve öğrencileri ortaya attıkları postulatları desteklemek için pek çok bileşik sentezlemişlerdir. Daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini göstermişlerdir ve Werner’e bu çalışmasından dolayı 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir [1].

Koordinasyon kimyasının amacı, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandların etkileşimi sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini aydınlatmaktır [3]. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun özelliğine bağlı olarak farklı sayıda yüklü ya da nötral grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde oluşan maddeye “koordinasyon bileşiği” ya da “donör-akseptör kompleksi” adı verilir.

Böyle bir bileşik koordinasyon bileşiği olma özelliğini bazen anyonundan ($K_3[Fe(CN)_6]$ da olduğu gibi), bazen katyonundan ($[Cu(NH_3)_4]SO_4$ da olduğu gibi), bazen de bileşiğin tümünden ($[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ de olduğu gibi) kazanır. Koordinasyon bileşiğinin bir parçası olan $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ gibi iyonlara da kompleks iyonlar denir [2].

Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü veya nötral gruplara “ligand” denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{-2}$ gibi iyonlar; yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atoma bağlanan ligandların iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip grup içermesi halinde reaksiyon sonucu oluşan komplekste bir veya daha fazla sayıda halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye “şelat teşkil edici” denir [2].

Bir koordinasyon bileşiğinde katyon veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir, fakat en çok rastlananlar 4 ile 6’dır [1]. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner’in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Yardımcı valens ile katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Bir koordinasyon bileşiğinde merkez atomu ile koordine olmuş grupların veya ligandların içinde bulunduğu hacme “iç koordinasyon küresi” denir. Bu şekilde merkez iyonu ve ligandlar, bileşiğin iç koordinasyon küresini oluştururken, iç küreden başka çoğu kez negatif ve pozitif iyonlar içeren bir de dış koordinasyon küresi vardır.

Dış koordinasyon küresinde yer alan iyonlar kompleks iyonuna iyonik olarak bağlanırlar ve bu bileşik suda çözüldüğünde serbest iyonlar halinde ayrılırlar. Bunun tersine merkez iyonu ile ligandlar arasındaki bağ iyonik karakterde değildir ve çözüldüğünde iç koordinasyon küresinin tamamı bir kompleks halinde bulunur. Örneğin $K_2[PtCl_6]$ bileşiğinde Pt^{+4} merkez iyonunu oluştururken Cl^- iyonları ligandları oluşturur. K^+ iyonları dış koordinasyon küresini işgal ederken $[PtCl_6]^{-2}$ iyonu kompleksin iç koordinasyon küresini teşkil eder. Belli atomların veya atom grubunun iki koordinasyon küresinden hangisine bağlı olduğu bilinen fiziksel ve kimyasal metotlarla öğrenilebilir. Dış koordinasyon küresinde zayıf olarak bağlanmış gruplar suda elektrolitik dissosyasyona uğrarlar. Örneğin $[Pt(NH_3)_6]Cl_2$ bileşiğinde klorür anyonları $AgNO_3$ ile çöktürülebilir [4].

Valens bağ teorisi, koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teoridir. Bu teori; merkez atomunu valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu

sebeple oluşan (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre katyonlar ancak valens sayısı kadar bağ yapabilir. Bu yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir. Oysa aynı teori organik kimyanın gelişmesine önemli ölçüde katkı sağlamıştır [1]. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan daha gerçekçi bir teori kristal alan teorisidir. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Kristal alan teorisi 1950'li yıllara kadar valens bağ teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [5].

Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça hızlı bir gelişme süreci geçirmektedir. Sentezlenip karakterize edilen bileşikler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için de çok büyük önem arz etmektedir. Buna örnek olarak hemoglobin molekülündeki hem'in prostetik grubu ve klorofil molekülü verilebilir [6]. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Özellikle Ti^{+} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları bunlarla sınırlı değildir. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayinde, polimerizasyon endüstrisinde, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktifler olarak, ilaç sanayinde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirme, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [7].

1.2. Mikrodalganın Tarihsel Gelişimi ve Sentezdeki Kullanımı

1.2.1. Mikrodalga Ne Demektir?

Yaygın olarak ısıtmayla reaksiyon ortamına enerji verilmektedir ve mikrodalgalar bu enerji girişine alternatiflerdir.

Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölge kırmızı ötesi ve radyo dalgaları arasında kalan bölgededir. Bu aralık 1cm ve 1m dalga boyu aralıklarındadır. Evsel ya da endüstriyel mikrodalga sistemleri ya 12.2cm (2.45GHz) ya da 33.3cm (900MHz) dir.

Mikrodalga dielektrik ısıtma sıvı ve katı fazlar için uygun olmakla birlikte gaz fazlar için uygun değildir. Bunun yerine gaz fazında mikrodalga spektroskopik etkileri uygundur [8].

1.2.2. Termal Etkiler

Dipolar Polarizasyon: Mikrodalga ile ısıtma olayı polar moleküllerin elektrik alandaki davranışlarından türetilmektedir. Genel olarak, dipoller hiçbir noktaya yönelemez fakat bir elektrik alan uygulandığında dipoller kendilerini alanla birlikte düzene sokmak isterler.

Bir elektrik alan titreşiminin varlığında dipoller alanla birlikte düzenlenmek için yönlerini sürekli olarak değiştirirler. Yönün sürekli değişmesi moleküller arasında çarpışmaya ve karışmaya neden olur ve bunun sonucunda homojen iç ısıtma gerçekleşir.

Maddenin enerjii absorblama ve enerjii çevirebilme yeteneği kaybolma açısı olarak tanımlanır.

$$\text{Tan}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Burada ϵ'' dielektrik kaybolma faktörü (absorblanan enerjinin ısıya çevrilen kısmının bir ölçüsüdür) ve ϵ' dielektrik sabitidir (moleküllerin elektrik alan tarafından polarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür.) [8].

Süper ısıtma: Süper ısıtma çözücülerin mikrodalga altında kaynama noktalarının normal değerlerinden 13-26°C artmasıdır. Saf bir çözücüde süper ısıtma sıcaklığı mikrodalga uygulandığı sürece muhafaza edilir. Örneğin su kaynamaya 100 yerine 105°C de başlar. Asetonitril, diğer yaygın olarak kullanılan çözücüler 120°C de kaynarlar ve bu durum normal kaynama noktalarının 38°C daha üstünde olması nedeniyle şaşırtıcıdır.

Bu durum enerji kaynağının türünün farklılığıyla açıklanabilir. Normal ısıtmadaki enerji transferi camdaki kusurlardan etkilenebilir çünkü baloncuk oluşabilir. Normal ısıtmada kap çeperleri ısıtıcılar yardımıyla doğrudan ısıtılır ve kaynama er ya da geç gerçekleşir (kap çeperlerinden başlayarak). Mikrodalga ısıtmada kap çeperleri hava akımıyla soğutulur. Mikrodalga ile ısıtmada direkt olarak çözücünün bütünü ısıtılır, burada çekirdeklenme noktaları yoktur ve enerji transferi kap çeperlerine yayılmamaktadır. Bu sayede çözücü baloncuk oluşana yani kaynaya kadar daha yüksek sıcaklığa ulaşır. Şuna dikkat edilmelidir ki süper ısıtma olayı karıştırıcılar ya da kaynama taşı veya düşük mikrodalga gücü varlığında kaybolmaktadır.

Birçok araştırmacı süper ısıtma etkisinin birçok mikrodalga destekli organik reaksiyonların hızının artışının nedeni olduğuna inanmaktadır [8].

1.2.3. Mikrodalga Etkisi

Bir kimyasal reaksiyonda mikrodalga ışının etkisi reaksiyon hızını %100'e kadar arttırması şeklindedir. Tam arttırışın miktarı ise hala tartışma konusudur.

Reaksiyon hızının arttırılması madde ışın etkileşmesinden kaynaklanabilir, ısı transferinin direkt olarak gerçekleşmesidir (*termal etki*). Diğer yandan bu hız artışı reaktiflerin moleküler düzeydeki spesifik aktiflenme etkisinden de kaynaklanabilir (termal olmayan etki ya da spesifik mikrodalga etkisi). Çoğu durumda reaksiyon hızındaki artış termal etkiye bağlanmaktadır. Eğer klasik yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonla mikrodalga ile gerçekleşen reaksiyonun sonucu farklıysa ya da reaksiyon zamanı daha kısaysa, fakat son sıcaklık klasik yöntemle aynıysa spesifik mikrodalga etkisi mevcuttur.

Arhenius kinetik kanununa bakarsak;

$$K = Ae^{-\Delta G/RT}$$

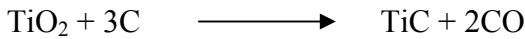
Reaksiyon hızına etki eden üç faktör vardır: sıcaklık T (termal etki), üstel faktör A ve serbest aktivasyon enerjisi 'ΔG' (termal olmayan etki).

a- Arhenius kanuna göre, sıcaklığın her 10⁰C artması durumunda reaksiyon zamanı yarıya inmektedir. Örneğin 90⁰C de 6 saatte gerçekleşen bir reaksiyon 160⁰C de sadece 3 dakikada gerçekleşir.

Süper ısıtma etkisi normal ısıtma yöntemiyle ulaşılan sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklara ulaşılmasını sağlayabilir. Bu etki reaksiyon hızını arttırarak reaktiflerin tamamının ürünlere dönüşmesi için gereken zamanı düşürmektedir.

b- Üstel faktör A moleküler hareketliliği göstermektedir ve moleküllerin titreşim frekanslarına bağlıdır. Daha önce tanımlandığı gibi mikrodalgalar moleküler titreşimleri arttırırlar ve sonuç olarak A faktörünü arttırırlar.

Binner, titanyum karbürün mikrodalga altındaki sentezine ait reaksiyon hızını arttırdığını ispatlamıştır.



c- 'ΔG' aktivasyon enerjisindeki azalma aynı zamanda reaksiyon zamanında da azalmaya neden olabilir. Eğer sadece serbest aktivasyon enerjisi bileşenlerini (entalpi ve entropi) dikkate alırsak, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, mikrodalga destekli bir reaksiyonda moleküllerin

düzenlenmesiyle (dipolar polarizasyon) entropik faktörde meydana gelecek artış serbest aktivasyon enerjisinde düşmeye neden olmaktadır.

Bu teoriyle ilgili deneysel veriler Lewis [9] tarafından poliamik asidin mikrodalga destekli imidizasyon reaksiyonunda gösterilmiştir. Termal olmayan etki çözücüsüz reaksiyonlarda da olabilir ve transisyon halinin doğasına bağlıdır.

Loupy son yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli bir reaksiyonda ‘ ΔG ’ yi spesifik mikrodalga etkisi hakkında görüşlerini açıklamıştır [10].

1.2.4. Tek ve Çok Modlu Mikrodalga Sistemler

Mikrodalga fırının içinde, mikrodalga kavitesinde frekans yönlendiriciler tarafından yansıtılan çok kısa radyo dalgaları üretilir. Mikrodalgalar bir kaviteye girdiği zaman duvar tarafından yansıtılır ve mod olarak adlandırılan farklı şablonlar üretilir. Kavitenin hacmi farklı şablonlara karşı sorumludur.

Sonuç olarak maddelerin nerde ısıtılacağı tek-mod kavite içinde belli bir yeri bulunmaktadır. Alanın şiddeti dalganın bulunduğu yerde mükemmeldir, aslında alan şiddeti dalganın bulunduğu düğüm noktasında sıfıra kayar.

Multimod kavitelere, mikrodalgalar kavitenin çeperleri ve yükler yansıtılırlar. Bu yolla birçok örnek almak mümkündür. Örneğin, domestik mikrodalga fırının kavitesinin boyutları üç yada altı modlu olmasını sağlamaktadır. Bu durumda kavite boyutları modların dengesini sağlamak için önemlidir ve sonuç olarak alanın homojen dağılması sağlanır. Mekanik bir mod karıştırıcı kavitenin içindekilerin oluşturduğu herhangi bir dalgayı dağıtmak için kullanılabilir.

Multimod bir kavitede küçük ya da büyük yüklemelerin hepsi ısıtılabilir ve ısıtma verimi yüklemenin hacmiyle değişmemektedir.

Mono ve Multimod kaviteilerinin karşılaştırma sonuçları Prof. Kappe tarafından ‘Mikrodalga Destekli Organik Sentezler- Köklerine Dönüş’ te verilmiştir [11].

Benzamidin hidrolizi monomod ve multimod kavitelere gerçekleştirilmiştir ve iki sistem arasında verim ve süre açısından hiçbir fark görülmemiştir.

Sonuç olarak bu tür kimyasal çalışmada monomod ve multimod reaktörler arasında hiçbir fark gözlenmemiştir ve belirli reaksiyon şartlarını kullanarak bu reaksiyonları 0.5ml ve 50ml’ lik skalada gerçekleştirmek mümkündür.

1.2.5. Milestone Multimod Sistem

Milestone mikrodalga sistemdeki bir multimod kavitede çok kısa zaman diliminde (1-2 dk.) değişik dielektrik sabitleriyle değişik hacimdeki (3-20 ml) çözücülerini ısıtmak ya da soğutmak mümkündür. Aynı çözücünün küçük ve büyük hacimli halinin ısıtma gözlemleri birbiriyle kusursuzca örtüşmektedir.

1.3. Mikrodalga Destekli Reaksiyonlar

Klasik ısıtma yöntemleriyle (yağ banyosu, ısı mantalı) gerçekleştirilen bütün reaksiyon türleri mikrodalga ışınlar ile gerçekleştirilebilir.

Mikrodalga destekli reaksiyonlarda farklı metotlar uygulanabilir.

1.3.1. Çözücü İhtiva Eden Reaksiyonlar (Polar veya Apolar)

Mikrodalgayı direk absorblayan polar çözücülerin reaksiyonları daha hızlıdır. Enerji çözücüden reaksiyon karışımına transfer edilir. Polar çözücüler düşük molekül ağırlıkları ve yüksek dielektrik sabitiyle kısa zamanda yüksek sıcaklıklara ulaşırlar.

Apolar çözücüler mikrodalgaları absorblayamazlar, fakat mikrodalga ile etkileşebilen materyaller içinde doğrudan ısıtılabilirler.

Mikrodalga kimyasında kullanılan tipik çözücüler su, metanol, DMF ve asetondur.

Reaksiyonlar geri soğutucu altında kaynatmayla veya basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleşebilir [12].

1.3.2. Katı-hal Reaksiyon

Birçok makalede katı-hal reaksiyonlarda mikrodalğanın kullanıldığı yayınlanmıştır. Çözücüsüz yöntem farklı koşullarla uygulanabilir [13].

1.3.2.1. Katı Mineral Taşıyıcı Üzerindeki Reaksiyonlar

Reaktantlar alimuna veya silika gibi katı taşıyıcı içerisine bırakılır. Sonunda ürünü süzülerek ve elüe edilerek taşıyıcıdan uzaklaştırılır. Katı taşıyıcı genellikle mikrodalgayı absorblayabilir. Isıtma hızı ve sıcaklık homojenliği sayesinde katı taşıyıcı mikrodalgayı absorblar. Sonuç, son ürünün düşük sıcaklıkta hızlı reaksiyonudur [14].

1.3.2.2. Çözücüsüz Reaksiyon (taşıyıcı veya kataliz)

Reaksiyon temiz reaktantlar arasında olur. Bu durumda, mikrodalga reaksiyonu ile etkileşebilmek için bir reaktif polar olmak zorundadır. Literatürde bulunan mikrodalga aktivasyon üzerinden çözücüsüz reaksiyonların birçok örneği vardır [15]. Reaksiyon güvenle uygulanabilir. Klasik kimyasal yöntemlerle atık ürünler indirgenir.

1.3.3. Yararları

En yaygın kullanılan, yararlı mikrodalga ışınları;

- * Çok hızlı reaksiyon vermesi,
- * Ürünlerin yüksek saflıkta olması,
- * Yan ürünlerin indirgenmesi,
- * Yüksek verim oluşması,
- * Klasik sentez metotlarını kolaylaştırması ve geliştirmesi.

1.4. Yerel ve Sanayi Mikrodalga Fırımlar

Mikrodalga sentezinin yapılmaya başlandığı ilk yıllarda açık kaplarla veya geri soğutucu altında kaynatma sistemleriyle yerel mikrodalgalar kullanılarak birçok deney gerçekleştirildi. Bu tür düzeneklerde sıcaklık veya basınç kontrolü sağlanamadı.

• Çıkan diğer sonuçlar:

- patlamanın yüksek risk taşıması,
- parametrelerin güvenli olmaması,
- deneysel verilerin tekrarlanabilirliğinin olmaması,

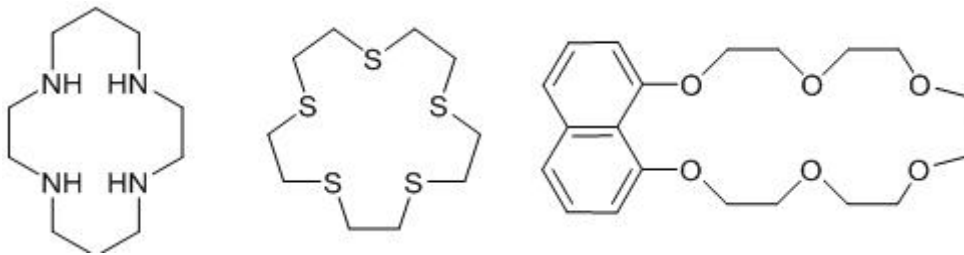
- fırın içinde mikrodalga enerjisini dağılımı homojen olmaması,
- Modern cihazlar sıcaklık ve basınç sensörleri ile donatılmıştır.

• Bu özelliklerin güvencesi:

- sıcaklık ve basınç kontrollü olması,
- deneylerin tekrarlanabilir olması,
- çözünürlü ve basınç altındaki sistemlerdeki reaksiyonların oluşumu mümkün olması,
- operatör için uygun koşulların varlığı,
- mikrodalga enerjisinin homojen olarak dağılmasıdır.

1.5. Makrosiklik Bileşikler

İlk zamanlarda kimya literatürlerinde makrosiklik adı geçmemesine rağmen birçok örneğe rastlamak mümkündür. Makrosiklik ligantlar son derece nadir türlerdir. Porfirin ve korrin halkası ihtiva eden tabii makrosiklik yapıların metal kompleksleri 50 yıl öncesine bilinmesine rağmen sentetik makrosiklik bileşiklerin incelenmesi son 30 yılda hız kazanmıştır. Makrosiklik ligandlar, ortaklanmamış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren siklik organik bileşiklerdir. Genellikle, makrosiklik ligandlar en az üç donör atom içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Tipik olarak halkadaki heteroatomlar, oksijen, azot, kükürt, ne nadir de olsa (fosfor, arsenik, selen ve silisyum vb.) diğer atomları da içerirler [7].

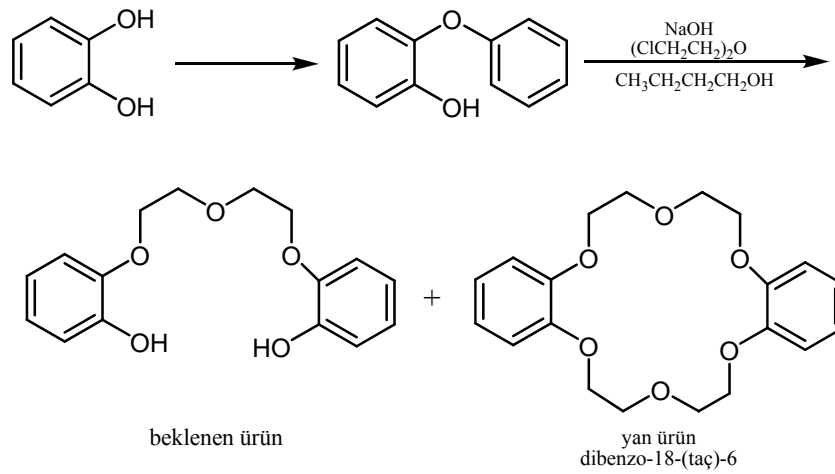


Şekil 1. N,S,O Donör atom içeren makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerinin yapıları hidrofilitik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilitik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler,

politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [16].

Polieterler sınıfından taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezi oldukça ilginçtir. USA’da bir şirkette kimyager olarak çalışan Charles Pederson, yaptığı bir çalışma sırasında tesadüfi bir şekilde taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pederson katekolün monotetrahidropranil kompleksini hazırladı. Sonra bu bileşiği NaOH ve dikloroetileterin bütanollü ortamda muamelesi sonucunda istenilen ürünü, bunun yanı sıra dibenzo-18-taç-6 bileşiğini elde etti.



Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter Dibenzo-18-taç-6’nın sentez reaksiyonu

Pederson yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra, bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetti ve isimlerini “taç eterler” olarak tanımladı [17].

Son yılların ilgi gören alanlarından birisi *konak-konuk* kimyasıdır. Konak, konuk, kompleks terimleri ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [18]. Konak-konuk kimyası; uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerde kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Daha önceleri konak-konuk arasındaki etkileşimlerin sadece kovalent karakterli olduğu düşünülüyordu. Cram ve arkadaşları, konak ile konuk arasındaki etkileşimleri açıklamışlardır. Bu etkileşimler, hidrojen bağı, van der waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden

organizasyon şeklinde özetlenebilir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. Konuk ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [19].

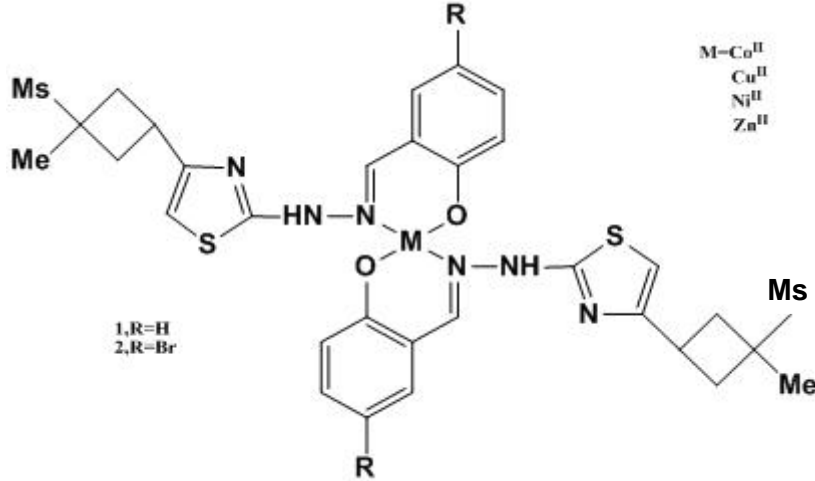
Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [20,21].

1.6. Tiazoller

Salisil aldehytlerden türetilen şif bazları çok dişli ligandlar olarak bilinirler. Geçiş metalleri, geçiş metalleri olmayan ve f-bolğu metalleriyle böyle nötral ligand gibi davranan bazlar üzerinde birçok çalışma mevcuttur [22].

3-substitue siklobütankarboksilik asit türevlerinin iltihap giderici ve anti depresant ve ayrıca sıvı kristal özellik gösterdiği çok iyi bilinmektedir. Değişik tiazol türevleri bitki öldürücü, iltihap giderici, anti-mikrobal yada anti-parazidik özellik göstermektedir. Bununla birlikte tiazoller ve onların mesitil grup ihtiva eden şif baz türevlerini bulunduran 1,1,3-trisubstitue siklobütanın sentez ve fizikokimyasal özellikleri üzerine uzun zamandır çalışma yapılmamıştır. Şif bazları, siklobütan, tiazol ve birçok fonksiyonel grubu içerisinde bulundurması sebebiyle koordinasyon kimyasında kullanışlı bir ligand, eczacılıkta aktif ve ileri kimyasal değişiklikler için uygun bir aday olarak görülmektedir [22].

A.Çukurovalı, İ.Yılmaz ve H.Özmen tarafından kullanılan ligandlar siklobütan, tiazol ve şif bazlarının karakteristik özelliklerini göstermektedir (Şekil 3). Bu tip heterosikliklerin birkaç reaksiyon ucuna sahip olmalarından dolayı çok sayıda sentez olasılığı vardır. Böyle ligandların literatürde bulunmamasından dolayı, bu tip ligandların ve bunların kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgilenilmiştir (Şekil 3) [22].



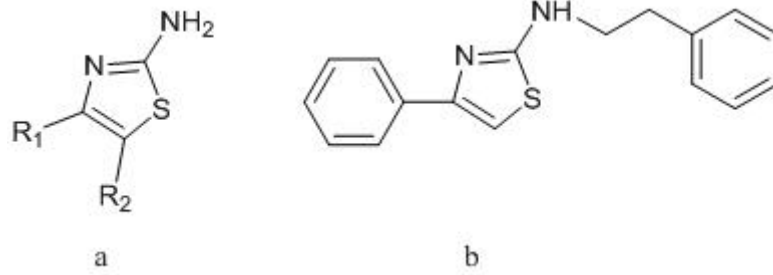
Şekil 3. Şif bazı ve tiazol ihtiva eden örnek

Azot ve kükürt içeren aromatik heterosiklik bileşikler endüstride önemli kullanım alanlarına sahiptirler (C_3H_3S ,benzen). Beş üyeli heterosiklik halka olan tiazol de bu sınıfın önemli türleri arasındadır. Bu bileşik, biyasidlerin, fungusidlerin, ilaçların ve pigmentlerin yapımında çokça kullanılmaktadır. Tiyazol birimi B1 vitaminin ve anti kanser ilacı olan epothilonun önemli bir kısmını temsil eder. Örneğin, tiazolyum halkası vitamin B1 içinde elektron alıcı olarak ve onun koenzim formu α -keto asitlerinin dekarboksilasyonu için önemlidir. Bu heterolitik sistem iltihaplanma, hipertansiyon, bakterial ve HIV enfeksiyonlarının tedavisi için ilaç gelişiminde geniş uygulama alanları bulmuştur. Genel olarak tiyazoller biyomoleküllerde çokça bulunurlar.

Tiyazollerdeki oxazollere ait π elektronları oldukça delokalize halde bulunmasından dolayı fazla aromatik karaktere sahip olurlar. Küçük heterosiklik halka örnekleri çoğu durumda temel bandların çözümlenebilmesinden dolayı infrared çalışmalar için ilgi çekicidir. Bunlara ilaveten beş üyeli heterosiklik halkanın büyüklüğü moleküler özelliklerinin teorik çalışmaları için uygundur [23].

Aminotiazoller yeni sınıf adenozin reseptörleri kadar ostrojön reseptörlerin de ligandı olarak bilinir. Bunlara benzer diğer maddeler, mantar öldürücü, Xanthomonas'ın canlı dokularda büyümesini engelleyici, bitki öldürücü zehirlerin karışımı olarak veya mikroorganizmalar için öldürücü etkisi olan ve solucan öldüren ilaç olarak da kullanılmaktadır. 2-aminotiazolün bir türevi olan fanetizol ün iltihap giderici özel bir etkisi vardır. Buna ek olarak tiyazoller çok sayıda biyolojik aktiviteli bileşikler içinde sentetik ara

ürün olarak da görev yapmaktadır. Sonuç olarak tiazol çekirdekleri organik ve ilaç kimyasında çok çalışılan bir konuma sahiptir [24].



Şekil 4. a. Aminotiazol b. Fenatiazol

Tiazol ve türevlerinin önemini göz önünde bulundurarak, tiazol türevlerinin sentezi için Hantzsch, Tchernic, Cook-Heilborn, Gabriel ve diğer gruplar tarafından birçok metot geliştirilmiştir. En çok kullanılan metot Hantzsch'in 1887'de bulduğu metottur ve bu metot α -halo karbonillerin bileşikleri ile tiyöre veya tiyoamidlerin reaksiyonunu içerir. Son zamanlarda, tiazol türevlerinin sentezi belirli sıcaklıklarda 12-moliptofosfat, siklodekstrin, iyodür ve silikaklorürün, 1-metil-2-prolidinon gibi çözücüler içerisinde mikrodalga kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte birçok yararının olması yanında birçok dezavantajı da mevcuttur. Örnek olarak, sert reaksiyon şartları, uzun reaksiyon zamanı, sıkıntılı ürün izolasyon yöntemleri, polar, uçucu ve zararlı organik çözücüler ve sık sık kullanılan pahalı katalizörler verilebilir. Biyolojik aktif moleküllerin hazırlanması için, etkili ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi organik sentezciler için önem arz etmektedir. 1,5-benzodiazepinler, substitue kinolin ve Friedlander heteroanilasyon yöntemi kullanılarak erimiş polisiklik kinolinler ve 2-aril-4(3H)-kinazolinon un bilinen sentezini ihtiva eden değişik heterosiklizasyon reaksiyonları Taterao M. Potewar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [24].

Kumarin ve karbostrilin (1-aza kumarin) farklı yapısal özellikleri ile anti-mikrobal, anti-kanser, iltihap giderici gibi çok yönlü biyolojik özelliklere sahip olması sebebiyle son zamanlarda bu madde üzerinde dikkate değer çalışılmalar yapılmıştır. 2-arilamino tiazollerde C-4 pozisyonundaki değişik heterosikliklerin zincirleri anti-neoplastik aktiviteli yeni moleküler matrislerle son bulmuştur. 2,4-disubstitue tiazoller, imidazolil tiazoller ve pirazolil tiazoller kuvvetli iltihap giderici ve ağrı kesici olarak bilinmektedir. Tiazollerden birçok 3-substitue biheterosiklik kumarinlerin sentezi ve anti mikrobal ve iltihap giderici

özelli taşıyan ve eriyen tiazoller R.G. Kalkhambkar, G.M Kulkarni, H. Shivkumar ve R. Nagendra Rao tarafından rapor edilmiştir. İltihap giderici aktivite üzerindeki ilk gözlemler, bu durumun 4-substitue karbostril ile ilişkili olduğunu göstermektedir [25].

Multidrug-resistant bakterilerinin, bulaşıcı hastalıkların tedavisindeki başarısızlığın ana sebebi olması kabul edilen ortak bir yargıdır. Bu yüzden yeni antibiyotiklerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulacağı bir gerçektir. 2-amino tiyazol halkası içeren ve bitki öldürücü, iltihap giderici, antibikrabil ya da antiparazitlik özellik gösteren N¹-2-(tiyazolil) sülfonilamit (sülfatiyazol) bileşiği 1930'lu yıllardan bu yana beri antibiyotik reaktif olarak kullanılmaktadır. Tiyazolun kendisi ve türevleri iltihap önleyici, ateş düşürücü ve lipoksijenaz aktiviteleri üzerinde inhibitör olarak biyolojik sistemlerde büyük öneme sahiptir. Diğer yandan farklı yapılarıdaki siklobütan aminoasitler yüksek potansiyelli 1-glutamat, N-metil-D-aspartat(NMDA)agonist, NMDA pantagonist ve anticonvulsive ilaçlar olarak tanımlanmıştır. Azometin biriminin belli biyolojik reaksiyonlar üzerindeki etkisi belirgin bir şekilde saptanmıştır. Metoksi-alkiltiyazoller ve 6-hidroksibenzotiyazollere ek olarak hidrosamik asit içeren basit kararlı moleküller LOs inhibitörler olarak belirlenmiştir. Aynı molekül içerisinde siklobütan, tiyazol ve azometin fonksiyonel grubunu taşıyan bazı yeni hidrazon türevlerinin dizayn ve sentezi de gerçekleştirilmiştir [26].

Birçok sydnone türevlerinin fizyolojik aktiviteleri antimikrobik, iltihap giderici, ağrı kesici ve ateş düşürücü özellikli ilaçlarla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, kimyacılar bunların türevlerinin senteziyle yakından ilgilenmektedir. Tiyosemikarbazonların antitüberkülozik aktivite sergilediği uzun zamandan beri bilinmektedir. Son zamanlarda, kansere, yaşlanmaya ve ihtihaplara karşı ilgi çekici birçok çalışma makalelerde mevcuttur. Sydnone türevlerinin radikal gaz çıkışı üzerine dikkate değer bir araştırma yapılmamıştır. Bundan dolayı antioksidan aktivitesi ile yeni sydnon türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalar yeni ilaçların gelişmesini ve değişik hastalıkların tedavisinin ilerletilmesini destekleyecektir [27].

Tripath ve Pradhan [11] halojenli ve halojensiz salisilik ve nafloik asitlerin N-tiazolil ve halotiazolil amidlerinin sentezini gerçekleştirdiler. Ve bu bileşiklerin pirinçte bulunan üç fitofatojenik mantarlar üzerindeki etkilerini de araştırdılar. Test edilen N-[4-(4-klorofenil)-2-tiyazol]salisilamidin pirinçteki helminthosporium oryza ve piriicularia oryza üzerinde etkili inhibitör aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Biyoaktif moleküller için yapılan araştırmaların hemen akabinde, farklı substitue fenaçil bromürler ve 1,3-dikloro

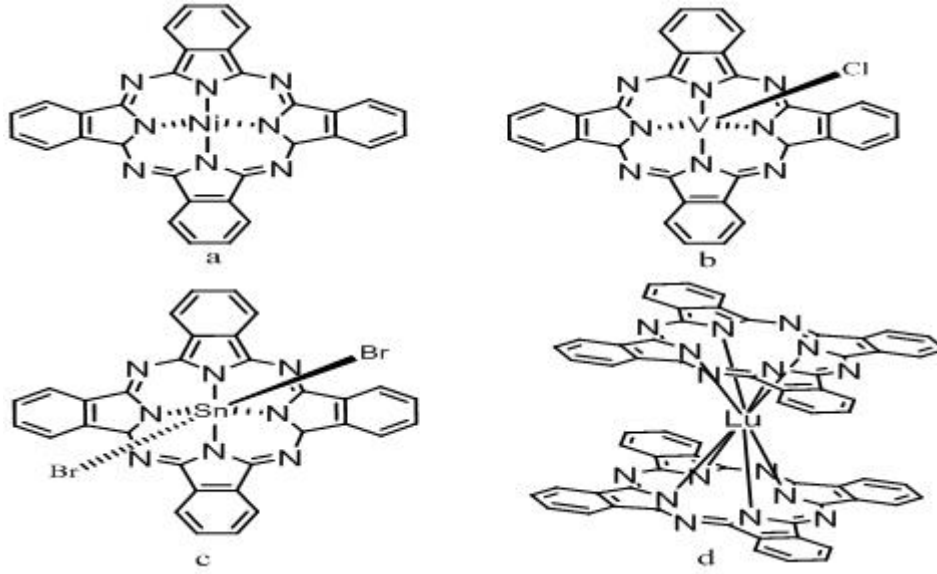
aseton, 2,3,5-triklorobenzenkarbodi amid den başlayarak yeni 4-substitue-2-(2,3,5-triklorofenil)-1,3-tiyazoller sentezlenmiş ve bunların anti bakteriyel ve mantar giderici özellikleri de ayrıca araştırılmıştır [28].

Buraya kadar anlatılanlardan da görülmektedir ki; tiazoller, sentez kimyasında çok geniş bir alan bulmasının yanında özellikle tıpta çok farklı uygulama alanlarında başarıyla kullanılmaktadır.

1.7. Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin kelimesi Yunanca terimler nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyeninler, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyeninler genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metallsiz ftalosiyeninler kısaca *Pc-2H*, metalli ftalosiyeninler ise *PcM* formülleriyle gösterilir. Ftalosiyeninler, hemoglobin, klorofil a ve B12 vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemesine rağmen, doğada mevcut değildirler. Bu mavi pigment ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamit'in, ftalimid ve asetik anhidridden sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyeninlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafından 0-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır(I) siyanürle olan reaksiyonundan elde edilmiştir.

Diesbach ve von der Weid sentezledikleri bu ftalosiyenin alkalilere, sülfürik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ftalosiyeninlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatılmıştır. Linstead ve arkadaşları ftalosiyenin ismini benimseyip birkaç metaloftalosiyenin (*PcM*) yapısını aydınlatmışlardır [29].



Şekil 5. Metal ftalosiyenin ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu karadüzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6-koordinasyonlu oktahedral, d) 8-koordinasyonlu kareantiprizma

Ftalosiyenin grubu bileşikler, ftalosiyenin metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalo-ftalosiyenleri (Ftalosiyenlerin komplekslerini) oluştururlar. Bazen metalo-Ftalosiyenlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilmektedir. Ayrıca benzen halkarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferel substituent ihtiva eden pek çok ftalosiyenin sentezlenmektedir.

1.8. Ftalosiyenlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyenler ilk sentezlendikleri yıllarda sadece boyar madde olarak kullanılmalarına rağmen, son yıllarda endüstrinin birçok kolunda ve özellikle tıbbi alanda oldukça geniş kullanım alanları bulmuştur.

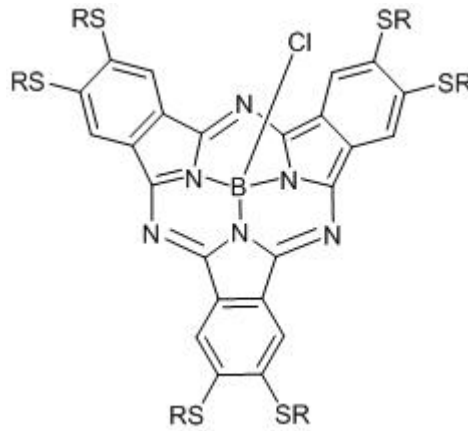
Ftalosiyenler enerji üretiminde ve fotovoltajik pil üretiminde, optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda, kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda foto dinamik araç olarak, elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal ekran olarak, fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boyalarında, doğada atık kükürdü kontrol katalizörlerinde,

kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanılmasında ve moleküler metallere ile iletken polimerlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [30-34].

1.9. Ftalosiyanın Türleri

1.9.1. Subftalosiyaninler (SubPc)

Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [35]. Subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [36]. Subftalosiyaninler tıpkı diğer ftalosiyaninler gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-lineer optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.



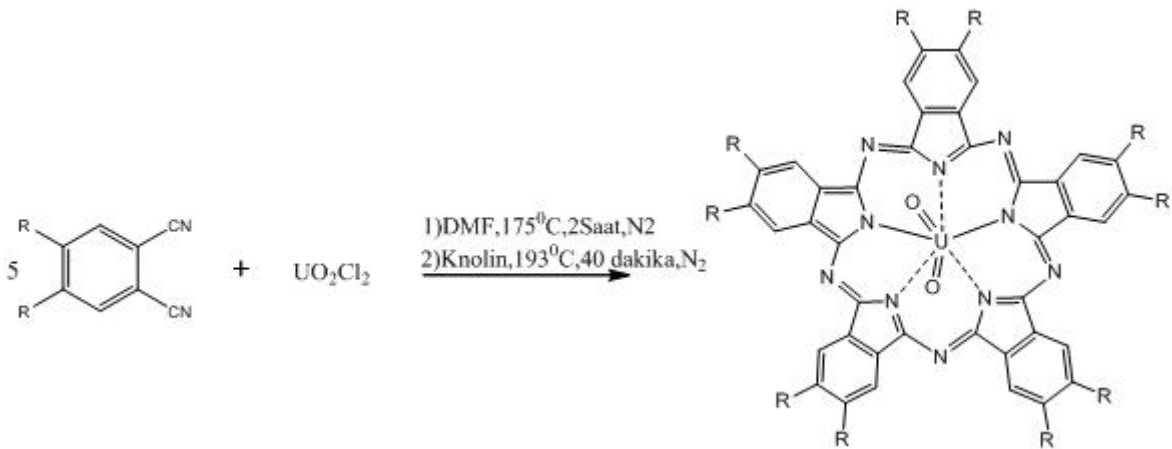
Şekil 6. Bir subftalosiyanın örneği

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir. Bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır, Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer türü de subnaftaftalosiyaninlerdir. Subnaftaftalosiyaninler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm' de Soret ve Q bandına benzer pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gerekse de subnaftaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli

maddelerdir Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup kase biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [37].

1.9.2. Süperftalosiyeninler (SüperPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumu ile sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SüperPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q-bandların analoglarıdır. Süperftalosiyeninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'ın siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür. Genellikle ürün izomerlerin karışımı halinde elde edilir.

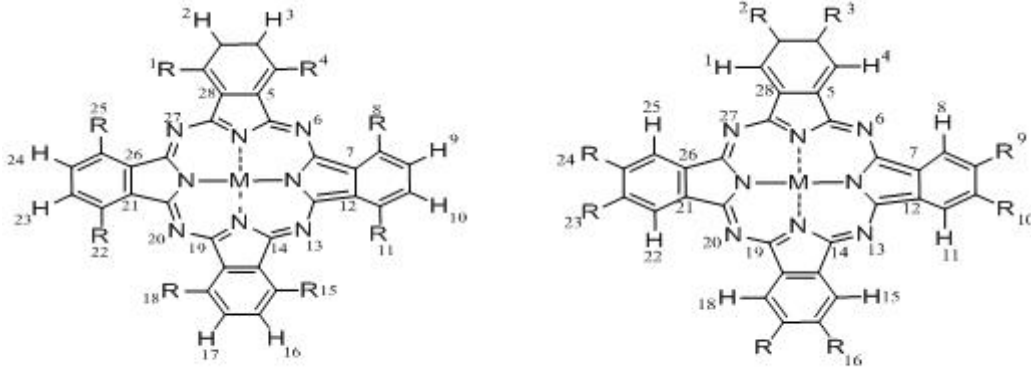


Şekil 7. Süperftalosiyenin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyenin asitlerle, metalli ftalosiyenin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoindol içeren makrosiklik yapı) dört tane imimnoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine dönüşmesine neden olur. Uranyum dioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} yada Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıya dört alt birimli metaloftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyenin, dört alt birimli Pc türevlerine dönüşme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyenin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyenin $^1\text{H-NMR}$ spektralleri diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [30,38,39].

1.9.3. Çözünabilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferik substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [40]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyaninler, 1,4- ve 2,3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 8) [41]. Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hegzasubstitue ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [42].

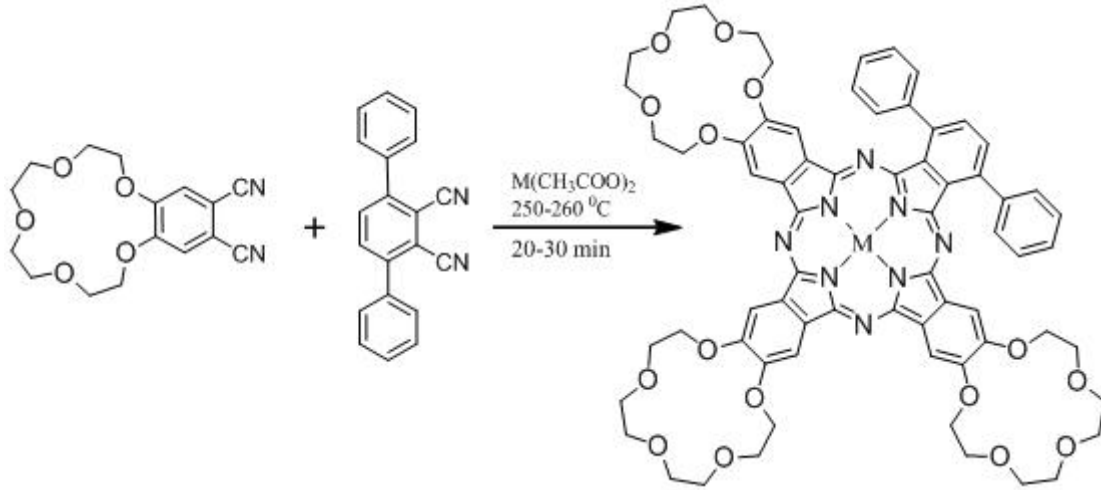


Şekil 8. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri

Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [43]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımından ayrılabilmiştir [44].

1.9.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260°C de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 9) [45].



Şekil 9. Asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [46], subftalosiyeninlerin büyümesi [47], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin' in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [48].

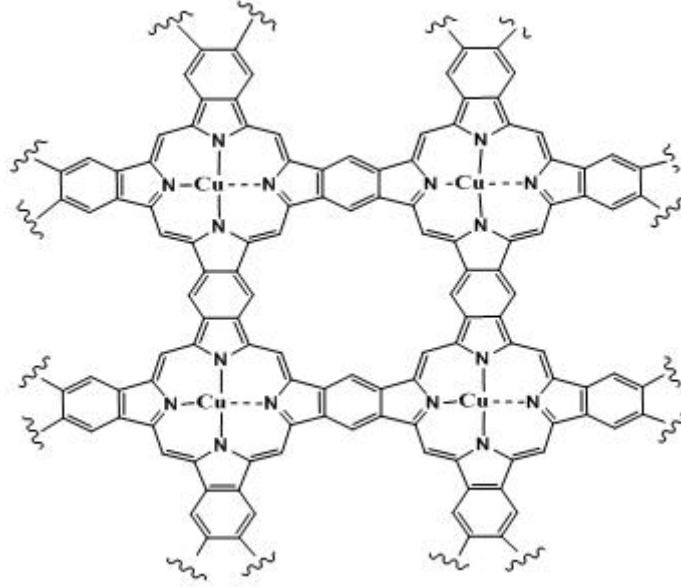
İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile birleşmesiyle altı farklı ftalosiyenin oluşur.

1.9.5. Polimer Ftalosiyeninler

Polimer tarzındaki ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyenin türlerine oranla oldukça azdır.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5,-tetrasiyano benzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleri ile diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılırlar. Böylece polimer tarzında ftalosiyeninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar oldukça iyi termal

kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden $10^7 - 10^2$ Scn" daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.



Şekil 10. Polimerik ftalosiyanin

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar.

Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formunu oluşturur [49].

1.9.6. Naftaftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir. Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda

yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyanimler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanimlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfın yapısı aydınlatılabilmektedir. . Naftaftalosiyanimler (NPc) ilave π -elektron stemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc' lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [30,50].

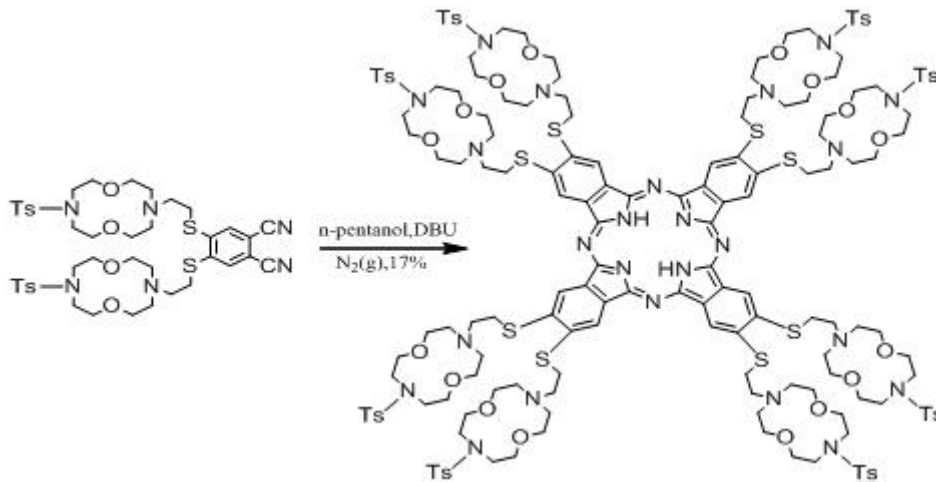
1.10. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanimlerin ve türevlerinin hazırlanmasında yapılan ilk çalışmalardan günümüze kadar çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

1.10.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Substituentless ftalosiyanimler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril'in erime noktasında gerçekleştirilir [51].

Bu sentezlerde, kinolin (bazikliğinden dolayı) ve 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [52].

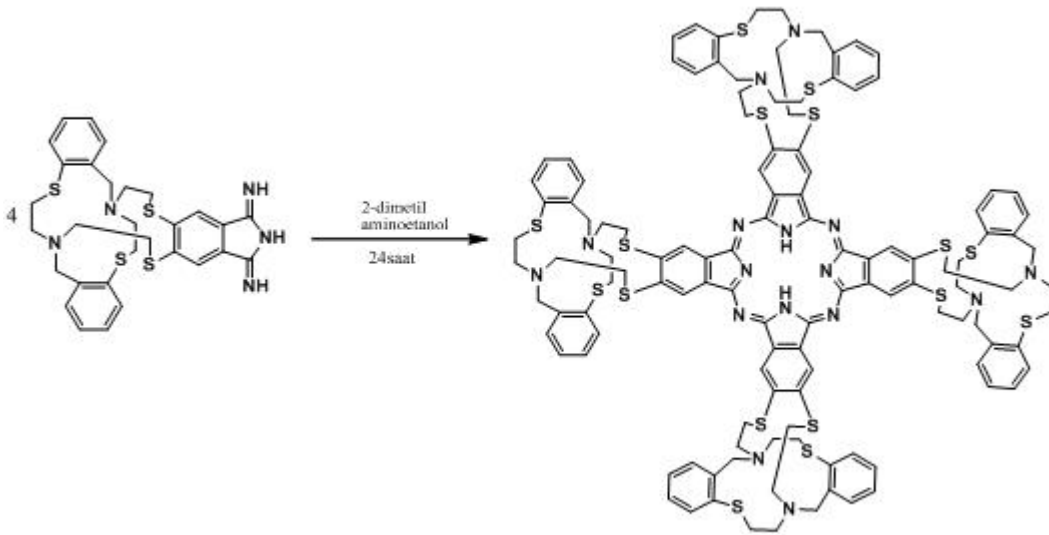


Şekil 11. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanim eldesi

Diğer bir alternatif yöntem ise alkoller ve diğer protik çözücülerle birlikte 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en kullanıldığı reaksiyonlardır. Bunlara bir örnek, Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği diazadioksa makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyanın verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi, kuru n-pentanol, beş damla DBU azot gazı atmosferinde 160°C'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyanın türevi elde edilmiştir [53]. Bu sentezle ilgili reaksiyon (Şekil 11)'de verilmiştir.

1.10.2. 1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden

Diiminoizoindol, ftalonitrilere sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak gazı geçirilerek elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktandlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir [54]. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizoindollerden ftalosiyanın elde etmek için, metal tuzlan, kinolin, dimetilaminoetanol, 1,2-etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.



Şekil 12. 1,3-Diiminoizoindol türevlerinden ftalosiyanın eldesi

Bu senteze örnek olarak İsmail Değirmencioğlu ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği ftalosiyanın verilebilir. Bu sentezde, 1,3-diiminoizoindol türevi, kuru 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) argon gazı atmosferinde kaynama sıcaklığında 24 saat

süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyanın türevi elde edilmiştir [55]. Bu sentezle ilgi reaksiyon (Şekil 12)'de verilmiştir.

1.10.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

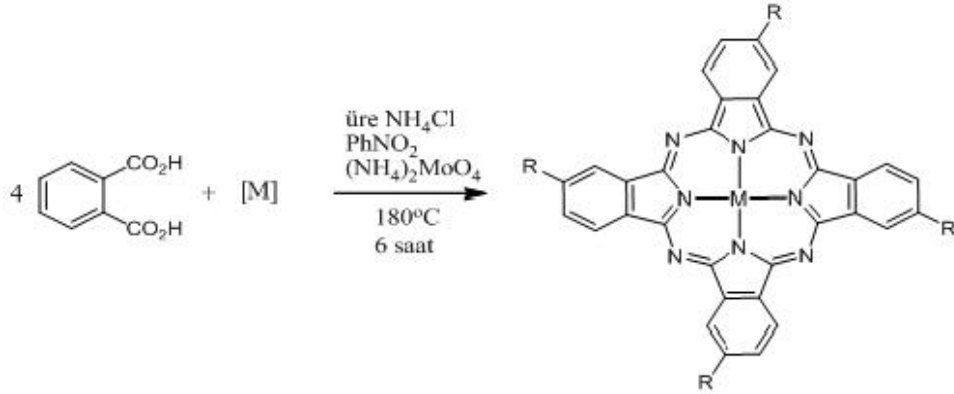
Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallere oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır [29]. Reaksiyon denklemi aşağıda (Şekil 13)'de verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), (NH₄)₂MoO₄ katalizörlüğünde PhNO₂ içerisinde 4 saat reflaks edilir. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3'lük NaOH çözeltisi ve %2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [56].



Şekil 13. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.10.4. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

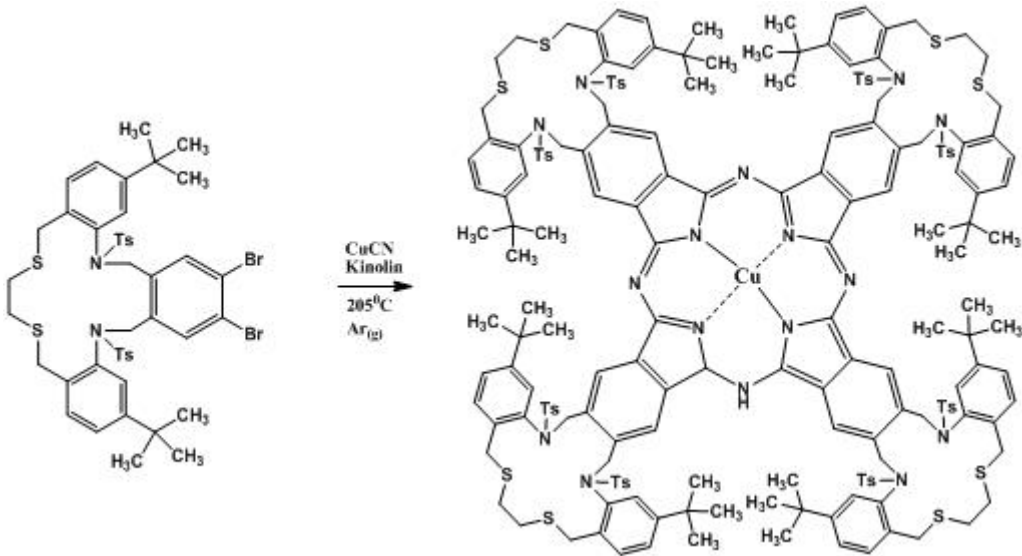
4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C'de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşmaya kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katıkısım NaCl ile doyrulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C'de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C'de amonyak çıkışı tamamlanmaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Bu yöntemle benzer şekilde diğermetalo-ftalosiyanınlar de sentezlenebilir [57,58]. Reaksiyon (Şekil 14)'de gösterilmiştir.



Şekil 14. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.10.5. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitril sentezlerken bazen doğrudan doğruya bakır(II) ftalosiyanın elde edilebilmektedir. Bu yan ürün, bazen ana ürün olarak da sentezlenebilir. Bu sentezlerde, dibromo türevi ve CuCN yanında, kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre kullanılmaktadır [59,60].



Şekil 15. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

Dibromo türevi, CuCN, kinolin ve argon gazı atmosferinde 205°C 'de 22 saat ısıtılır. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra koyu yeşil renkli ürün elde edilir. Reaksiyon denklemi (Şekil 15)'de verilmiştir [61].

1.10.6. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyanimler Üzerinden

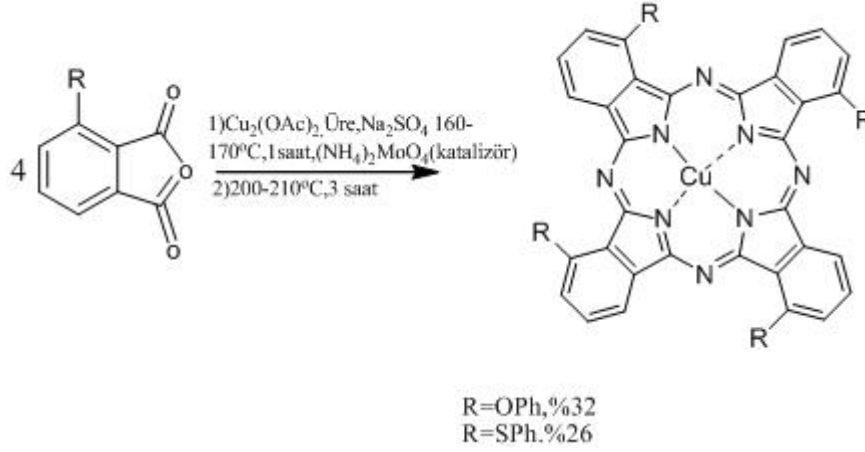
Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanimin makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metalsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF'de çözünen susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$)'e diokzouranyum (VI) süperftalosiyanimin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde $120^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [38]. Reaksiyon denklemi (Şekil 16)'da gösterilmiştir.



Şekil 16. Halka büzülmesiyle süperftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanim sentezi

1.10.7. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

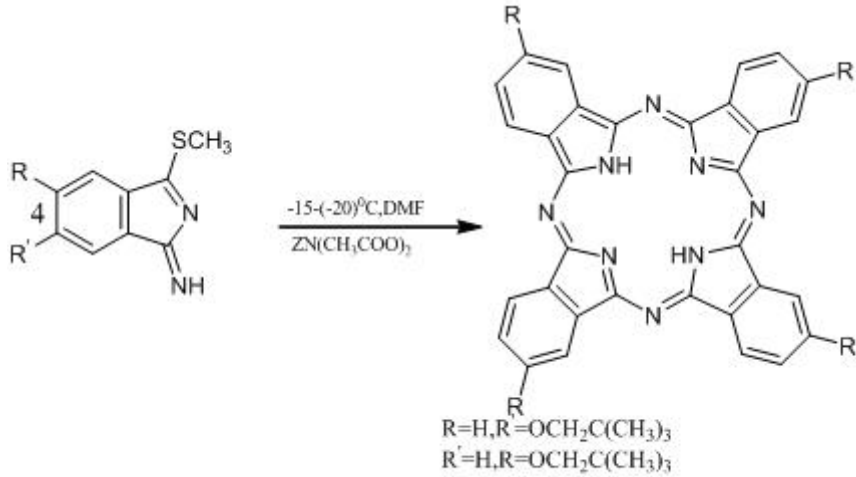
Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyanim sentezi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyanim reaksiyonlarında kullanılmasının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir. $(NH_4)_2MoO_4$ veya NH_4 'ün mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce $160-170^\circ C$ 'de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra $200-210^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. $80^\circ C$ 'de %3'lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve $NaOH$ ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Elde edilen ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [62]. Reaksiyon denklemi (Şekil17)'de verilmiştir.



Şekil 17. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.10.8. 1-İmino-3-Metiltiyo-İzoindolin Üzerinden

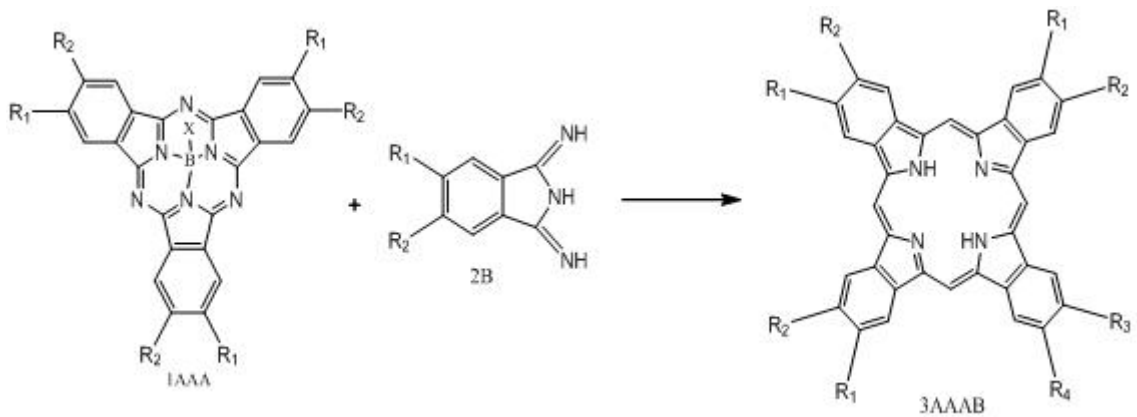
Son yıllarda ftalosiyanınların -20°C 'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-imino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizomdolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizomdolin'in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, %5-18'lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde (-15) - $(-20)^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato Zn(II) elde edilir (Şekil 18) [63].



Şekil 18. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.10.8. Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyeninler Üzerinden

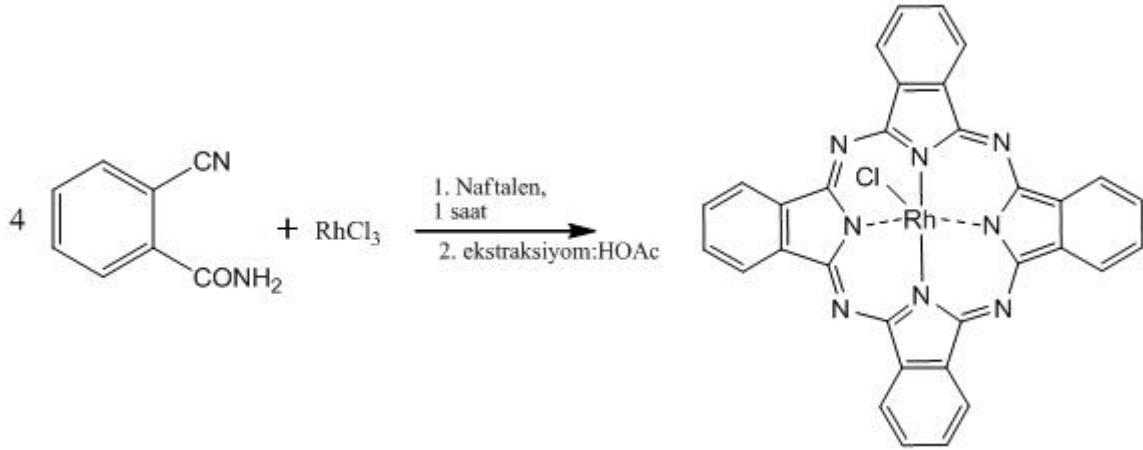
Kloroboron subftalosiyenin (AAA), izoindolindiimin (B), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80°C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı madde, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [47]. Reaksiyon denklemi (Şekil 19)'de gösterilmiştir.



Şekil 19. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin eldesi

1.10.9. 2-Siyanobenzamid Üzerinden

Bilindiği gibi ilk ftalosiyanın CuPc, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Fakat yine de substituentsiz ftalosiyanınlar sentezlenebilmiştir. Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $OsCl_3 \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $SiCl_4$ ve $RhCl_3$) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışımı 1 saat reflaks edilir. Elde edilen mavi renkli katı, glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında sıcak ekstraksiyona tabii tutulur. Asetik asit fazlası $100^\circ C$ 'de 12 saat kurutulur. İlgili reaksiyon denklemi (Şekil 20)'de gösterilmiştir [64,65].



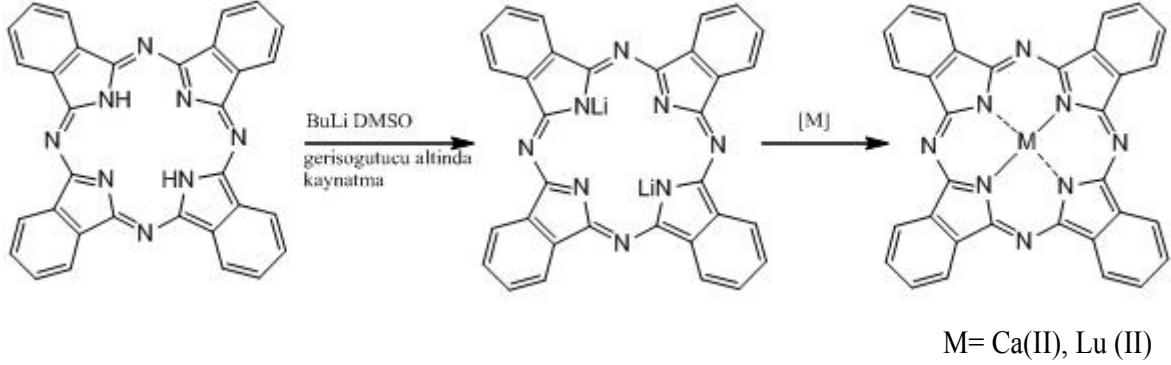
Şekil 20. Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.10.10. Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyanınlar Üzerinden

Alkali-metal ftalosiyanınlar, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde Lityum ile uygun bir ftalosiyanının reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır. Eğer sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyanın-2'yi vermek üzere reflaks edilir.

Metalsiz ftalosiyanın PcH_2 , susuz DMSO ve BuLi'un çözeltisinden oluşan karışım reflaks sıcaklığına ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanın dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki $Ca(OAc)_2$ ve $Lu(OAc)_3$ ilave edilir.

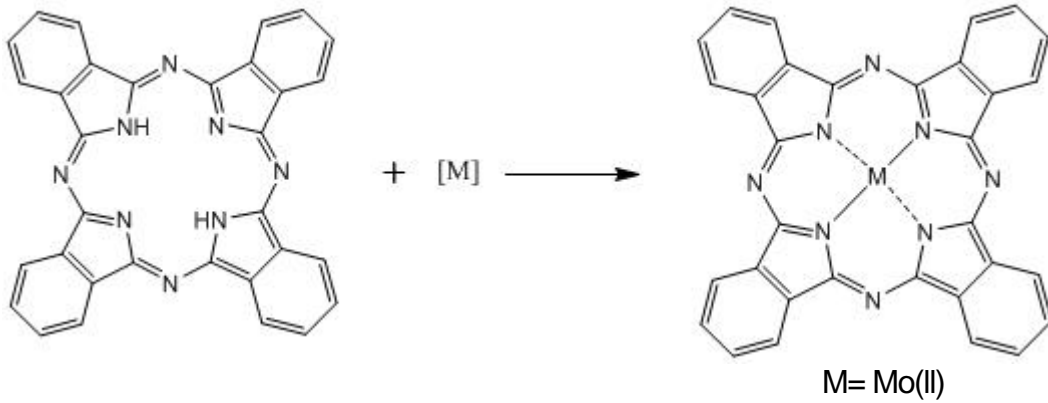
Karışım bir dakika daha kaynatılır, soğutulup su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve 150°C'de kurutulur [66].



Şekil 21. Metal/Metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

1.10.11. Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyanın Üzerinden

Metal ftalosiyanın, metalsiz ftalosiyanınin uygun bir metal tuzu ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanın ve PhCl içerisinde MoO₂ 100°C'de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi çökelek süzülür, birkaç kez sıcak PhCl ile yıkanır ve vakumda kurutulur [66].



Şekil 22. Hidrojen-Metal Değişimi ile Ftalosiyanın Eldesi

1.11. Ftalosiyanınların Kristal Yapıları

Ftalosiyanınların organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu yüzden sanayinin bir çok kolunda katı halde kullanılmaktadır. Bu özellik araştırmacıları

ftalosiyaninlerin yapısını incelemeye doğru yönlendirmiştir. Kimyasal bir bileşiğin birden fazla kristal düzende bulunmasına polimorfizm denir. Katı halde metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin en az 10 poliformik yapısı vardır. Bu yapılardan en önemlileri α , β ve χ formlarıdır. Ftalosiyaninlerin katı halde kolonlardaki moleküler istiflenmelerinden dolayı her bir formda ftalosiyanin halkası düzleminin normali ile kolon ekseninde farklı açılar bulunmaktadır. Örneğin bakır(II) ftalosiyaninin α -formunda halka düzleminin normali ile kolon eksenindeki açı 26° iken β -formunda açı yaklaşık 48° dir [67]. α -poliformunu düzenli öğütürerek χ -poliformu elde edilirken, β -poliformunun öğütülmesiyle de α -poliformu oluşur [68].

1.12. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak süstitüentsiz ftalosiyanin türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat diğer yandan bu yöntem substitüe ftalosiyaninler için kullanılan yöntemler değıldir. Bunun sebebi ise bu bileşiklerin sülfirik asitli ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmalarıdır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözümlenme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak mümkün olmamaktadır. Çözünebilen ftalosiyaninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [69].

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyaninler, derişik HCl de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözümlenmektedir.

- Alümina kolondandan uygun çözümlerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.

- Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.

- Jel permutasyon yöntemi uygulanabilir.

- Çeşitli çözümler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.

- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.

- Süblimasyon tekniğı uygulanabilir.

- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [41].

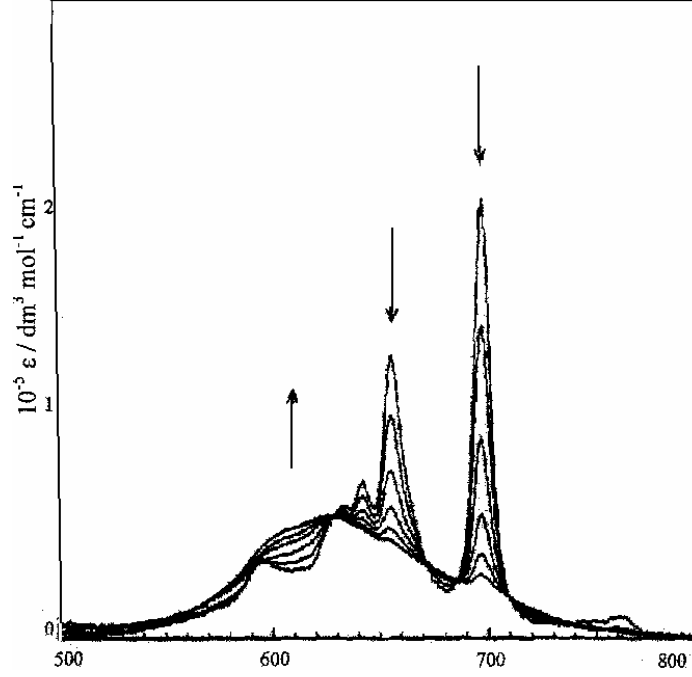
Ftalaosiyenin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyona uğrayan ftalosiyenin TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyenin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir [46].

1.13. Ftalosiyenin Agregasyon Özellikleri

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyenin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez, iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyenin metallsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyenler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarıdır [70].

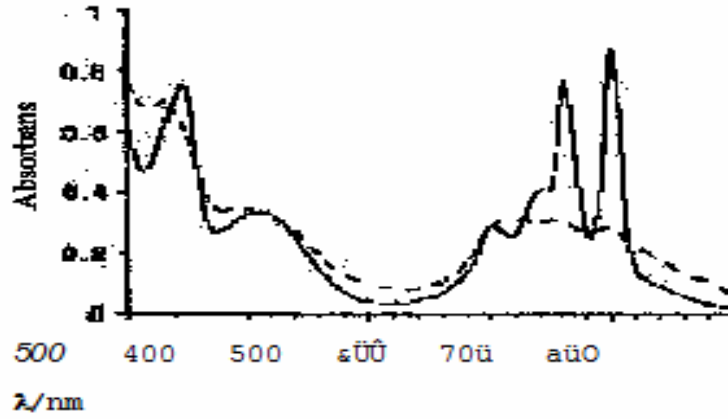
Ftalosiyenin agregasyona uğraması kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyenin 720 nm' deki piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artar. Fakat çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyenin (Pc-H2) dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyondaki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır (Şekil 23).



Şekil 23. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.

Dielektrik sabiti oldukça düşük olmasından dolayı dodekan seçilmiş ve böylece çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisi engellenmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [71].

Lever ve çalışma arkadaşları ise agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde, -180°C ye kadar soğuttuklarında bu bandların 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlemişlerdir. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 24 de gösterilen metallsiz ftalosiyanınin 25°C deki UV-vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm de yayvan bir band gözlemlemişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50°C ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 24) [72].



Şekil 24. Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (—) 50 °C de elektronik absorpsiyon spektrumu

Substituent olarak makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali tuzları ilave edildiğinde tuzdaki metal katyonunun iyon çapı makrosiklik kâviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir. Böylece dimer ya da oligomer oluşturmak suretiyle ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [52,70].

1.14. Ftalosiyanınlerin Spektroskopik Özellikler

Ftalosiyanınler, görünen ışığı absorblarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopi açısından çok ilginç özellikler gösterir. Ayrıca, bu bileşiklerin optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ile kristal özellikleri de ilginç olduğu kadar önemlidir.

1.14.1.UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanınler için UV-vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifiktir ve molar absorblama katsayısı genellikle $10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır [73]. Ftalosiyanınlerin UV-vis spektrumları 10^{-5} M'lık çözeltileri

ile alınır. Ftalosiyanın UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet verir [74].

1.14.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninler, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [75]. Ftalosiyaninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [76]. Şayet agregasyon, ilave aksiyel ligandlarla veya 1,4-pozisyonlarda uzun yan zincirlerle engellenebilirse, bu etki azaltılabilir.

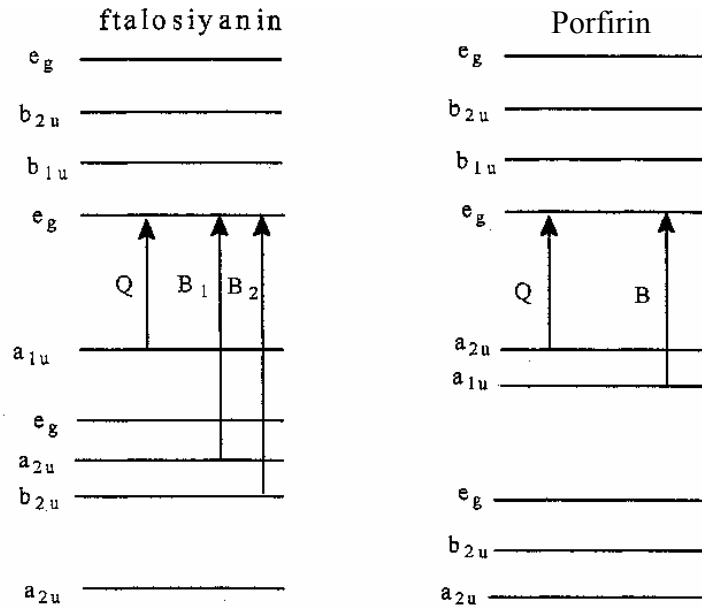
1.15. Ftalosiyaninlerin Elektronik Özellikleri

Ftalosiyaninlerin optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir ve bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumları, kristal haldeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çoğu ftalosiyaninler için çözültiden veya buhar fazı- ölçümlerinden elde edilmektedir.

Elde edilen bu spektrumlardan H_2Pc 'nin absorpsiyon spektrumu ve MCD spektrumu optik açıdan klorofil-a ile çok benzerlikler göstermektedir. Ftalosiyanin moleküllerinin optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki dolayısıyla absorpsiyon spektrumundaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [77].

Ftalosiyaninler absorpsiyon spektrumunda UV-vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere

bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin ve porfirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir. Şekil 24, Porfirin ve ftalosiyanın halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bandlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrilerin $^1A_{1g}$ veya 1E_u simetrilerinden biri olabileceğini gösterir [78].



Şekil 25. Ftalosiyanın ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

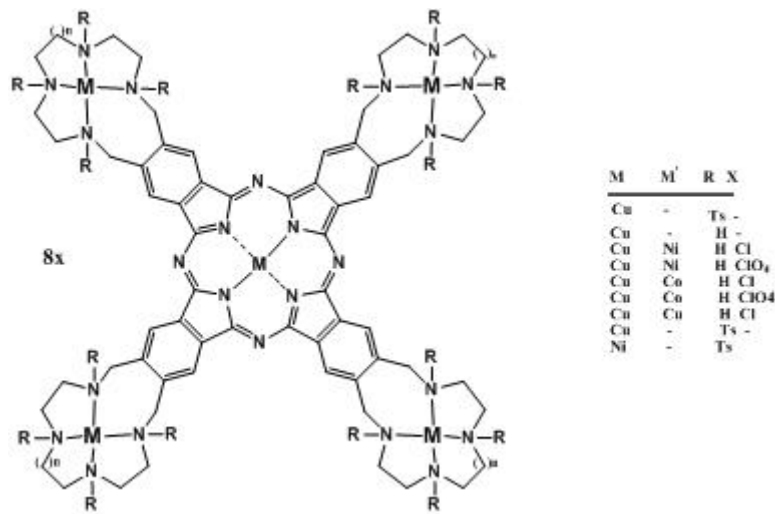
Ftalosiyanın için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [79].

Porfirinlerle ftalosiyanın arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosiyanın halkasında bağlı durumda bulunan pirol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyanın redoks foto kimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bandlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

1.16. Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyaninler ve Son Gelişmeler

Substitue grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-taç-5) substitue ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerin ilk olarak Cu-ftalosiyanin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının [80] yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Ntöle ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma da sentezlenmiştir [81]. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4'5'-dibromobenzo(15-taç-5)'in kuru DMF içinde CuCN ile reaksiyonundan 4'5'-disiyanobenzo(15-taç-5)'i ve bundan hareketle metalsiz ftalosiyanin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanin türevlerini sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 27). Yine bu yıllarda Ntöle ve arkadaşları çeşitli büyüklükte crown eter halkaları içeren ftalosiyanin türevleri sentezlemişler ve "konak" özellik gösteren bu maddelerin agregasyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 27) [80]. Takip eden yıllarda ise oktasubstitue benzo(15-taç-5) içeren Cu-ftalosiyanin yine Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [52].

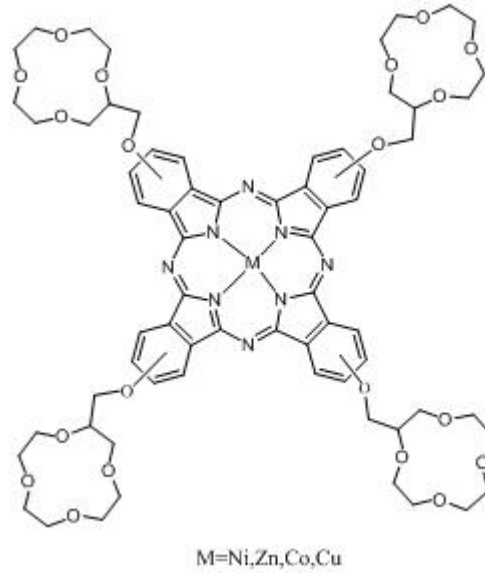
1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitue ftalosiyaninlerin sentezi başarılı ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradentat ligandların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 26) [82,83]. Ağar ve arkadaşları da 11 ve 12 üyeli diaza ve triaza makrosiklik gruplar içeren substitue bakır ftalosiyaninlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [84].



Şekil 26. Azataç halkası içeren ftalosiyaninler

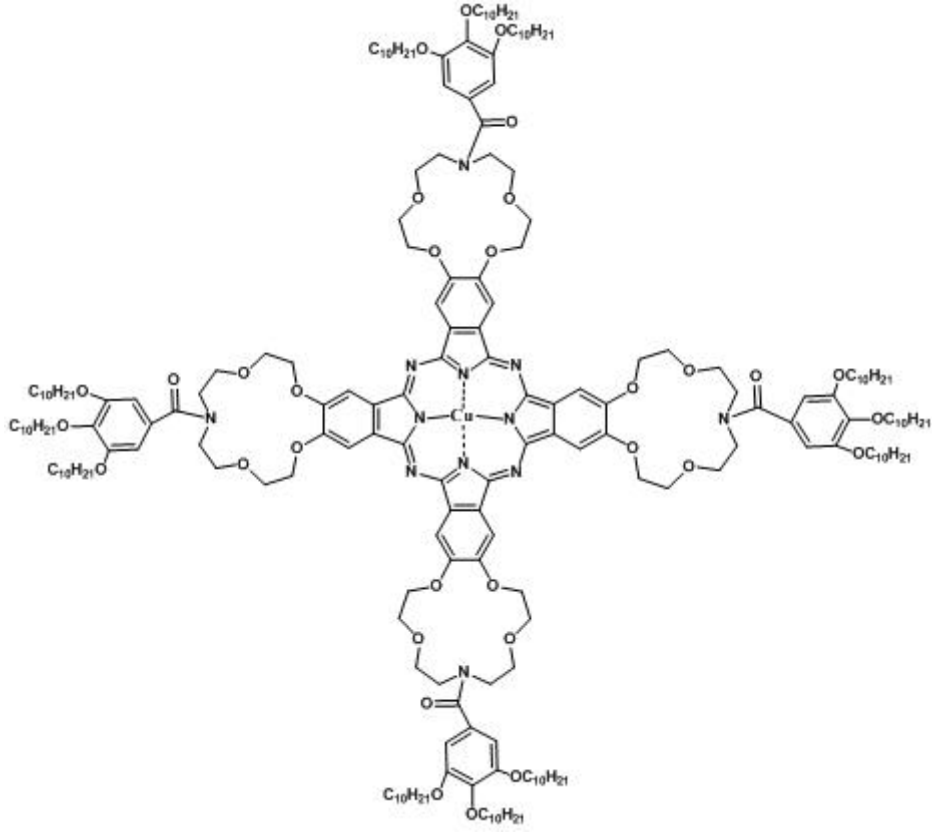
Azot-oksijen karışık donör makrosiklikleri substituent olarak içeren ftalosiyanimler de sentezlenmiştir. Doğal yapılardaki iyon kanalları oluşturma eğiliminde olan bu makrosiklik ftalosiyanimlerin elektrik özellikleri de incelenmiştir [85]. Buna benzer şekilde yine azot-oksijen karışık donör 20 üyeli makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyanimler de sentezlenmiştir [86,87].

Bu alanda yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir. Zekeriya Bıyıklıoğlu ve Halit Kantekin'in yaptığı son çalışma, mikrodalga ışığı kullanarak organik çözücülerde çözünebilen esnek krown eter halkalı metalli ve metallsiz ftalosiyanim sentezidir (Şekil 27) [88].



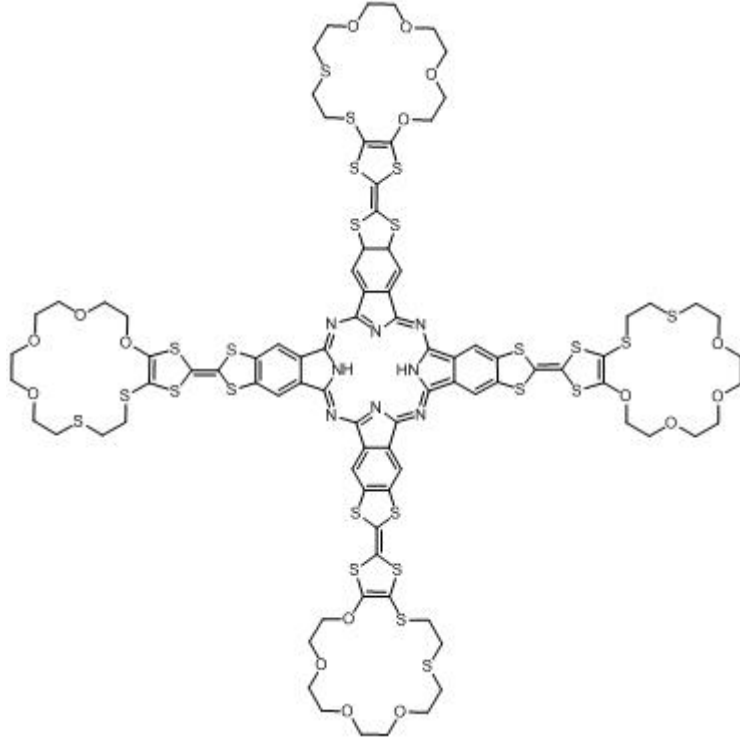
Şekil 27. Krown eter halkalı ftalosiyanim

Ayrıca T.V. Basama ve arkadaşları, periferel çevresinde monoazakrown eter halkaları taşıyan yeni bir Cu (II) ftalosiyanimin sentezini ve onun film yapısını spektral olarak incelemişlerdir (Şekil 28) [89].



Şekil 28. Çevresinde monoazataç eter halkaları taşıyan cu (II) ftalosiyanınin örneği

Bunların yanı sıra Ru Wang ve arkadaşları tetra-(krown-eter-tiafulvalen) halkalı ftalosiyanınin sentezini gerçekleştirmişler ve bu molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. (Şekil 29) [90].



Şekil 29. Tetra-(taç-eter-tiafulvalen) halkalı ftalosiyaninin örneği

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin Emler Spectrum One FT-IR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrometresi	: Varian Mercury 200 NMR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometres	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC_MS MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: Leco 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

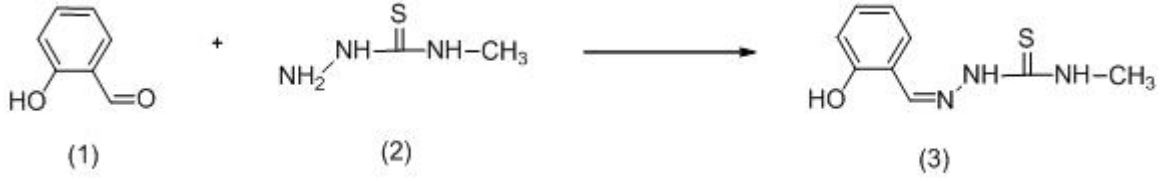
Salisil aldehit, 4-metiltiosemikarbazit, 2-kloroasetat, kuru MgSO₄, 4-nitroftalonitril, DMF(dimetil formamit), kuru K₂SO₄, 2-metil amino etanol (DMAE), etil alkol, kloroform, dietil eter, metanol, petrol eteri, fosfor penta oksit, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en(DBU), bazik Al₂O₃ (tip-1), kuru n-hegzanol, kuru Ni(CH₃COO)₂, kuru Pb(CH₃COO)₂, kuru CuCl₂, kuru MnCl₂, kuru Zn(CH₃COO)₂, kuru CoCl₂, mavi bant ve siyah bant. Kullanılan çözeltiler standart yöntemlerle saflaştırılmıştır.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 2-hidroksibenzaldehit *N*-metiltiosemikarbazon' nun (3) Sentezi

Salisilaldehit (1) (100 mmol, 12.2 g) ve 4-metil tiosemikarbazid (2) (100 mmol, 10.5 g) yağ banyosunda geri soğutucu altında 160⁰C da 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına DMF eklenerek çözüldü, daha sonra su eklenerek katı halde çöktürüldü. Çözelti süzülerek

elde edilen katı madde sırasıyla su, etil alkol, dietil eter ile yıkandı. Elde edilen katı uygun çözücüde tekrar kristallendirildi. Verim: %86 ; 17.14 g [91,92].

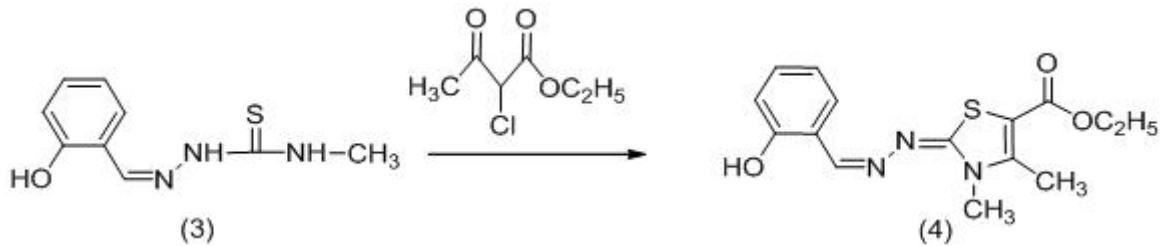


Şekil 30. 2-hidroksibenzaldehit *N*-metiltiosemikarbazon' un sentezi

2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. Etil (2*E*)-2-[(2*Z*)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro 1,3-tiazol-5-karboksilat' ın (4) Sentezi

(200 ml) kuru etilalkole (3) nolu bileşiğin (15.68 g, 75 mmol)'ü ve etil 2-kloroasetoasetat bileşiğinin (12.34 g, 75 mmol)'ü ilave edildi. Karışım kaynadıktan sonra 80 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Çözelti süzüldü elde edilen katı su, etil alkol ve dietil eter ile yıkandı. Katı uygun çözücü karışımından kristallendirildi [kloroform-petrol eteri (1:2)] verim: 0.49 g, (62.8%), e.n.: 179-180°C.



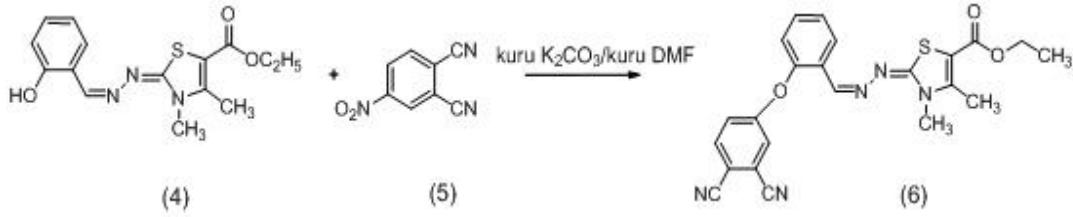
Şekil 31. Etil (2*E*)-2-[(2*Z*)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3tiazol-5-karboksilat'ın sentezi

Elementel Analiz	: C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃ S
(Hesaplanan)	: C, 56.41; H, 5.37; N, 13.16.
(Bulunan)	: C, 56.43; H, 5.38; N, 13.14.

- IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm^{-1} : 3413 (-OH), 3043 (Ar-CH), 1728 (C=O), 1605-1542 (CH=N/C=C), 1314 (C-N), 1270 (C-OH), 1098 (C-O), 1049, 619 (C-S).
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm) : 11.26 (s, 1H, OH/D₂O değişebilen), 8.44 (s, 1H, CH=N), 7.31-7.27(m, 1H/Ar-H), 7.02 (d, 1H/Ar-H), 6.98-6.93 (dd, 1H/Ar-H), 6.89-6.85 (dd, 1H/Ar-H), 4.30-4.20 (q, 2H/ OCH₂), 3.45 (s, 3H/NCH₃), 2.54 (s, 3H/CCH₃), 1.32 (t, 3H/OCCH₃).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm) : 166.37 (C₁₇=O), 161.74 (C₁₃=N), 155.76 (C₁₄=N), 151.11, 146.95, 133.94, 132.78, 130.85, 119.30, 116.46, 102.99 (C₁₅-S), 63.93 (-CH₂), 31.48-12.78 (CH₃).
- MS (ESI), (m/z): Hesaplanan : 319.10
Bulunan : 320.15 [M+1].

2.4.2. Etil (2E)-2-{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' ın (6) Sentezi

Üç boyunlu 300 ml'lik bir balona (1.63 g, 9.4 mmol) 4-nitroftalonitril, kuru (15ml) DMF ve (3.00g, 9.4mmol) 4 nolu bileşik ilave edildi, oda sıcaklığında azot gazı altında karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı 55°C'ye ayarlandı. Bu karışıma (3.84g, 27.8 mmol) toz halindeki K₂CO₃ 15'er dakikalık aralıklarla 8 kısım halinde ilave edildi. İlave işleminden sonra ortamdaki O₂ gazı uzaklaştırıldı, sistem azot gazı ile doyuruldu. Reaksiyon sistemi bu sıcaklıkta 5 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi reaksiyon ortamından alınan bir kısım karışımın TLC plağının üzerine tatbik edilmesi ile TLC kontrollü yapıldı (kloroform). TLC plağının üzerindeki ürüne karşın gelen leke başlangıç maddelerinden farklı bir R_f değerinde ve tek leke olarak görüldüğü için reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve DMF nin büyük bir kısmı düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen madde 700 ml lik bir beher içindeki buz-su karışımına (200-250 g su-buz) konularak 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım por4 cam krozedden süzüldü ve P₂O₅ yanında kurutuldu. Ham ürün etil alkolden kristallendirilerek açık sarı toz şeklinde elde edildi. Verim: 3.28 g, (78.4%), e.n:225-230°C



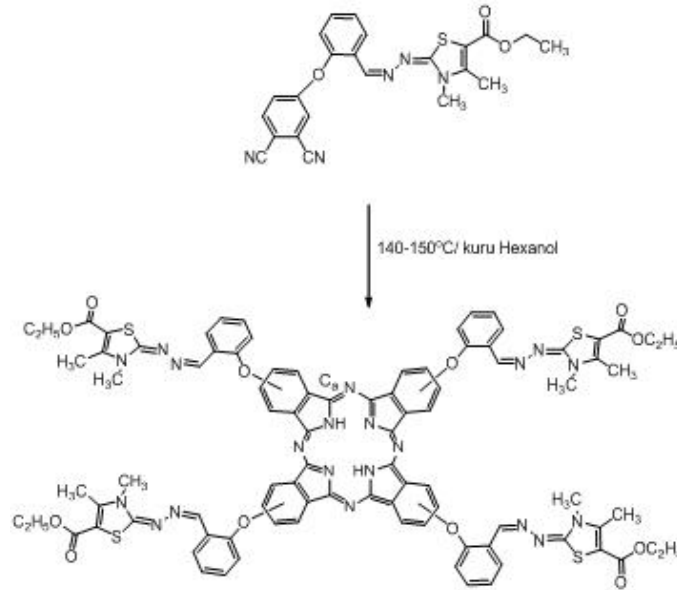
Şekil 32. Etil (2E)-2-{{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4- dimetil-2,3- dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat' in sentezi.

Elementel Analiz	: C ₂₃ H ₁₉ N ₅ O ₃ S
(Hesaplanan)	: C, 62.01; H, 4.30; N, 15.72.
(Bulunan)	: C, 62.18; H, 4.17; N, 15.43.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3032 (Ar-CH), 2228 (C≡N), 1688 (C=O), 1593-1527(CH=N/C=C), 1327 (C-N), 1085 (C-O), 1047, 619 (C-S).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ: ppm)	: 8.33 (s, 1H, CH=N), 8.17 (d, 1H/Ar-), 7.72 (d, 1H/Ar-H), 7.68-7.33 (m, 3H/Ar-H) 7.17 (d, 1H/Ar-H), 7.01 (d,1H/Ar-H), 4.35-4.29 (q, 2H/OCH ₂), 3.43 (s, 3H/NCH ₃), 2.56 (s, 3H/CCH ₃), 1.36 (t, 3H/OCCH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), (δ: ppm)	: 167.52 (C ₁₇ =O), 161.29 (C ₁₃ =N), 161.06 (C ₁₄ =N), 150.98, 148.22, 146.34, 136.19, 131.57, 128.14, 127.07, 126.51, 122.12, 121.82, 120.97, 116.55, 115.76 (C≡N), 107.83, 101.62 (C ₁₅ -S), 60.35(-CH ₂), 39.34-12.44 (-CH ₃).
MS (ESI), (m/z): Hesaplanan (%)	: 445.12
Bulunan (%)	: 446.26 [M+1] ⁺ .

2.4.3. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (Pc-2H) (7) Sentezi

Standart bir Schlenk tüpüne (0.2 g, 0.45 mmol) (6) nolu bileşik, 5 ml kuru hegzanol ve (0.069 ml, 0.45 mmol) 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ilave edildi ve azot atmosferinde sistemin havası birkaç kez boşaltılarak ortam azot gazı ile doyruldu. Sıcaklık kademeli olarak 90°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta ortama tekrar azot gazı verildi. Daha

sonra reaksiyon 145-150°C'de 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve kuruluğa kadar vakum altında buharlaştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli katı 25 ml dietileter/etanol karışımı ile yıkandı ve süzülerek vakum etüvünde P₂O₅ yanında kurutuldu. Son adımda, bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek CHCl₃/ MeOH (1:0.033) ve CHCl₃/ MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.15 g, (74.9%), e.n.: 266-285°C .



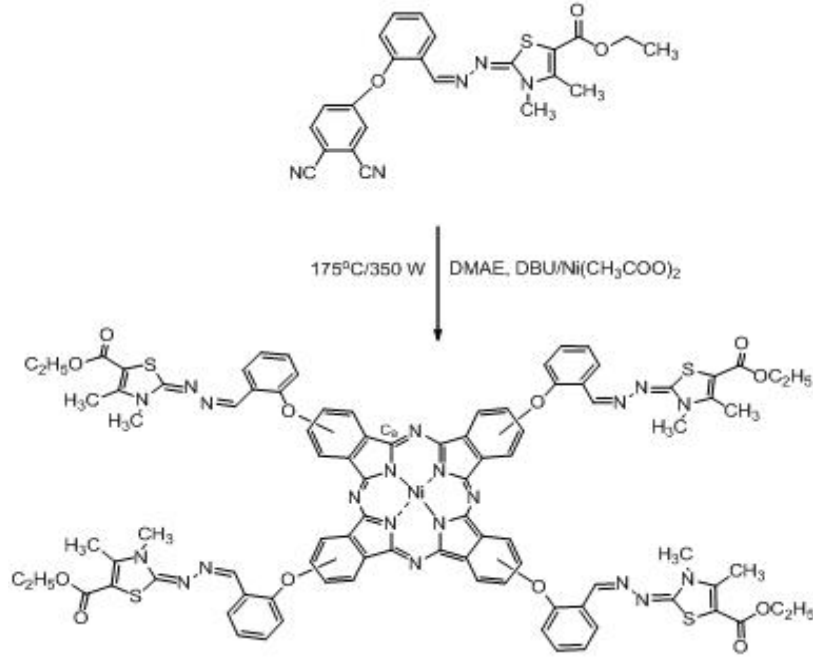
Şekil 33. Metalsiz ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₈ N ₂₀ O ₁₂ S ₄
(Hesaplanan)	: C, 61.94; H, 4.41; N, 15.70.
(Bulunan)	: C, 61.70; H, 4.63; N, 15.89.
IR (KBr tablet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3292 (-NH), 3060 (Ar-CH), 1700 (C=O), 1598-1529 (CH=N/C=C), 1321 (C-N), 1088 (C-O), 1047, 619 (C-S).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ : ppm)	: 9.17 (s, 4H, CH=N), 8.81 (d, 4H/Ar-H), 8.66 (d, 4H/Ar-H), 8.40-7.60 (m, 12H/Ar-H) 7.51 (d, 4H/Ar-H), 7.18 (d, 4H/Ar-H), 4.20-4.06 (m, 8H/OCH ₂), 3.37 (s, 12H/NCH ₃), 2.51 (s, 12H/CCH ₃), 1.39 (t, 12H/OCCH ₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm)	:	173.81 (Ca), 164.90 ($\text{C}_{17}=\text{O}$), 163.86 ($\text{C}_{13}=\text{N}$), 162.24 ($\text{C}_{14}=\text{N}$), 156.91, 156.11, 147.73, 147.01, 143.89, 131.13, 127.31, 124.68, 121.23, 118.11, 113.96, 111.81, 108.23, 104.91($\text{C}_{15}-\text{S}$), 65.20 ($-\text{CH}_2$), 34.74-13.01 ($-\text{CH}_3$).
MS (m/z): Hesaplanan (%)	:	1782.50
Bulunan (%)	:	1802.05 [$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + 2$] $^+$
UV-Vis(CHCl_3), λ_{max} (log ϵ)nm	:	248(5.23), 306(5.16), 368(5.24), 404(5.15), 615(4.78), 647(4.86), 675(5.17), 707(5.24).

2.4.4. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Ni (II) Ftalosiyanın (8) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.15 g, 0.340 mmol) (6) nolu bileşik, (0.015 g, 0.085 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (5 ml) dimetilaminoatanol (DMAE) ve (0.051 ml, 0.336 mmol) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak 175°C de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında $40-45^\circ\text{C}$ de kurutuldu. Son adımda bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:0.033) ve $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.088 g, (56.8%), $e.n > 300^\circ\text{C}$.

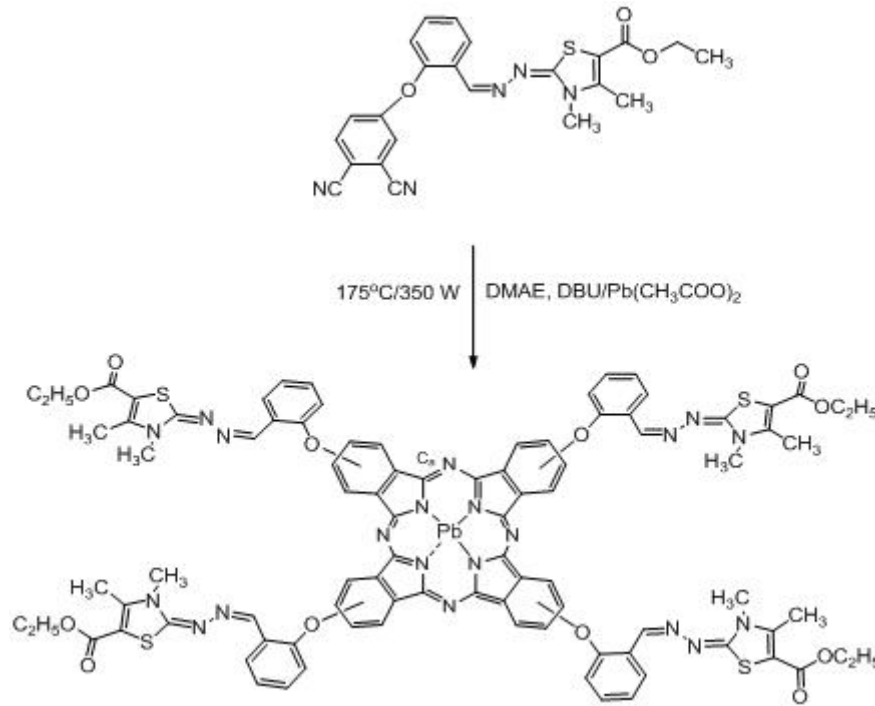


Şekil 34. Ni (II) ftalosiyenin elde edilış reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ S ₄ Ni
(Hesaplanan)	: C, 60.03; H, 4.16; N, 15.22; Ni, 3.19
(Bulunan)	: C, 60.27; H, 4.04; N, 15.56; Ni, 3.40
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3061(Ar-CH), 1692(C=O), 1595-1530 (CH=N/C=C), 1319 (CN), 1083 (C-O), 1048, 611 (C-S).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	: 9.06 (s, 4H, CH=N), 8.84-6.83 (bm, 24H/Ar-H), 6.65 (d, 4H/Ar-H), 4.16 (bs, 8H/OCH ₂), 3.49 (s, 12H/NCH ₃), 2.49 (s,12H/CCH ₃), 1.20 (bs, 12H/OCCH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	: 173.28 (C _a), 168.13 (C ₁₇ =O), 162.98 (C ₁₃ =N), 161.60 (C ₁₄ =N), 155.52, 154.42, 149.89, 148.50, 140.08, 131.52, 129.52, 127.22, 127.01, 126.79, 126.42, 126.18, 114.39, 114.29 (C ₁₅ -S), 60.26 (-CH ₂), 31.10- 13.77 (-CH ₃).
MS (m/z): Hesaplanan (%)	: 1839.42
Bulunan (%)	: 1839.72 [M] ⁺ .
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	: 259 (5.25), 305(5.17), 367(5.23), 395(5.15), 620(4.78), 680(5.21).

2.4.5. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Pb (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.10 g, 0.225 mmol) (6) nolu bileşik, (0.021 g, 0.056 mmol) $Pb(CH_3COO)_2$, 2-2,5 ml dimetilaminoatanol (DMAE) ve (0.051 ml, 0.336 mmol) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak $175^\circ C$ de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında $40-45^\circ C$ de kurutuldu. Son adımda bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek $CHCl_3/ MeOH$ (1:0.033) ve $CHCl_3/ MeOH$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.054 g, (48.3%), e.n. $> 300^\circ C$

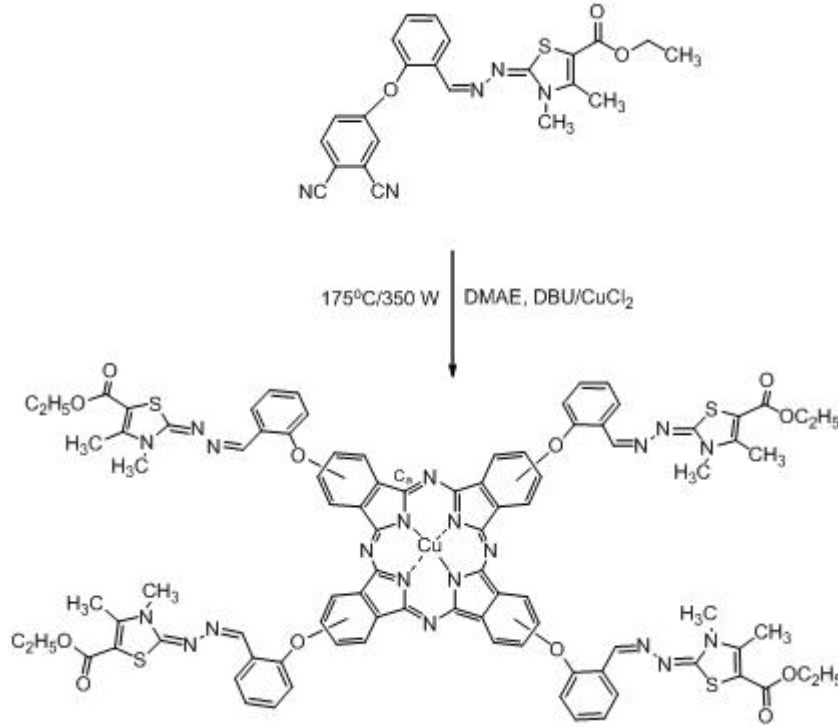


Şekil 35. Pb (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ S ₄ Pb
(Hesaplanan)	: C, 55.55; H, 3.85; N, 14.08; Pb, 10.42.
(Bulunan)	: C, 52.48; H, 4.30; N, 13.44; Pb, 10.62
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3059 (Ar-CH), 1695 (C=O), 1593-1525 (CH=N/C=C), 1319 (C-N), 1080 (C-O), 1045, 613 (C-S).
¹ H-NMR(DMSO-d ₆),(δ:ppm)	: 9.11(s, 4H, CH=N), 8.88-6.80 (bm, 24H/Ar-H), 6.66- 6.61 (d, 4H/Ar-H), 4.21 (bs, 8H/OCH ₂), 3.33 (s, 12H/NCH ₃), 2.42 (s, 12H/CCH ₃), 1.20 (bs, 12H/OCCH ₃).
MS (m/z): Hesalanan (%)	: 1989.17
Bulunan (%)	: 1989.53 [M] ⁺
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	: 254(5.24), 304(5.22), 368(5.20), 619(4.72), 687(5.27).

2.4.6. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Cu (II) Ftalosiyenin (10) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.15 g, 0.336 mmol) (6) nolu bileşik, (0.0114g, 0.085 mmol) CuCl₂, 2-2,5ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve (0.051 ml,0.336 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partiküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak 175⁰C de 350 Watt da 6 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P₂O₅ yanında 40-45⁰C de kurutuldu. Son adımda bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek CHCl₃/ MeOH (1:0.033) ve CHCl₃/ MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.13 g, (83%), en >210⁰C (bozularak erime)



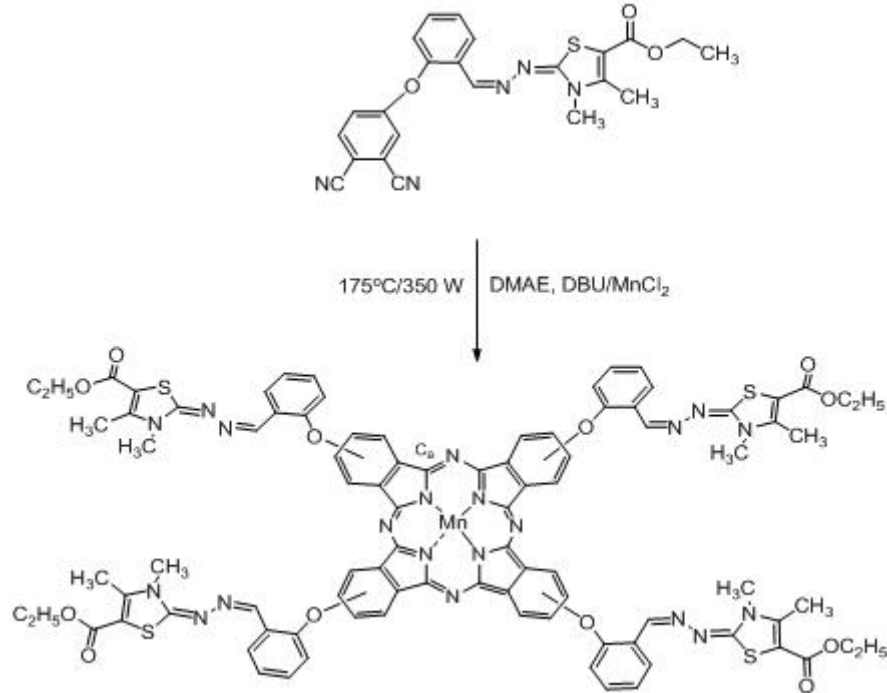
Şekil 36. Cu (II) ftalosiyenin elde edilmiş reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ S ₄ Cu
Hesaplanan (%)	: C, 59.87; H, 4.15; N, 15.18; Cu, 3.44.
Bulunan (%)	: C, 60.01; H, 4.41; N, 15.37; Cu, 3.21.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3062(Ar-CH), 1643(C=O), 1595-1525(CH=N/C=C), 1319 (C-N), 1086 (C-O), 1045, 622 (C-S).
MS (m/z): Hesaplanan (%)	: 1845.52
Bulunan (%)	: 1845.61 [M] ⁺ .
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	: 232(4.98), 251(5.19), 300(5.20), 314(5.18), 332(5.18), 354(5.19), 368(5.19), 495(5.16), 639(4.78), 691(5.24).

2.4.7. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Mn (II) Ftalosiyenin (11) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.15 g, 0.336 mmol) (6) nolu bileşik, (0.014g, 0.084 mmol) MnCl₂, 2-2.5 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve (0.051 ml,0.336 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı

üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak 175°C de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında $40\text{-}45^{\circ}\text{C}$ de kurutuldu. Son adımda bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:0.033) ve $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.14g, (90.5%), e.n. $> 300^{\circ}\text{C}$



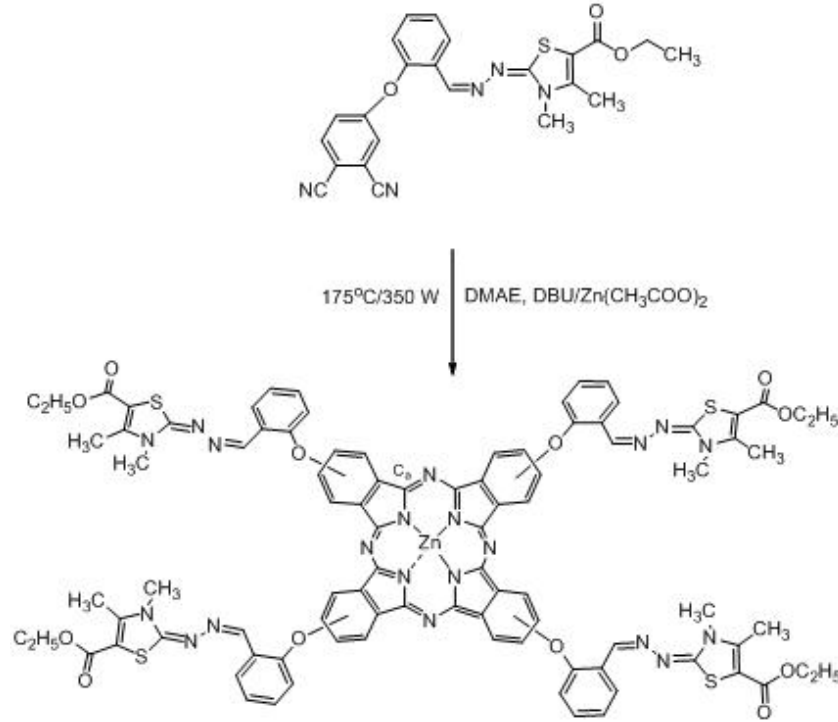
Şekil 37. Mn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

Elementel Analiz	: $\text{C}_{92}\text{H}_{76}\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Mn}$
(Hesaplanan)	: C, 60.15; H, 4.17; N, 15.25; Mn
(Bulunan)	: C, 60.11; H, 4.07; N, 15.31; Mn,
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3062 (Ar-CH), 1699 (C=O), 1595-1528 (CH=N/C=C), 1322 (C-N), 1082 (C-O), 1048, 617 (C-S).

MS (m/z): Hesaplanan (%)	:	1836.91
Bulunan (%)	:	1837.51 [M + 1] ⁺ .
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	:	265(5.27), 301(5.27), 317(5.28), 364(5.29), 393(5.25), 690(4.78), 738(5.27).

2.4.8. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Zn (II) Ftalosiyanın (12) Sentezi

500 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.15 g, 0.336 mmol) (6) nolu bileşik, (0.015g, 0.085 mmol) Zn(CH₃COO)₂, 2-2.5 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve (0.051 ml, 0.336 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak 175⁰C de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P₂O₅ yanında 40-45⁰C de kurutuldu. Son adımda bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek CHCl₃/ MeOH (1:0.033) ve CHCl₃/ MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.097 g, (62.4%), e.n. > 300⁰C



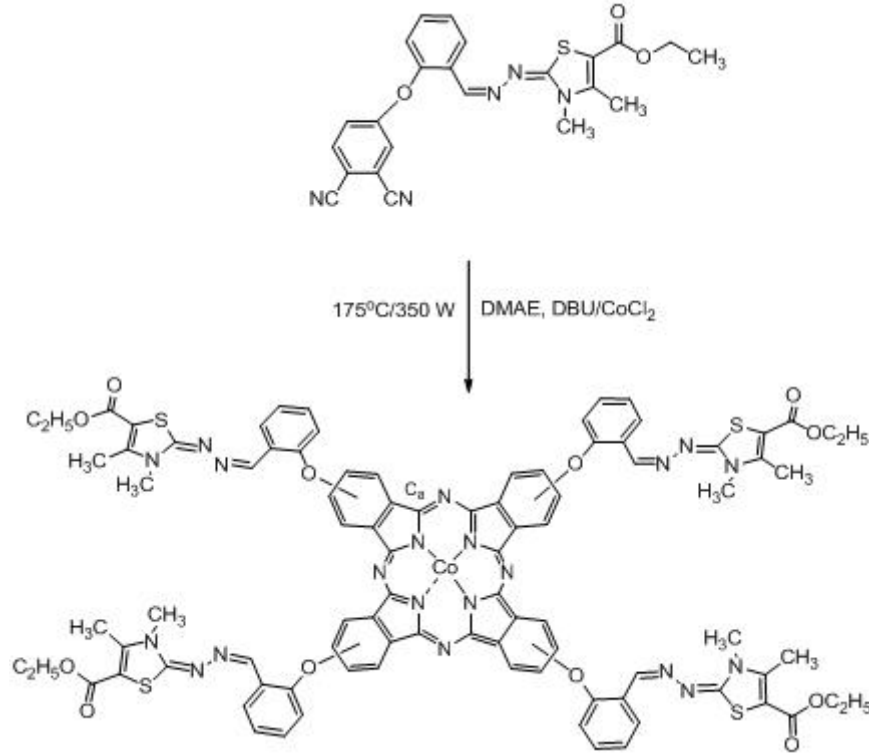
Şekil 38. Zn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ S ₄ Zn
(Hesaplanan)	: C, 59.81; H, 4.15; N, 15.16; Zn, 3.54.
(Bulunan)	: C, 59.91; H, 4.27; N, 15.24; Zn, 3.62.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3059 (Ar-CH), 1695 (C=O), 1596-1527 (CH=N/C=C), 1322 (C-N), 1086 (C-O), 1045, 614 (C-S).
¹ H-NMR(DMSO-d ₆), (δ:ppm)	: 8.78 (s, 4H, CH=N), 8.76-6.60 (bm, 28H/Ar-H), 4.20 (q, 8H/OCH ₂), 3.39 (s, 12H/NCH ₃), 2.43 (s, 12H/CCH ₃), 1.21 (t, 12H/OCCH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	: 168.95 (C _a), 168.50 (C ₁₇ =O), 168.32 (C ₁₃ =N), 162.84 (C ₁₄ =N), 161.16, 152.65, 152.07, 148.38, 146.15, 141.34, 131.69, 127.47, 127.06, 126.27, 125.35, 121.87, 110.19, 101.62(C ₁₅ -S), 60.43 (-CH ₂), 38.9-12.48 (CH ₃).
MS (m/z): Hesaplanan (%)	: 1844.42
Bulunan (%)	: 1878.18 [M + CH ₃ OH + 2] ⁺

UV-Vis(CHCl₃), $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$ nm : 223(4.95), 257(5.27), 294(5.22), 316(5.23),
357(5.25), 389(5.15), 406(5.17), 621(4.83),
690(5.26).

2.4.9. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Co (II) Ftalosiyanın (13) Sentezi

500 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.15 g, 0.336 mmol) (6) nolu bileşik, (0.011g, 0.085 mmol) CoCl₂, 3ml dimetilaminoatanol (DMAE) ve (0.06 ml, 0.4mmol) DBU konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partiküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 10 dk) sonra balona bir geri soğutucu takılarak 175⁰C de 350 Watt da 8 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla su, alkol, etil asetat ve eterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P₂O₅ yanında 40-45⁰C de kurutuldu. Son adımda bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolona madde ilave edilerek CHCl₃/ MeOH (1:0.033) ve CHCl₃/ MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tekrar desikatörde ve vakumda kurutuldu. Verim : 0.096 g, (61.9%), e.n. > 300⁰C



Şekil 39. Co (II) ftalosiyenin elde edilmiş reaksiyonu

Elementel Analiz	:	C ₉₂ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ S ₄ Co
(Hesaplanan)	:	C, 60.02; H, 4.16; N, 15.22; Co, 3.20
(Bulunan)	:	C, 59.80; H, 4.39; N, 15.45; Co, 3.52.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	:	3064(Ar-CH), 1699(C=O), 1598-1527 (CH=N/C=C), 1319(C-N), 1090 (C-O), 1041, 617 (C-S).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	:	9.04 (s, 4H, CH=N), 8.80-6.80(bm, 24H/Ar-H), 6.61 (d, 4H/Ar-H), 4.17 (bs, 8H/OCH ₂), 3.31 (s, 12H/NCH ₃), 2.47 (s, 12H/CCH ₃), 1.22 (bs, 12H/OCCH ₃).
MS (m/z): Hesaplanan (%)	:	1840.91
Bulunan (%)	:	1841.29 [M + 1] ⁺ .
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	:	227(5.06), 252(5.25), 309(5.16), 367(5.21), 610(4.78), 681(5.26).

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 9 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, UV-Vis, ¹H-NMR, kütle ve ¹³C-NMR spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen orjinal bileşiklerin ¹H NMR spektral değerleri

Bileşik	H-Aromatik	O-CH ₂	CH=N	N-CH ₃	C-CH ₃	OH	OCCH ₃
(4)	7.31-7.27 (1H), 7.02 (1H), 6.98-6.93 (1H), 6.89-6.85 (1H)	4.30-4.20 (2H)	8.44 (1H)	3.45 (3H)	2.54 (3H)	11.26 (1H)	1.32 (3H)
(6)	8.17 (1H), 7.72 (1H), 7.68-7.33 (3H), 7.17 (1H), 7.01 (1H)	4.35-4.29 (2H)	8.33 (1H)	3.43 (3H)	2.56 (3H)	-	1.36 (3H)
(7)	8.81 (4H), 8.66 (4H), 8.40- 7.60(12H), 7.51(4H), 7.18(4H)	4.20-4.06 (8H)	9.17 (4H)	3.37 (12H)	2.51 (12H)	-	1.39 (12H)
(8)	8.84-6.83 (24H), 6.65 (4H)	4.16 (8H)	9.06 (4H)	3.49 (12H)	2.49 (12H)	-	1.20 (12H)
(9)	8.88-6.80 (24H), 6.66-6.61 (4H)	4.21 (8H)	9.11 (4H)	3.33 (12H)	2.42 (12H)	-	1.20 (12H)
(12)	8.76-6.60 (28H)	4.20 (8H)	8.78 (4H)	3.39 (12H)	2.43 (12H)	-	1.21 (12H)
(13)	8.80-6.80(24H), 6.61(4H)	4.17 (8H)	9.04 (4H)	3.31 (12H)	2.47 (12H)	-	1.22 (12H)

Tablo 2. Sentezlenen orjinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\log\epsilon)$				
(7)	248(5.23)	306(5.16), 8(5.24)	404(5.15)	615(4.78), 647(4.86), 675(5.17)	707(5.24)
(8)	259(5.25)	305 (5.17), 367 (5.23), 395 (5.15)	620(4.78), 680(5.21)	–	–
(9)	254(5.24)	304 (5.22), 368(5.20)	619(4.72), 687(5.27)	–	–
(10)	232(4.98), 251(5.19)	300(5.20), 314(5.18), 332(5.18), 354(5.19), 368(5.19)	495(5.16)	639(4.78), 691(5.24)	–
(11)	265(5.27)	301(5.27), 317(5.28), 364(5.29), 393(5.25)	690(4.78)	738(5.27)	–
(12)	223(4.95), 257(5.27), 294 (5.22)	316(5.23), 357(5.25), 389(5.15)	406(5.17)	621(4.83), 690(5.26)	–
(13)	227 (5.06), 252 (5.25)	309(5.16), 367(5.21)	610(4.78), 681(5.26)	–	–

Tablo 3. Sentezlenen orjinal bileşiklerin IR spektral değerleri (KBr disk cm^{-1})

Bileşik	(-OH)	(Ar-CH)	(C=O)	(CH=N)/ (C=C)	(C-N)	(C-OH)	(C-O)	(C-S)	(C≡N)	(-NH)
(4)	3413	3043	1728	1605/ 1542	1314	1270	1098	1049, 619	–	–
(6)	–	3032	1688	1593/ 1527	1327	–	1085	1047, 619	2228	–
(7)	-	3060	1700	1598/ 1529	1321	–	1088	1047, 619	–	3292
(8)	-	3061	1692	1595/ 1530	1319	–	1083	1048, 611	–	–
(9)	–	3059	1695	1593/ 1525	1319	–	1080	1045, 613	–	–
(10)	–	3062	1643	1595/ 1525	1319	–	1086	1045, 622	–	–
(11)	–	3062	1699	1595/ 1528	1322	–	1082	1048, 617	–	–
(12)	–	3059	1695	1596/ 1527	1322	–	1086	1045, 614	–	–
(13)	–	3064	1699	1598/ 1527	1320	–	1090	1041, 617	–	–

Tablo 4. Sentezlenen orjinal bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	Verim (%)	E.n. ⁰ C	M ⁺
(4)	Açık sarı	62.8	179-180°C	320.15 ^a
(6)	Açık sarı	78.4	225-230°C	446.26 ^a
(7)	Koyu yeşil	75	>300°C	1802.05 ^b
(8)	Koyu yeşil	56.8	>300°C	1839.72 ^c
(9)	Koyu yeşil	48.3	> 300°C	1989.53 ^c
(10)	Koyu yeşil	83.6	>300°C	1845.61 ^c
(11)	Koyu yeşil	90.5	> 300°C	1837.51 ^a
(12)	Koyu yeşil	62.4	300°C	1878.18 ^d
(13)	Koyu yeşil	61.9	> 300°C	1841.29 ^a

^a[M+1]⁺; ^b[M + H₂O + 2]⁺; ^c[M]⁺; ^d[M + CH₃OH + 2]⁺

Tablo 5. Sentezlenen orjinal bileşiklerin ¹³C-NMR (CDCl₃/ DMSO-d₆) spektral değerleri

Bileşik	C _a	Ar-C	Ar-C≡N\C=N	C=O	Ar-C-S	-CH ₂	-CH ₃
(4)	-	151.11, 146.95, 133.94, 132.78, 130.85, 119.30, 116.46	-161.74, 155.76	166.37	102.99	60.93	31.48-12.78
(6)	-	150.98, 148.22, 146.34, 136.19, 131.57, 128.14, 127.07, 126.51, 122.12, 121.82, 120.97, 116.55, 107.83	115.76\161.29, 161.06	167.52	101.62	60.35	39.34-12.44
(7)	173.81	156.91, 156.11, 147.73, 147.01, 143.89, 131.13, 127.31, 124.68, 121.23, 118.11, 113.96, 111.81, 108.23	-163.86, 162.24	164.90	104.91	65.20	34.74-13.01
(8)	173.28	155.52, 154.42, 149.89, 148.50, 140.08, 131.52, 129.52, 127.22, 127.01, 126.79, 126.42, 126.18, 114.39	-162.98, 161.60	168.13	114.29	60.26	31.10-13.77
(12)	168.95	161.16, 152.65, 152.07, 148.38, 146.15, 141.34, 131.69, 127.47, 127.06, 126.27, 125.35, 121.87, 110.19	-168.32, 162.84	168.50	101.62	60.43	38.9-12.48

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Salisil aldehit (1) ve 4-metil tiosemikarbazid (2) yağ banyosunda geri soğutucu altında 160°C de 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına DMF eklenerek çözüldü, daha sonra su eklenerek katı halde çöktürüldü. Çözelti süzülerek elde edilen katı madde sırasıyla su, etil alkol, dietil eter ile yıkandı. Elde edilen katı, uygun bir çözücünden tekrar kristallendirildi. Bu işlem sonunda %86 verimle (3) nolu madde elde edildi. 2-hidroksibenzaldehit N-metiltiosemikarbazon (3) ve 2-kloroasetoasetat 80 saat kuru alkol içerisinde karıştırıldı. Elde edilen çözelti karışımı süzüldü, oluşan katı sırasıyla su, etil alkol ve dietil eter ile yıkandı. Ham ürün kloroform-petrol eteri (1:2) karışımından kristallendirildi, oluşan etil(2E)-2-[(2Z)-(2-hidroksibenziliden)hidrazono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (4) %62.8 verimle elde edildi. (3) nolu başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda yaklaşık 3200-3300 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıkan –NH gerilme titreşimleri ve 1525 ve 980 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelen C=S gerilim titreşimleri katılma reaksiyonundan sonra kaybolarak, bu gruplar yerine 1314 cm⁻¹'de C-N titreşimi ve 1049/619 cm⁻¹ bölgesinde de C-S titreşimleri ortaya çıktı. Bu yeni gözlemler sentezi düşünülen (4) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 1). (4) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda, (3) bileşiğine ait δ= 8.55-8.57 ppm ve 11.39 ppm'de görünen iki farklı –NH'a ait piklerin ortadan kaybolması, buna karşın 1,3-tiazol halkasının oluşumuyla, metal protonlarına orto pozisyonda bağlanmış esterik gruba karşı gelen δ=4.20 (-CH₂) ve 1.32 (-CH₃) pmm'de iki farklı rezonans değeri görüldü (Ek Şekil 2a) [91,92]. Bundan başka, spektrumda –OH protonlarının yerini tam belirlemek için CDCl₃ çözeltisi D₂O ile karıştırılıp tekrar spektrum alındığında δ=9.95 ppm'deki singletin kaybolması moleküldeki fenolik –OH ın yerinin tayinine yardımcı oldu (Ek Şekil 2b). Ayrıca, ¹³C-NMR spektrumunda da (Ek Şekil 3) δ=165.26 ppm'de C=O grubuna ait bir pikin, 101.66 ppm'de (C-S), 60.37 ppm'de (-CH₂) ve 37.34-12.49 ppm aralığında üç farklı metil (-CH₃) grubuna ait olan piklerin de görülmesi, sentezi düşünülen yapıyı destekledi. LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) 320.15 [M+1]⁺da moleküler iyon pikinin görülmesi ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçları arasındaki uyum (4) nolu maddenin oluşumunu desteklemektedir. Etil(2E)-2-[(2Z)-(2hidroksibenziliden)hidrozono]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (4), 4-nitroftalonitril (5) ile kuru DMF/K₂CO₃ varlığında reaksiyon gerçekleştirildi. Bu reaksiyon sonucu etil(2E)-2-[(2Z)-

[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği %78.4 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda fenolik –OH'a ait olan 3413 cm⁻¹ deki gerilme titreşiminin kaybolması, kaybolan grup yerine yapıdaki C-O ve C≡N gruplarına ait gerilim titreşimlerinin, 1085 ve 2228 cm⁻¹'de ortaya çıkması sentezi düşünülen (6) bileşiğini IR yönünde destekledi (Ek Şekil 5). (6) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 6), (4) nolu bileşikte δ=9.95 ppm'deki –OH' ait pikin kaybolması [91,92], buna karşın 4-nitroftalonitrilden gelen 3 aromatik protonun (δ = 8.17 ve 7.68-7.33 ppm) ortaya çıkması, nitril grubu içeren (6) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Ayrıca ¹³C-NMR spektrumunda da (Ek Şekil 7) 115.76 ppm'de C≡N grubuna ait karbon rezonansı yapıyı desteklemektedir. Tüm bunlara ilaveten, 446.26 [M+1]⁺ de moleküler iyon pikinin görülmesi (6) nolu bileşiğin oluşumunu doğruladı (Ek Şekil 8).

Metalsiz ftalosyanin (7) klasik yöntem olan 145-150°C de n-hegzanol/DBU reaksiyonu kullanıldı ve metalsiz ftalosyanin %74.9 verimle elde edildi. Bir Schlenk tüpü içerisinde, dinitril türevi (6), kuru hegzanol (5ml) ve diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile birlikte azot atmosferi altında 24 saat 145-150°C' de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosyanin (7) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli ham ürün bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolondan sırasıyla, önce CHCl₃/MeOH (1:0.033) ve sonra CHCl₃ / MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. IR spektrumunda, 2228 cm⁻¹'de gözlenen -C≡N grubuna ait gerilim titreşiminin metalsiz ftalosyanin (7) bileşiğinde (Ek Şekil 9) görülmemesi, buna karşın ftalosyanin çekirdeğinde 3292 cm⁻¹'de –NH gerilme titreşiminin görülmesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu ilgili bileşiğin oluştuğunu gösterdi [98]. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 10) ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (6) ¹H-NMR spektrumu arasındaki fark çok fazla olmamakla birlikte; δ=9.17 ppm'de 4H'a ait –CH=N, 8.81- 7.18 ppm aralığında 28 aromatik proton, 4.20-4.06 ppm'de 8H'a ait OCH₂, 3.37 ppm'de 12 H'a ait NCH₃, 2.51 ppm de 12H' a ait CCH₃ ve 1.39 ppm de 12 H'a ait OCCH₃ pikleri görüldü. Halka içindeki –NH protonlarına ait singlet şeklindeki pikin gözlenmemesi, büyük moleküllerin yaptığı aggregasyona bağlanabilir [93]. Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda aşağı alanda görülen ve diagnostik alan C_a karbonundan sonra (δ=173.81 ppm) elektronegativite farkından dolayı önce C=O karbonu (δ= 164.90 ppm) sonra da C=N grupları (δ= 163.86 ve 162.24 ppm) ve C-S grubu (δ= 104.91 ppm) görüldü.

Bilinen klasik =C=, ≡CH, =CH₂, ve -CH₃ grupları da beklenen bölgelerde sinyal verdi (Ek Şekil 11).

Metalsiz ftalosiyanın (7) bileşiğinin oda sıcaklığında CHCl₃ içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 12-a, 12-b) λ_{max}(logε) değerleri ; 248(5.23), 306(5.16), 368(5.24), 404(5.15), 615(4.78), 647(4.86), 675(5.17), 707(5.24) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. D_{2h} simetrisine bağlı olan monomerik metalsiz ftalosiyanyanlar yaklaşık 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesiyle karakterize edilirler [94]. (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 675(5.17) nm ve 707(5.24) nm olmak üzere iki adet şiddetli absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Bu bileşiğin, kütle spektrumunda, 1802.05 [M + H₂O + 2]⁺ de moleküler iyon pikinin görülmesi hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen elementel analiz değerleri arasındaki uyumu da göstermiş oldu (Ek Şekil 13).

Ni(II) ftalosiyanın bileşiği (8), Etil (2E) – 2 - {(2Z) - [2 - (3, 4-disiyanofenoksi) benziliden]hidrazon} -3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6), susuz Ni(CH₃COO)₂, kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli 50 ml'lik bir balona konularak 175°C de ve 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil renkli karışım üzerine metil alkol-su (1:1) ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ham ürün bazik Al₂O₃ (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek CHCl₃ / MeOH (1:0.033) ve CHCl₃ / MeOH (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %56.8 verim elde edildi. Metalsiz ftalosiyanın örneğinde olduğu gibi, başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm⁻¹ de gözlenen -C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 14) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Ni(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) ¹H-NMR spektrumunda, (Ek Şekil 15) gözlenen pikler kısaca özetlenecek olursa; δ=9.06 ppm'de 4H'a ait -CH=N, 8.84- 6.65 ppm aralığında 28 aromatik proton, 4.16 ppm'de 8H'a ait OCH₂, 3.49 ppm'de 12 H'a ait NCH₃, 2.49 ppm de 12H' a ait CCH₃ ve 1.20 ppm de 12 H'a ait OCCH₃ şeklinde görüldü. ¹³C-NMR spektrumun da, metalsiz ftalosiyane göre hemen hemen kayda değer bir değişikliğin olmamasından dolayı, burada bahsedilmemiştir (Ek Şekil 16-a,16-b).

Ni(II) (8) bileşiğinin oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 17-a, 17-b) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri; 259(5.25), 305(5.17), 367(5.23), 395(5.15), 620(4.78), 680(5.21) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Metalli ftalosyaninlerde UV-Vis spektrumunda gözlenen singlet şeklindeki birinci Q bandının şiddetini koruması ve ikinci Q bandının şiddetini kaybederek mavi bölgeye kayması, bu bileşikler için beklenen ve bilinen bir karakteristik özelliktir [95]. Ni(II) ftalosyanin bileşiğinin (8) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 18) moleküler iyon pikinin 1839.72 $[\text{M}]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde dir.

Pb(II) ftalosyanin bileşiği (9), Etil (2E)-2-{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6), susuz $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kuru dimetilaminoatanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli 50 ml'lik bir balona konularak 175°C de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil renkli karışım üzerine metil alkol-su (1:1) ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün su, alkol, etil asetat ve eterle yıkandı ve bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (1:0.033) ve $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %48.3 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Pb(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 19) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Pb(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Ek Şekil 20) gözlenen pikler Ni(II) analoguna benzer yapıda olup, yalnızca beklenen pik yerleri merkezdeki metal iyonundan dolayı aşağı ve yukarı alanlara kaymıştır; $\delta=9.21$ ppm'de 4H'a ait $-\text{CH}=\text{N}$, 8.88- 6.80 ppm aralığında 28 aromatik proton, 4.21 ppm'de 8H'a ait OCH_2 , 3.33 ppm'de 12 H'a ait NCH_3 , 2.42 ppm de 12H' a ait CCH_3 ve 1.20 ppm de 12 H'a ait OCCH_3 şeklinde görüldü.

Pb(II) (9) bileşiğinin oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda(Ek Şekil 21-a,21-b) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri; 254(5.24), 304(5.22), 368(5.20), 619(4.72), 687(5.27) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Metalli ftalosyaninlerde UV-Vis spektrumunda gözlenen singlet şeklindeki birinci Q bandının şiddetini koruması ve ikinci Q bandının şiddetini kaybederek mavi bölgeye kayması, bu bileşikler için beklenen

ve bilinen bir karakteristik özelliğdir [95]. Pb(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 22) moleküler iyon pikinin $1989.53 [M]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Cu(II) ftalosyanin bileşiği (10), Etil (2E)-2-{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği susuz $CuCl_2$, kuru dimetilaminoatanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli bir balona konularak $175^\circ C$ de 350 Watt da 6 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün su, alkol, etil asetat ve eterle yıkandı ve bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek $CHCl_3 / MeOH$ (1:0.033) ve $CHCl_3 / MeOH$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %83 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen $-C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Cu(II) ftalosyanin bileşiğinin (10) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 23) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Cu(II) iyonu paramanyetik doğası gereği, NMR inaktif olduğu için $^1H/^{13}C$ -NMR spektrumu alınamadı.

Cu(II) (10) bileşiğinin oda sıcaklığında $CHCl_3$ içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 24-a,24-b) $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ değerleri; 232(4.98), 251(5.19), 300(5.20), 314(5.18), 332(5.18), 354(5.19), 368(5.19), 495(5.16), 639(4.78), 691(5.24) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Diğer metalli ftalosyaninlerde olduğu gibi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, 691(5.24) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 639(4.78) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlemlendi. Soret bandına (B) ait pikler ve MLCT yük transfer geçişleri de beklenildiği gibi, 232(4.98), 251(5.19), 300(5.20), 314(5.18), 332(5.18), 354(5.19), 368(5.19), 495(5.16) nm aralığında görüldü. Cu(II) ftalosyanin bileşiğinin (10) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 25) moleküler iyon pikinin $1845.61 [M]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Mn(II) ftalosyanin bileşiği (11), Etil (2E)-2-{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği susuz $MnCl_2$, kuru dimetilaminoatanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli bir balona konularak $175^\circ C$ de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı.

Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün su, alkol, etil asetat ve eterle yıkandı ve bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek $CHCl_3 / MeOH$ (1:0.033) ve $CHCl_3 / MeOH$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %90.5 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen $-C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Mn(II) ftalosyanin bileşiğinin (11) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 26) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Mn(II) iyonu da, bakır gibi paramanyetik özelliğe sahip olduğu için NMR'ı alınamadı.

Mn(II) (11) bileşiğinin oda sıcaklığında $CHCl_3$ içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 27) $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ değerleri; 265(5.27), 301(5.27), 317(5.28), 364(5.29), 393(5.25), 690(4.78), 738(5.27). nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Diğer metalli ftalosyaninlerde olduğu gibi, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, 738(5.27) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 690(4.78) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlemlendi. Soret bandına (B) ait pikler ve MLCT yük transfer geçişleri de beklenildiği gibi, 265(5.27), 301(5.27), 317(5.28), 364(5.29), 393(5.25) nm aralığında görüldü. Mn(II) ftalosyanin bileşiğinin (11) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 28) moleküler iyon pikinin $1837.51 [M + 1]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde dir.

Zn(II) ftalosyanin bileşiği (12), Etil (2E)-2-[(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden]hidrazon]-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği susuz $Zn(CH_3COO)_2$, kuru dimetilaminoatanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli bir balona konularak $175^{\circ}C$ de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün su, alkol, etil asetat ve eterle yıkandı ve bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek $CHCl_3 / MeOH$ (1:0.033) ve $CHCl_3 / MeOH$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %62.4 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen $-C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (12) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 29) gözlenmemesi, konjugasyon sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir.

Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (12) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Ek Şekil 30) gözlenen pikler kısaca özetlenecek olursa; $\delta=8.78$ ppm'de 4H'a ait $-\text{CH}=\text{N}$, 8.76- 6.60 ppm aralığında 28 aromatik proton, 4.20 ppm'de 8H'a ait OCH_2 , 3.39 ppm'de 12 H'a ait NCH_3 , 2.43 ppm de 12H' a ait CCH_3 ve 1.21 ppm de 12 H'a ait OCCH_3 şeklinde görüldü. İlgili bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu da, diğer metalli ftalosyaninler ile benzer sonuçlar gösterdi (Ek Şekil 31-a,31-b).

Zn(II) (12) bileşiğinin oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 32) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri ; 223(4.95), 257(5.27), 294(5.22), 316(5.23), 357(5.25), 389(5.15), 406(5.17), 621(4.83), 690(5.26) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Metalli ftalosyaninlerde UV-Vis spektrumunda gözlenen singlet şeklindeki birinci Q bandının şiddetini koruması ve ikinci Q bandının şiddetini kaybederek mavi bölgeye kayması, bu bileşikler için beklenen ve bilinen bir karakteristik özelliktir [95]. Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (12) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 33) moleküler iyon pikinin $1878.18 [\text{M} + \text{CH}_3\text{OH} + 2]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde dir.

Co(II) ftalosyanin bileşiği (13), Etil (2E)-2-{(2Z)-[2-(3,4-disiyanofenoksi) benziliden] hidrazon}-3,4-dimetil-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-karboksilat (6) bileşiği susuz CoCl_2 , kuru dimetilaminoatanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) şilifli bir balona konularak 175°C de 350 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün su, alkol, etil asetat ve eterle yıkandı ve bazik Al_2O_3 (tip-1) yüklü kolona ilave edilerek $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (1:0.033) ve $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ (9:1) çözücü sistemleri kullanılmak suretiyle saflaştırıldı. 2. fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda %61.9 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (6), IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Co(II) ftalosyanin bileşiğinin (13) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 34) gözlenmemesi, molekülün konjugasyona uğrayarak beklenen ürünün oluştuğu görüldü. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Co(II) ftalosyanin bileşiğinin (13) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Ek Şekil 35-a,35-b) gözlenen pikler diğer metalli analoglarına benzer yapıda olup, yalnızca beklenen pik yerleri merkezdeki metal iyonundan dolayı aşağı ve yukarı alanlara kaymıştır; $\delta=9.04$ ppm'de 4H'a ait $-\text{CH}=\text{N}$, 8.80- 6.61 ppm aralığında 28 aromatik proton, 4.17 ppm'de 8H'a ait

OCH₂, 3.31 ppm'de 12 H'a ait NCH₃, 2.47 ppm de 12H' a ait CCH₃ ve 1.22 ppm de 12 H'a ait OCCH₃ şeklinde görüldü.

Co(II) (13) bileşiğinin oda sıcaklığında CHCl₃ içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 36) $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$ değerleri; 227(5.06), 252(5.25), 309(5.16), 367(5.21), 610(4.78), 681(5.26) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. UV-Vis spektrumunda 681(5.26) nm' de singlet olarak gözlenen Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisinde olduğunun kanıtıdır [96]. Ayrıca, ikinci Q bandının şiddetini kaybederek mavi bölgeye kayması, bu bileşikler için beklenen ve bilinen bir karakteristik özelliktir. Co(II) ftalosyanin bileşiğinin (13) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 37) moleküler iyon pikinin 1841.29 [M + 1]⁺ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde dir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 9 yeni bileşik sentezlendi. (6) nolu bileşik, (4) nolu bileşimin 4-nitroftalonitril ile kuru DMF'li ortamda azot atmosferinde gerçekleştirildi. (7) nolu metallsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde (6) nolu bileşiğin kuru hegzanol ve 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat 145-150°C de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edildi. Ni(II) ftalosiyanın (8), Pb(II) ftalosiyanın (9), Cu(II) ftalosiyanın (10), Mn(II) ftalosiyanın (11), Zn(II) ftalosiyanın (12) ve Co(II) ftalosiyanın (13) bileşikleri 50 ml'lik bir balon içerisinde (6) bileşiğinin sırasıyla susuz Ni(CH₃COO)₂, Pb(CH₃COO)₂, CuCl₂, MnCl₂, Zn(CH₃COO)₂ ve CoCl₂ tuzları ve kuru 2-(dimetilamino)etanol ve 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile 175°C de ve 350 Watt da 6 ila 15 dakika aralığında mikrodalga ışığa maruz bırakıldı.

Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların kullanım alanını kısıtlayan özelliklerden biri de sınırlı çözünürlüklerinin olmasıdır. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarındaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen metalli ve metallsiz ftalosiyanınların ftalosiyanın halkasına bağlı kükürt donor atomu içeren fonksiyonel substituent grupları içermeleri çözünürlüklerini artırıcı bir parametre olarak düşünülebilir [98]. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yaygın çözücülerde çözünmesi pek çok uygulama alanı için fırsat sağlayabilmektedir. Ftalosiyanınlar 600 ile 700 nm arasında maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı, havadaki toz, bakteri ve virüsler gibi kirleticilerin temizlenmelerinde katalizör rolü oynarlar. Çok önemli kullanım alanlarından biri de fotodinamik terapiye (PDT) uygulamalarıdır. Özellikle, günümüzde çok popüler bir alan konumunda olan bu yöntem insan sağlığını da çok yakından ilgilendirmesi açısından çok büyük önemlilik arz etmektedir. Bu yöntemde kullanılan ışığın dalga boyunun kırmızı bölgede olması (yaklaşık 600-800 nm), uygulandığı hastalıklı bölgedeki sağlıklı hücrelere, radyoterapi ve kemoterapiye oranla minimum oranda zarar vermesine sebep olmaktadır. Tedavi süresince sağlıklı hücrelerin daha az zarar görmesi, bu yöntemin üstünlüğünü ortaya koymaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. Kettle, S.F.A., Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Pres, New York, 1998.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Welcher, F.J., Organik Analytical Reagents, Vol. 1, Van Nostrand, New York, 1974.
5. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
6. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
7. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
8. Langa, F. ve Barra, E., Contemp. Org. Synth., (1997) 373-386.
9. Lewis, D.A. ve Summers, J.D., J. Polym. Sci., 30 (1992) 1647-1653.
10. Fini, A. ve Breccia, A., Pure Appl. Chem., 71 (1999) 4573-4579.
11. Kappe C.O. ve Stadler A., Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry.
12. Coquerel, Y. ve Rogriguez, J., Eur. J. Org. Chem., (2008) 1125-1132.
13. Batonow, G.M., Berezhetskaya, N.K., Kossy, I.A. ve and Magunov, A.N., Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
14. Whittaker, A.G., Michael, D. ve Mingos, P., J. Chem. Soc., (1995) 2073-2079.
15. Loupy, A., Hamelin, J. ve Mathe, D., Synthesis, (1998) 1213.
16. Liotta, C.L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Pres, New York, 1982.
17. Gokel, G.W. ve Korzeniowski, S.H., Macrocyclic Polyether Sytheses, Springer, Berlin, 1982.

18. Kyba, E.P., Hegelson, R.C., Madan, K., Gokel, G.W., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D.J., Host-Guest Complexation. 1. Concept And Illustration, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2564-2571.
19. Cram, D.J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
20. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
21. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T, Smith, C.J., ve Enstra, M.I., chemistry of crown ethers, tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
22. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. ve Özmen, H., Transition Metal Chemistry, 26 (2001) 619-624.
23. Hegelund, F., Wugt Larsen, R. ve Palmer, M., H., Journal of Molecular Spectroscopy, 244 (2007) 63-78.
24. Potewar, T.M., Ingale, S.A. ve Srinivasan, K.V., Tetrahedron, 63 (2007) 11066-11069.
25. Kalkhambkar, R.G., Kulkarni, G.M., Shivkumar, H. ve Nagendra Rao, R., European Journal of Medicinal Chemistry 42 (2007) 1272-1276.
26. Liu, C.L., Li, Z.M. ve Zhong, B., Synthesis and Biological Activity of Novel 2-methyl-4-trifluoromethyl-thiazole-5-carboxamide Derivatives, Journal of Fluorine Chemistry, 125 (2004) 1287-1290.
27. Das, B., Reedy, S.V. ve Ramu, R., a Rpid and High-Yielding Synthesis of Thiazoles and Aminothiazoles Using Ammonium-12-Molybdophosphate, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252 (2006) 235-237.
28. Karegoudar, P.K., Karthikeyan, M.S., Prasad, D.J., Mahalinga, M. ve Holla, B.S., Kumari, N.S., European Journal Of Medicinal Chemistry 43 (2008) 261-267.
29. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., Phtalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996.
30. Ali, H. ve van Lier, J.E., Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
31. Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C. ve Xi, F., Sythesis And Properties Of Optically Active 6.6'-Didodecyl-1, 1'-Binaphthyl-Phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units, Tetrahedron Letters, 42 (2001) 7083-7086.
32. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Kepler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulzer, H.J., In Handbook of Conducting Polymer,1, Stokheim, T.A., Dekker, M., New York, 1986.

33. Luk'yanets E.A., Phthalocyanines as Photosensitizers In The Photodynamic Therapy of Cancer, J. Porphyrines. Phthalocyanines., 3 (1999) 424-432.
34. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrines. Phthalocyanines., 4 (2000) 432-437.
35. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
36. Rauschnabeil, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
37. Claessens, C.G. and Torres, T., Synthesis, Separation and Characterization of The Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2561-2565.
38. Mark, T.J. ve Stojakovic, D.R., Large Metal ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-Iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
39. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.
40. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanine Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
41. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287-289.
42. Eberhard, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
43. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
44. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanine with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
45. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085

46. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Ceryn, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetricaly Substituted Binuclear Phthalocyanines Amd a Pentanuclear Phthalocyanine By Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
47. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanine With a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
48. Linben, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994).
49. Wöhler, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanine, 4 (2000) 491-497.
50. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphtalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
51. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymum(III) and Yttrium(III) With p-Benzoquinone, Inorg. Chim. Acta., 112 (1986) 99-101.
52. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., (1988) 401-406.
53. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., Synthesis Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing 12-Membered Diazadioxamacrocycles, Supramol. Chem., 17 (2005) 277-281.
54. MacCragh, A. ve Koski, W.S., The Phthalocyanine of Gold, J. Am.Chem. Soc., 87 (1965) 2496-2497.
55. Gök, Y., Kantekin, H. ve Değirmencioğlu, İ., Synthesis and Characterization of New Metal-free and Metallophthalocyanines Substituted with Tetrathiadiazamacrobicyclic Moieties, Supramolecular Chemistry, 15, 5 (2003) 335-343.
56. Negrinovski, V.M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis And Some Properties of Tetra and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 61 (1991) 419-428.
57. Weber, J.H. and Busch, D.H., Complexes Derived From Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4^I, 4^{II}, 4^{III}-Tetrasulfophthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.

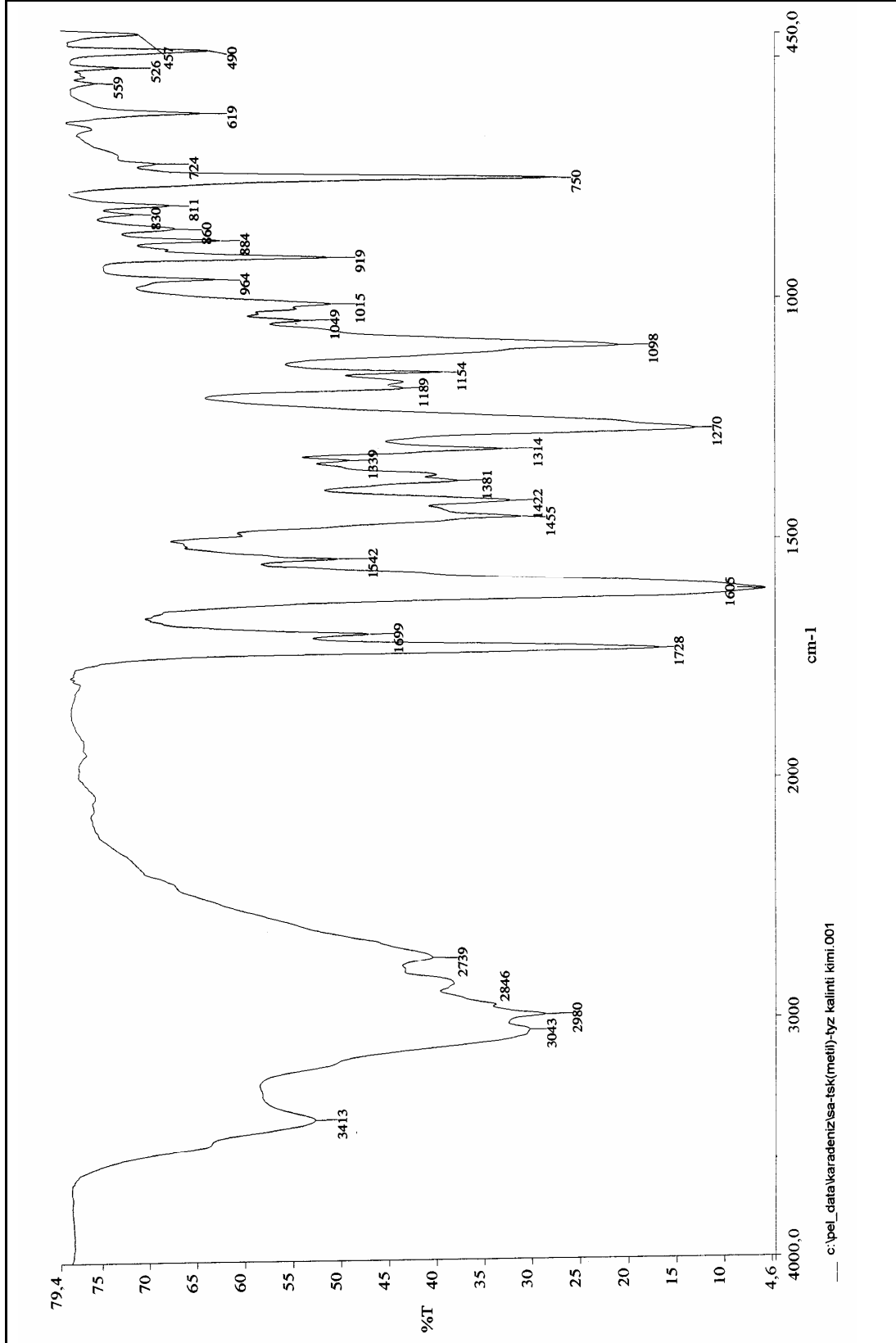
58. Rollman, L.D. ve Iwamoto, R.T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper and Metal-Free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
59. Solov'ea, L.I. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 50 (1980) 907-915.
60. Sarıgül S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato)Copper(II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, Chem. Ber., 122 (1989) 291-292.
61. Bilgin, A., Ertem, B., Dinçer, F. and Gök, Y., Novel Highly Organosoluble Metal-Free and Metallophthalocyanines: Synthesis Characterization, Eur. J. Inorg. Chem., 12 (2007) 1703-1712.
62. Derkacheva, V.M. and Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-And(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1878.
63. Young, J.G. ve Onyebuagu, W., Synthesis Characterization of di-disubstituted phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
64. Nyokon, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994) 1359-1366.
65. Ferral, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. and James, B.R., Phthalocyanines Complexes of Ruthenium (II), Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) L144-L146.
66. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, (1993).
67. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Vol.1, Properties, CRS Pres, Boca Raton, FL, 1983.
68. Ebert, A.A., Gottlieb, Jr. ve Gottlieb, H.B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
69. Baret, B.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Am. Soc., (1936) 1719-1736.
70. Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nottle, R.M.J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.

71. Schuttle, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
72. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nottle, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Lonoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
73. Stilmann, M.J. and Thomson, A.J., Assignment of The Charge-Transfer Band in Some Metal Phthalocyanines. Evidence For S=1 State Of iron (II) Phthalocyanine in Solution, J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 70 (1974) 790-804.
74. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituted Effects on The Electronic and Fluoresence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637
75. Maskasky, J.E., Money, J.R. ve Kenney, M.E., Iron (II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents For Amines; J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
76. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., Mc Arthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkylphthalocyanine and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
77. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., Phtalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinhein, (1989) 133-289.
78. Gouterman, M., in The Porphyrines, Vol.III, Part A, Academic Pres, 24-46, New York, 1978.
79. Toupance, T., Ahsen, V. and Simon, J., Ionoelectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(Ethylene-Oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
80. Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanines With Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Cem. Comm., (1986) 932-933.
81. Hendriks, R., Sielcken, E.D., Drenth, W. and Nottle, R.J.M., Polytopic Ligand System; Synthesis and Complexation Properties of a Crown Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1464.
82. Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and Its Water Soluble Pentanuclear Complexes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 3367-3371.

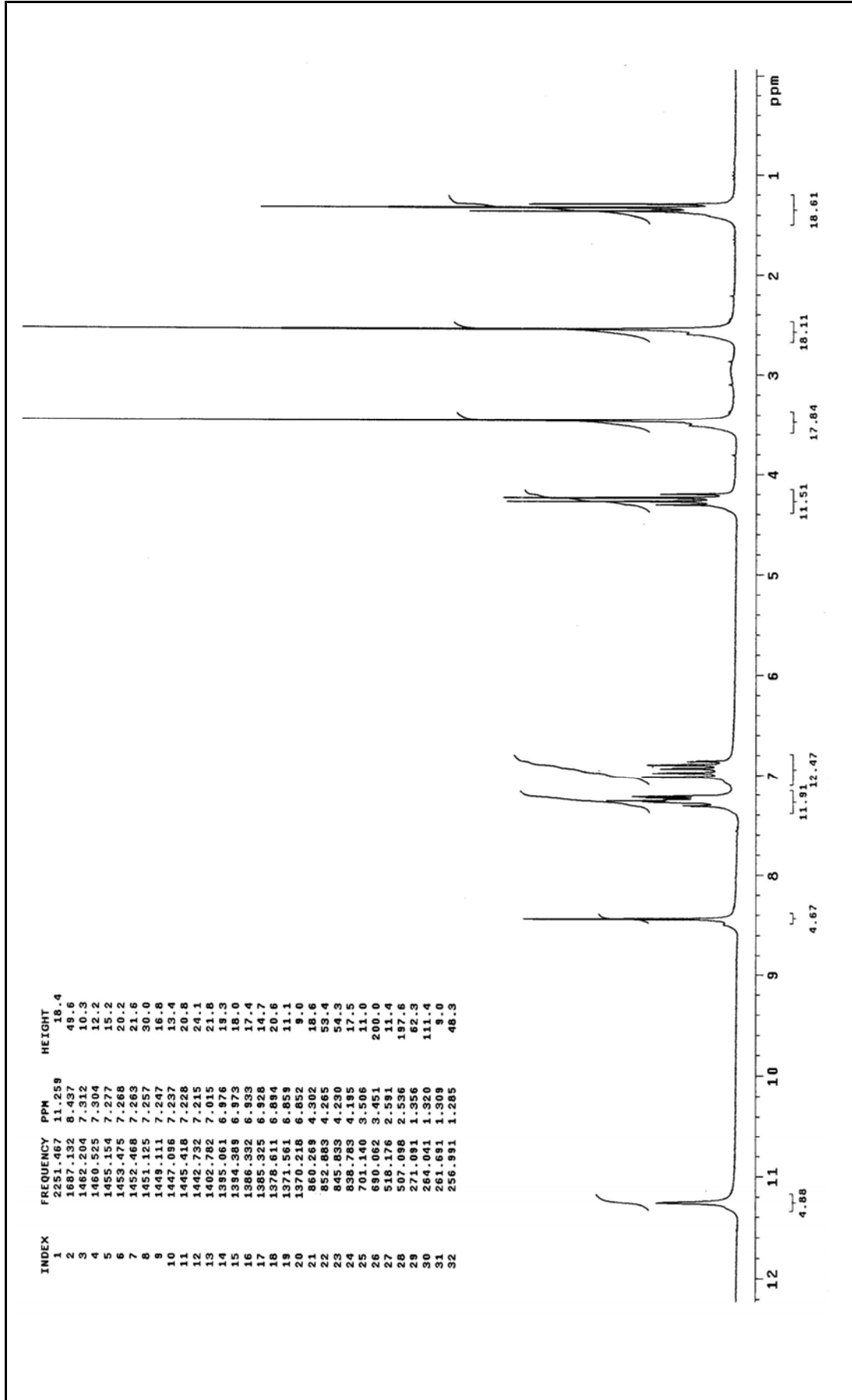
83. Koçak, M., Gürek, A. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four-14-Membered Tetraaza Macrocycles, Chem. Ber., 127 (1994) 355-358.
84. Açar, E., Şaşmaz, S., Batmaz, B. and Özdemir, M., Synthesis and Characterization of Copper (II) Phthalocyanines Substituted with Four Aza Macrocyclic Groups, Synth and React. Inorg. Met. Org. Chem., 25 7 (1995) 1165-1175.
85. Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization and Electric Properties of Phthalocyanines Substituted With 17-Membered Trioxadiazole Macrocycles, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1992) 2485-2489.
86. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of New Copper (II) Phthalocyanines Containing Four 20 Member Tetraaza-Dioxo Macrocyclic Moieties, J. Coord. Chem., 36 (1995) 175-181.
87. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Peripheral Fused to 20-Membered Tetraaza-Dioxo Macrocycles, Polyhedron, 16 (1997) 113-117.
88. Bıyıklıoğlu, Z. and Kantekin, H., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel, Organosoluble Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted with Flexible Crown Ether Moieties, Dyes And Pigments, 80 (2009) 17-21.
89. Basova, T.V., Jushina, I. V., Gürek, A.G., Atilla, V. and Ahsen, V., The Synthesis and Characterization of Cu (II) Phthalocyanines Bearing Peripheral Monoazacrown Ethers and a Spectral Investigation of its Film Forming Character, Dyes And Pigments, 80 (2009) 67-72.
90. Wang, R., Liu, W., Chen, Y., Zuo, J.L. ve You, X.Z., The Synthesis and Electrochemical Properties of new Tetra-(Crown-Etherthiafulvalene)-Annulated Phthalocyanine Derivative, Dyes and Pigments, 81 (2009) 40-44.
91. Lobana, T.S., Casas, J.S. ve Eiras, A.C., Garcı'a-Tasende, M.S. A., Sordo, S.J., Inorg. Chim. Acta, 347 (2003) 23-32.
92. Er, M., Ünver, Y., Sancak, K. ve Düğdü, E., Synthesis and characterizations of some new tetra-thiosemicarbazones and their cyclization reactions; tetra-4-methyl-5-etoxy-carbonyl-2,3-dihydro-1,3-thiazole and tetra-2-acetylamino-4-acetyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazole derivatives, Arkivoc, (2008) 99-120.
93. Hang, L., Chuan, C., Min, A., Gang, A.J. ve Jiangag, J., Synthesis of Optically Active 1,1'-Binaphthyl-Phthalocyanines Linked via a Crown Ether Unit, Tetrahedron Lett., 11 (2000) 4915-4922.

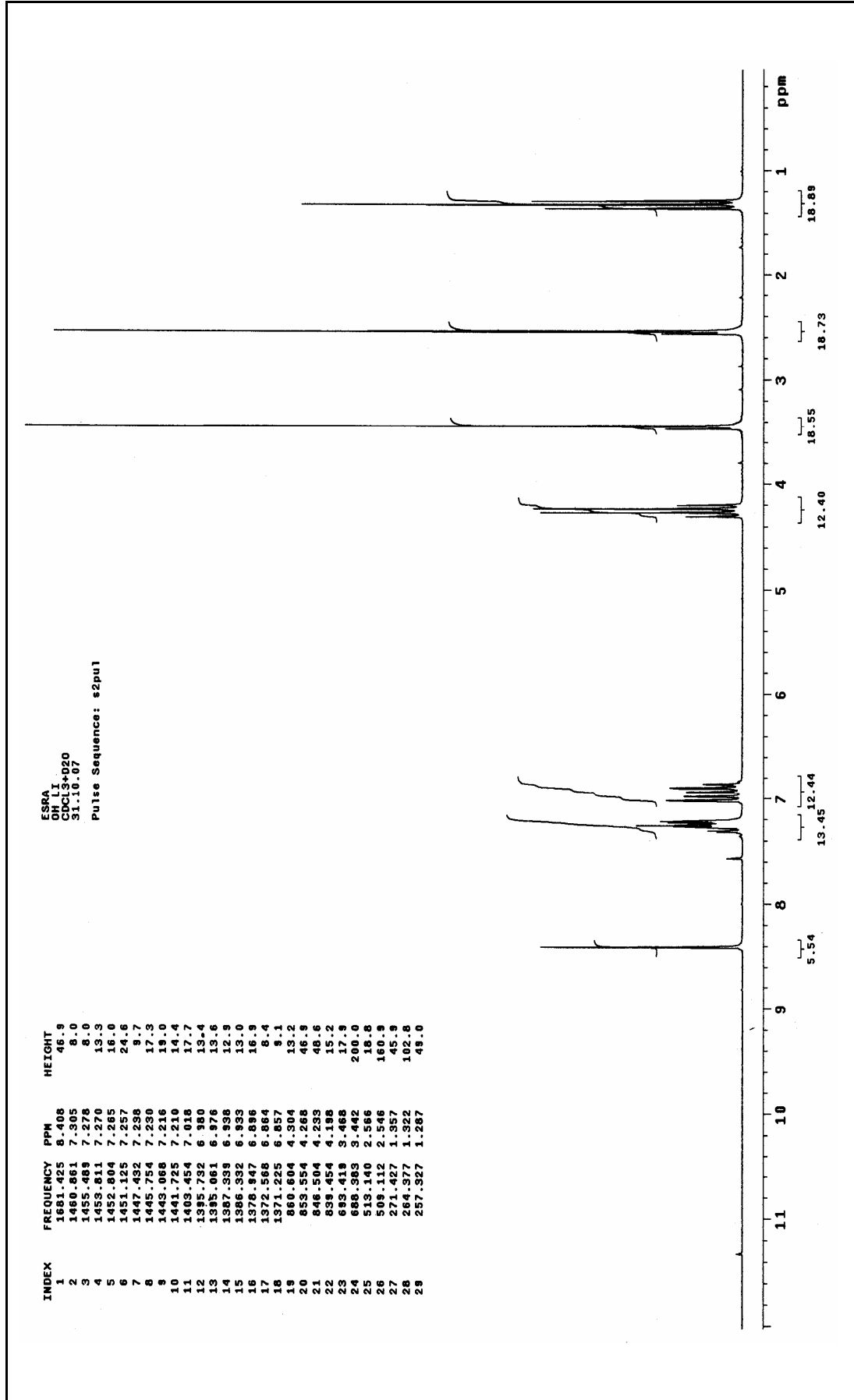
94. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., New Long-Chain-Substituted Polymeric Metal-Free and Metallophthalocyanines by Microwave İrradiation: Synthesis and Characterization, Polyhedron, 27 (2008) 1650–1654.
95. Bilgin, A., Ertem, B. and Gök, Y., The Synthesis and Characterization of New Metal-Free Phthalocyanine Substituted with Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Letters, 44 (2003) 3829-3833.
96. Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 2436-2440.

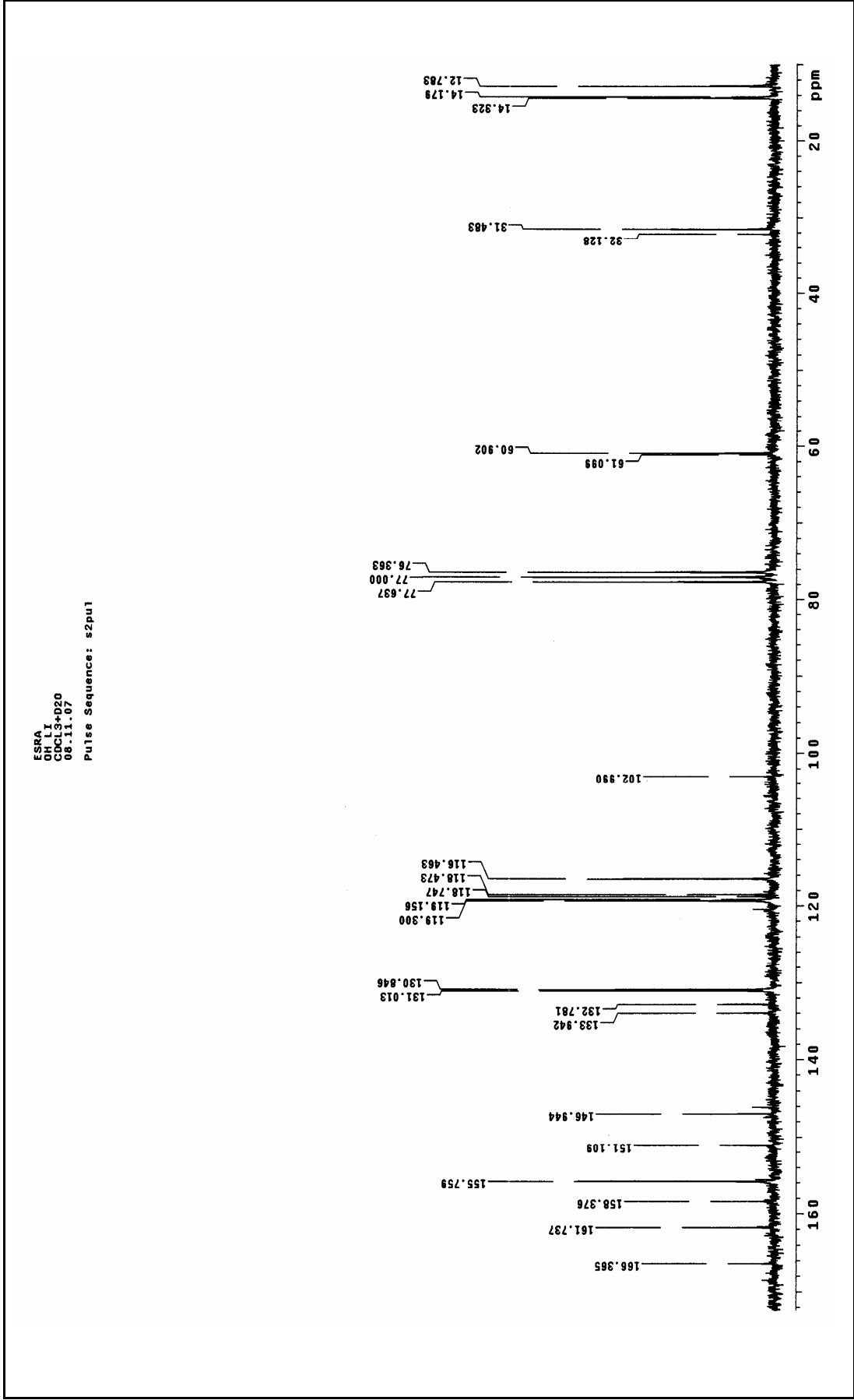
7. EKLER



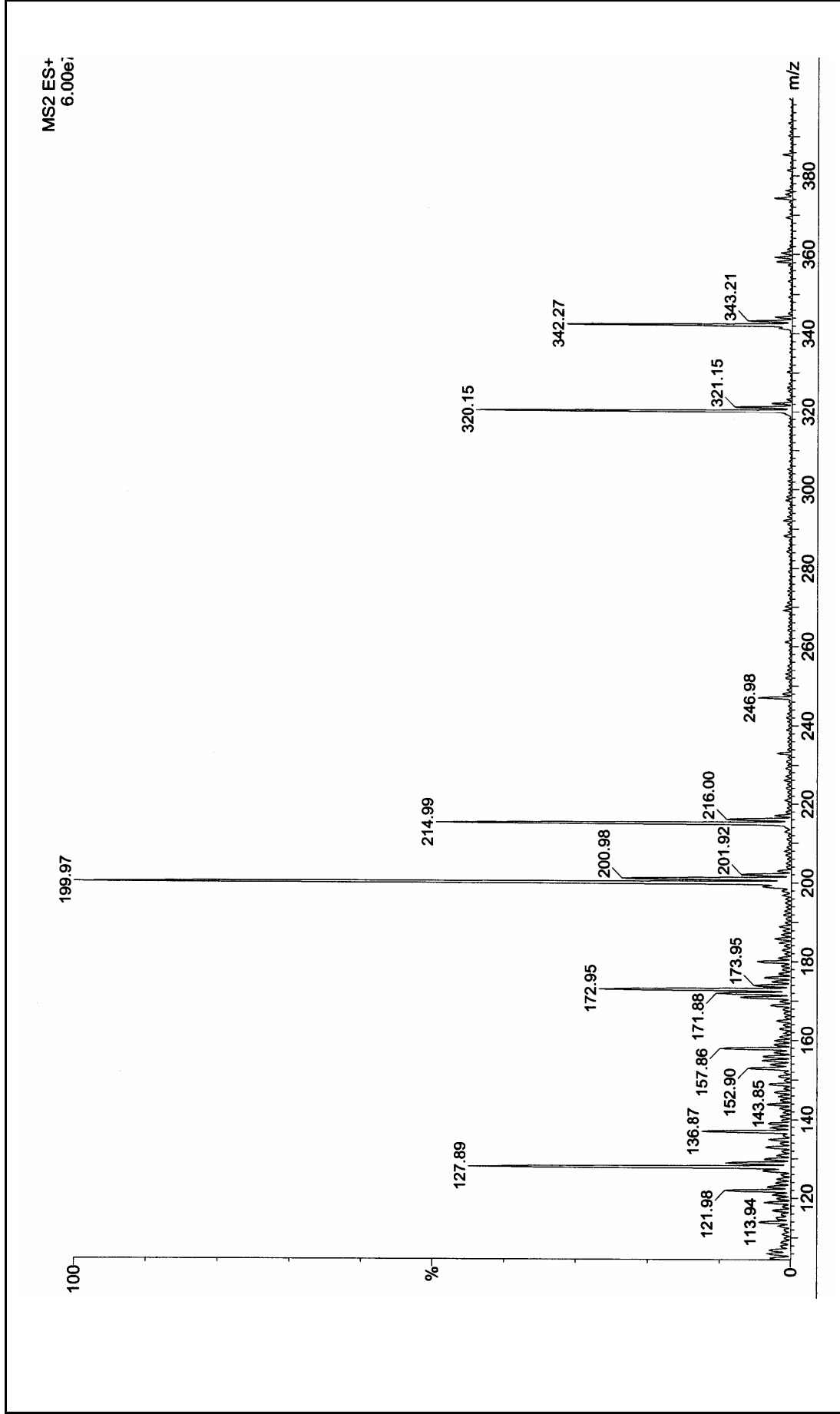
Ek Şekil 1. (4) Bileşğinin IR spektrumu

Ek Şekil 2-a. (4) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

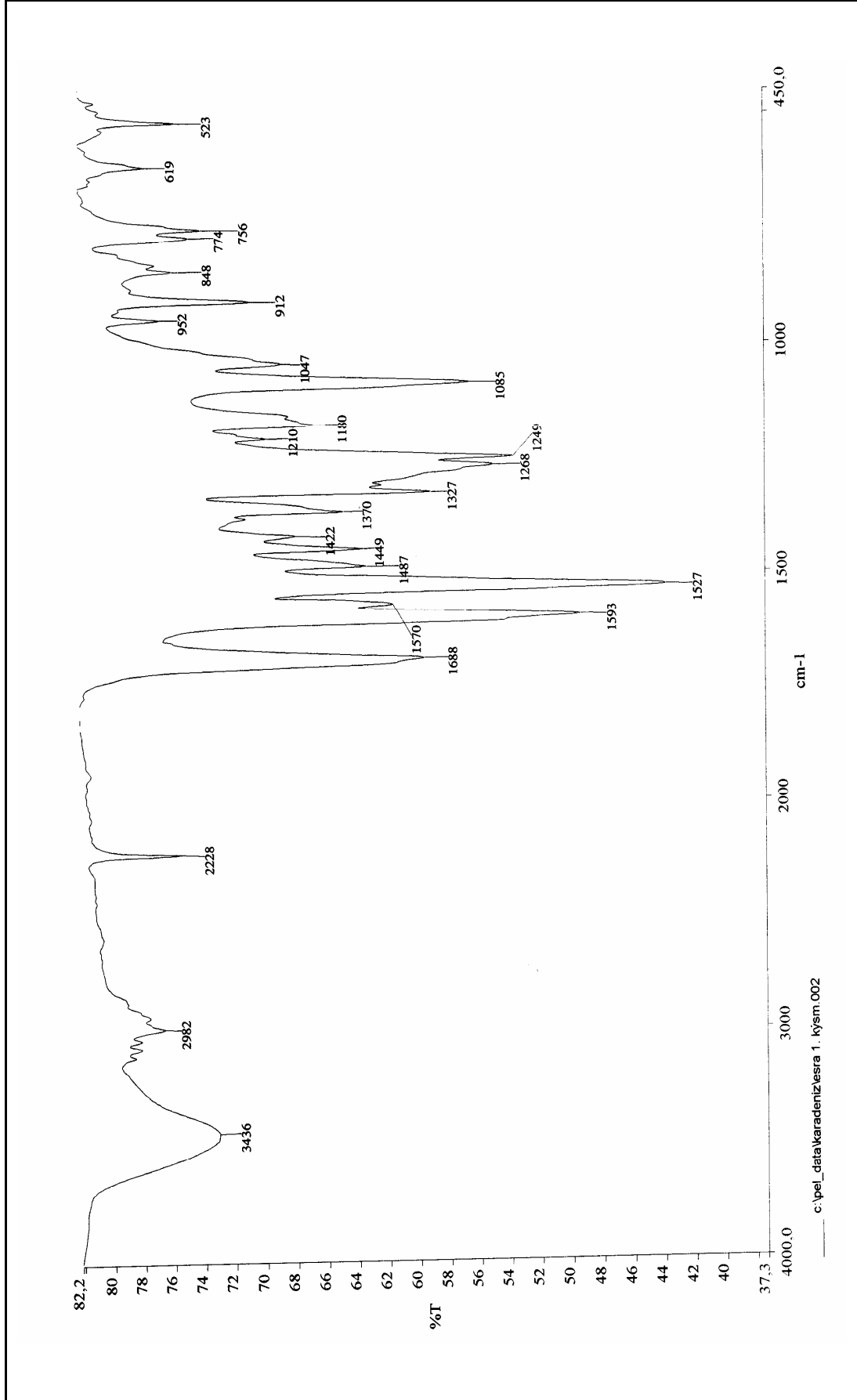
Ek Şekil 2-b. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



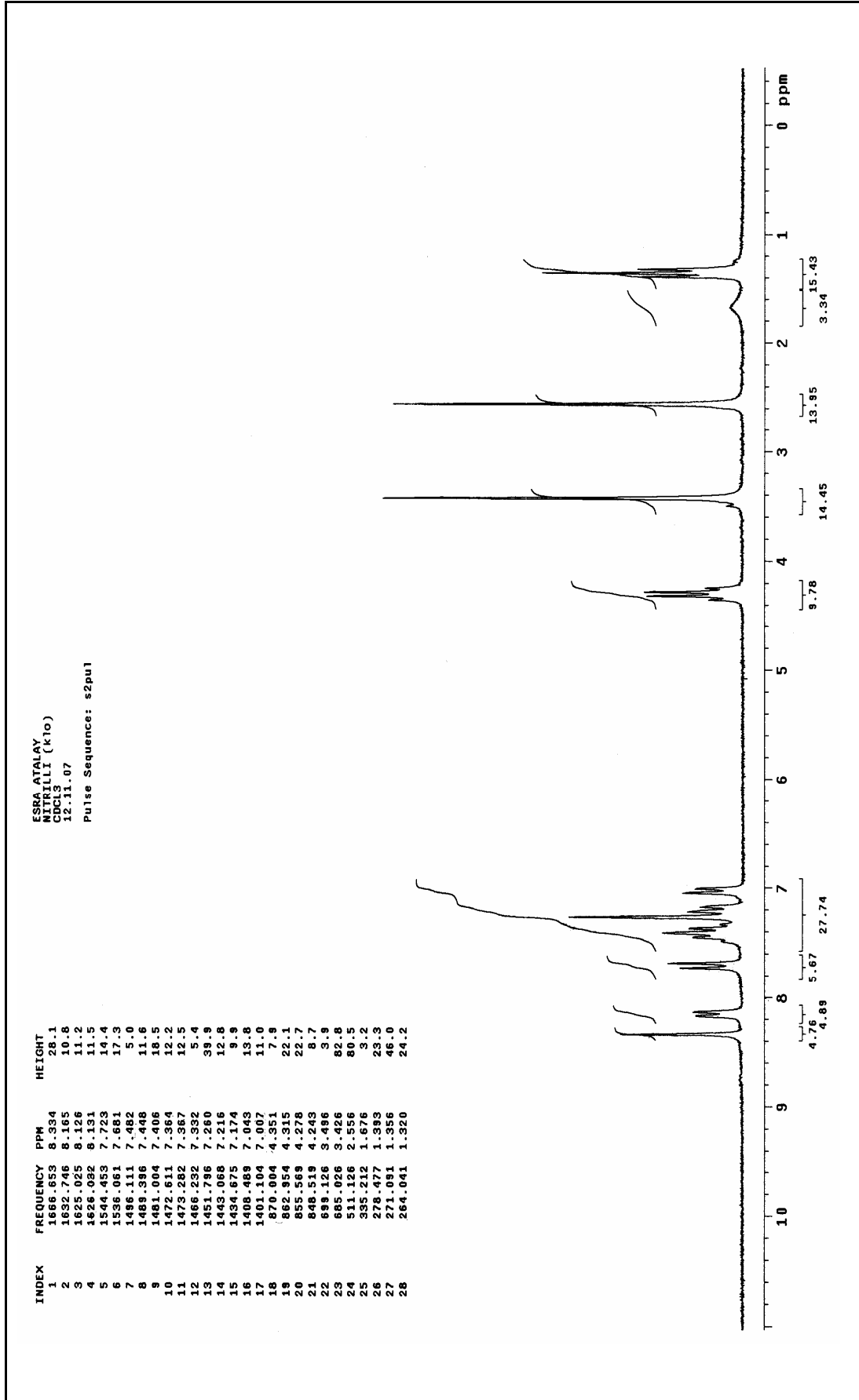
Ek Şekil 3.(4) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

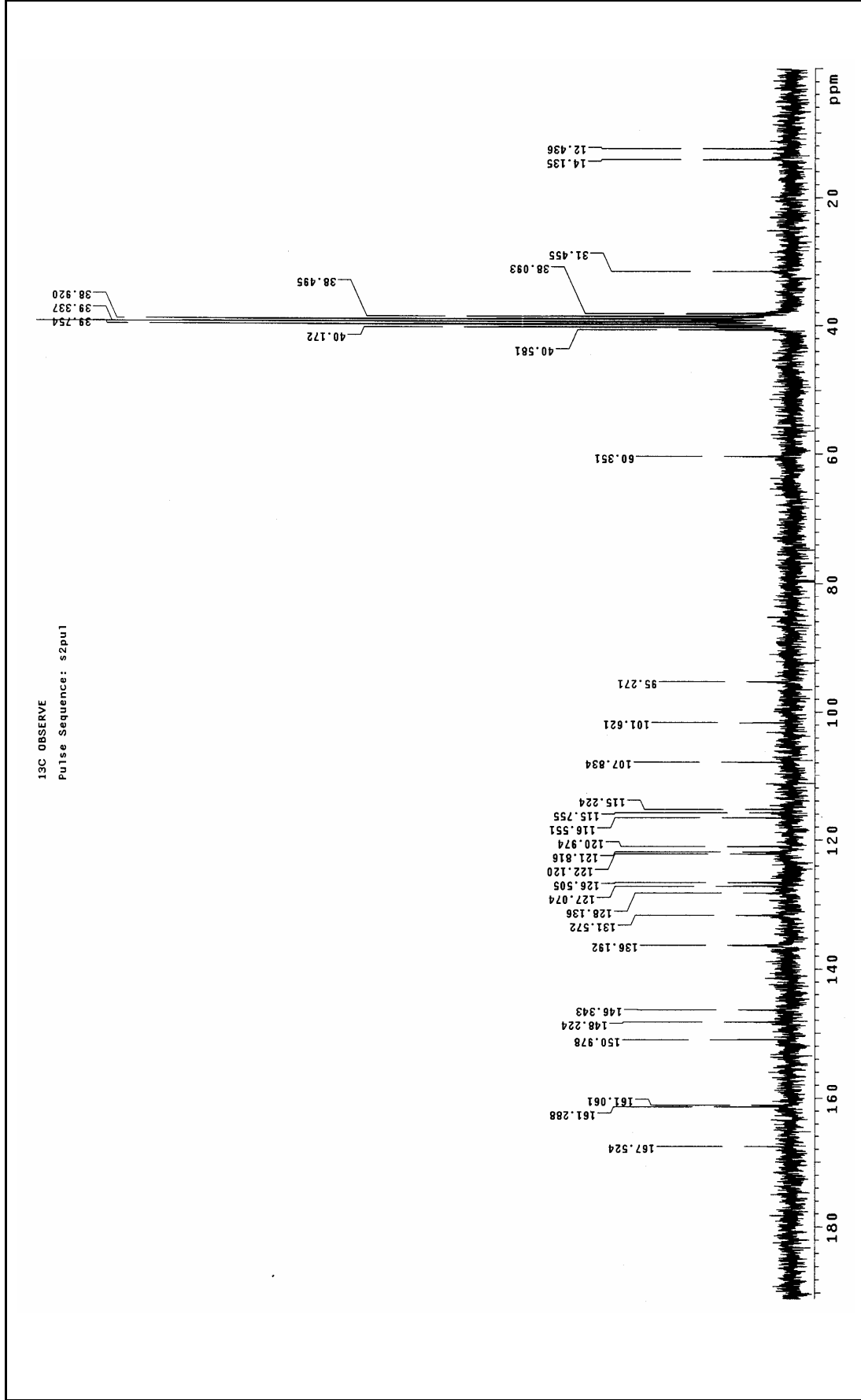


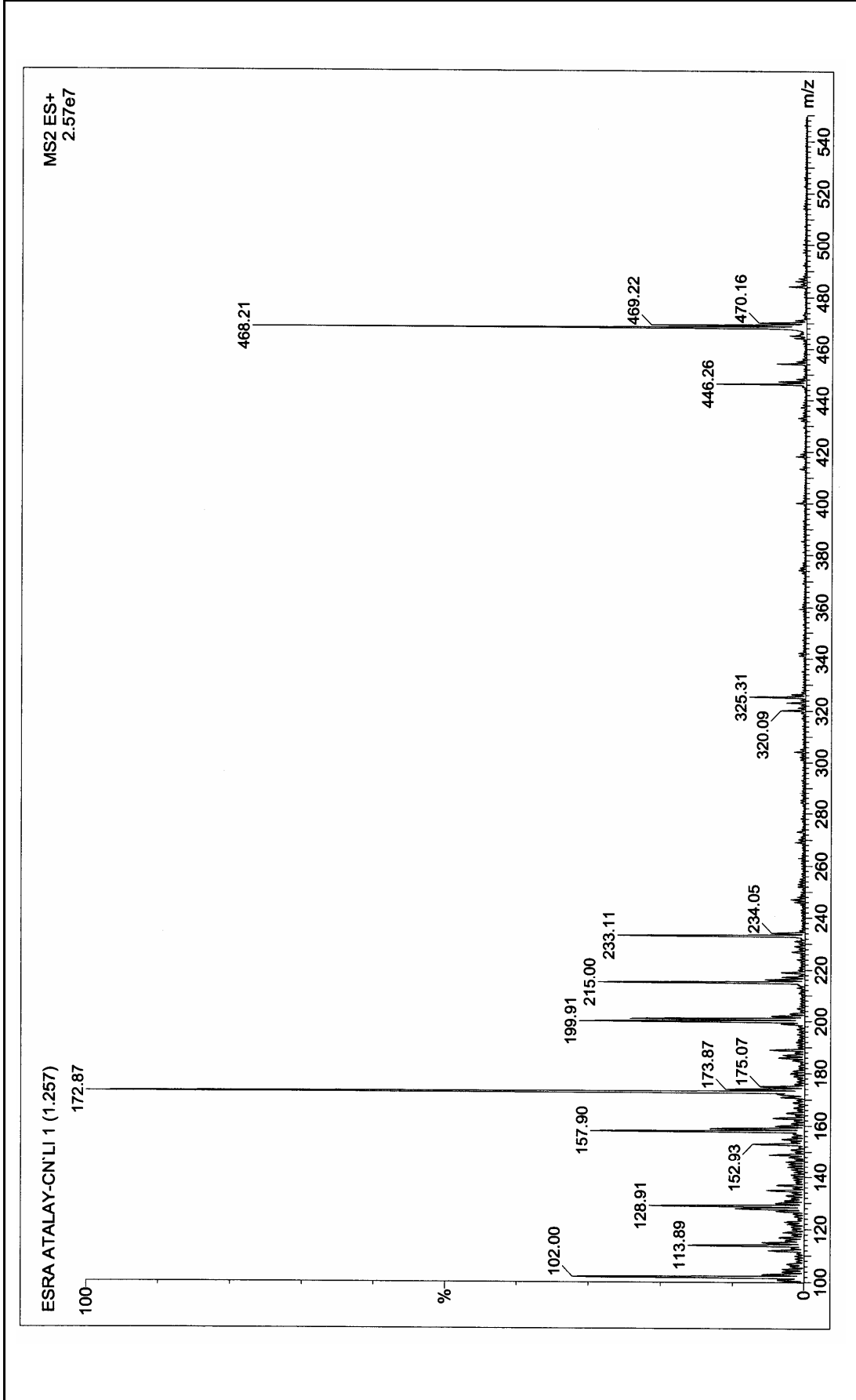
Ek Şekil 4. (4) Bileşiğin kütle spektrumu



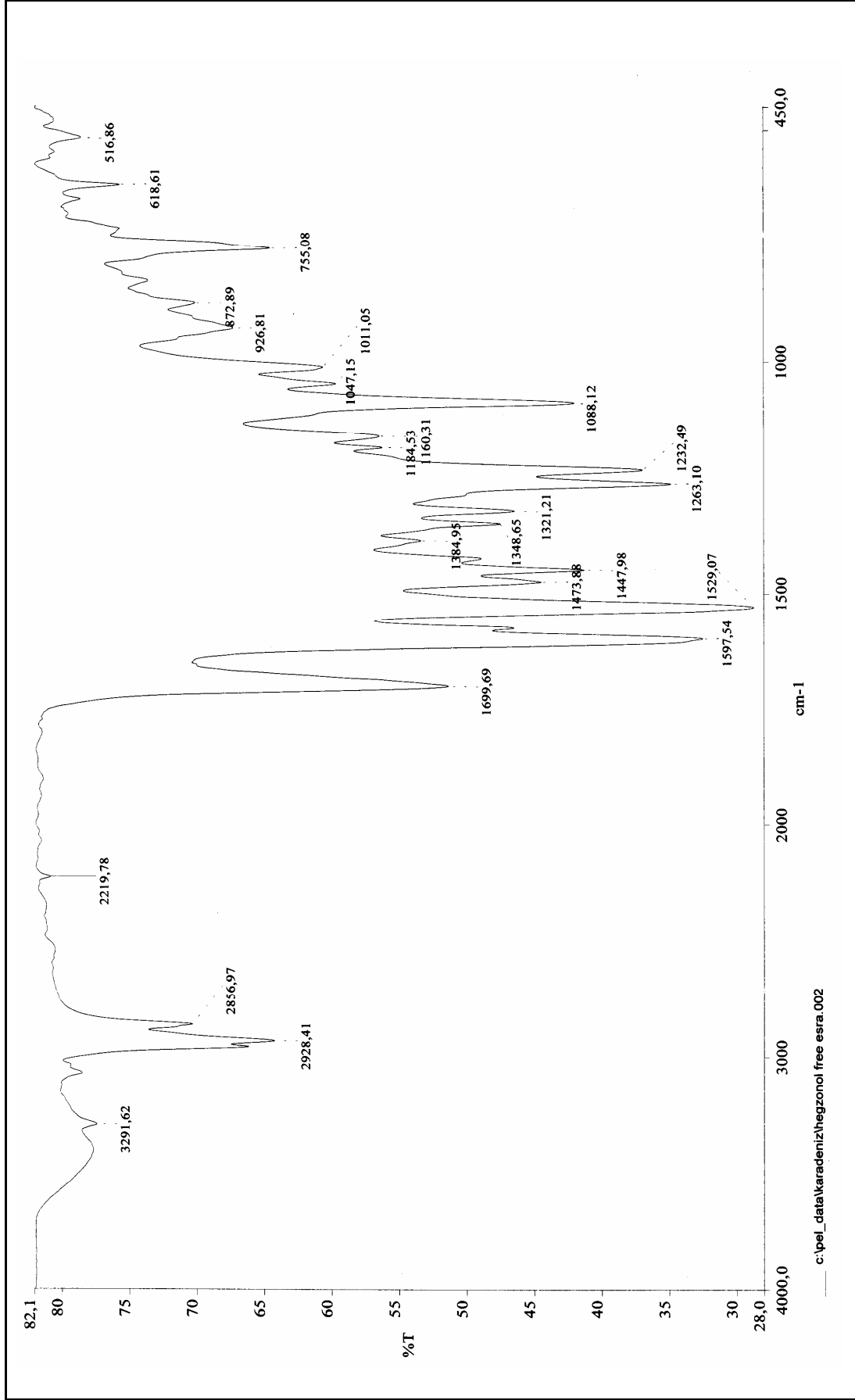
Ek Şekil 5. (6) Bileşiminin IR spektrumu

Ek Şekil 6. (6) Bileşiminin ¹H-NMR

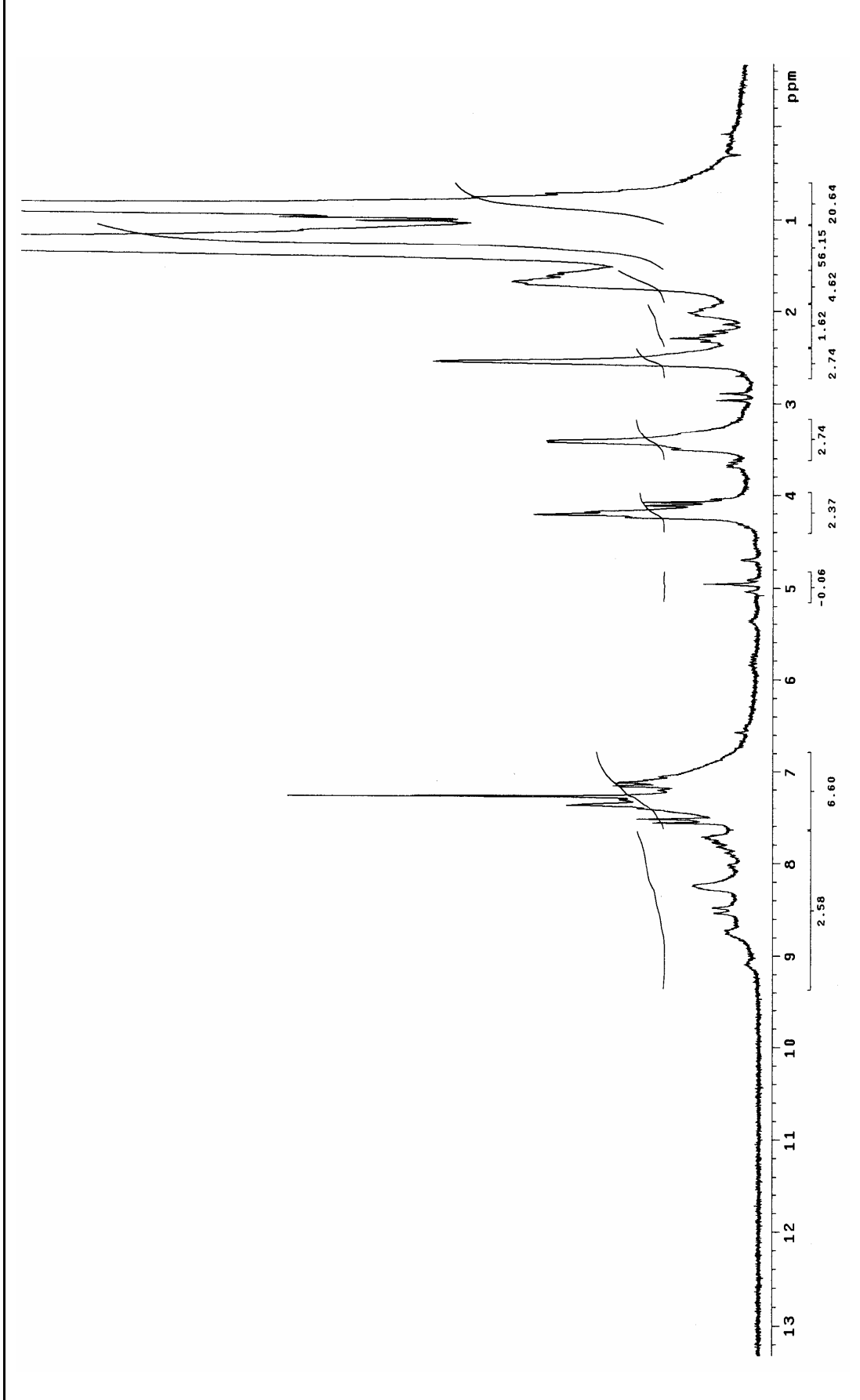
Ek Şekil 7. (6) Bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu

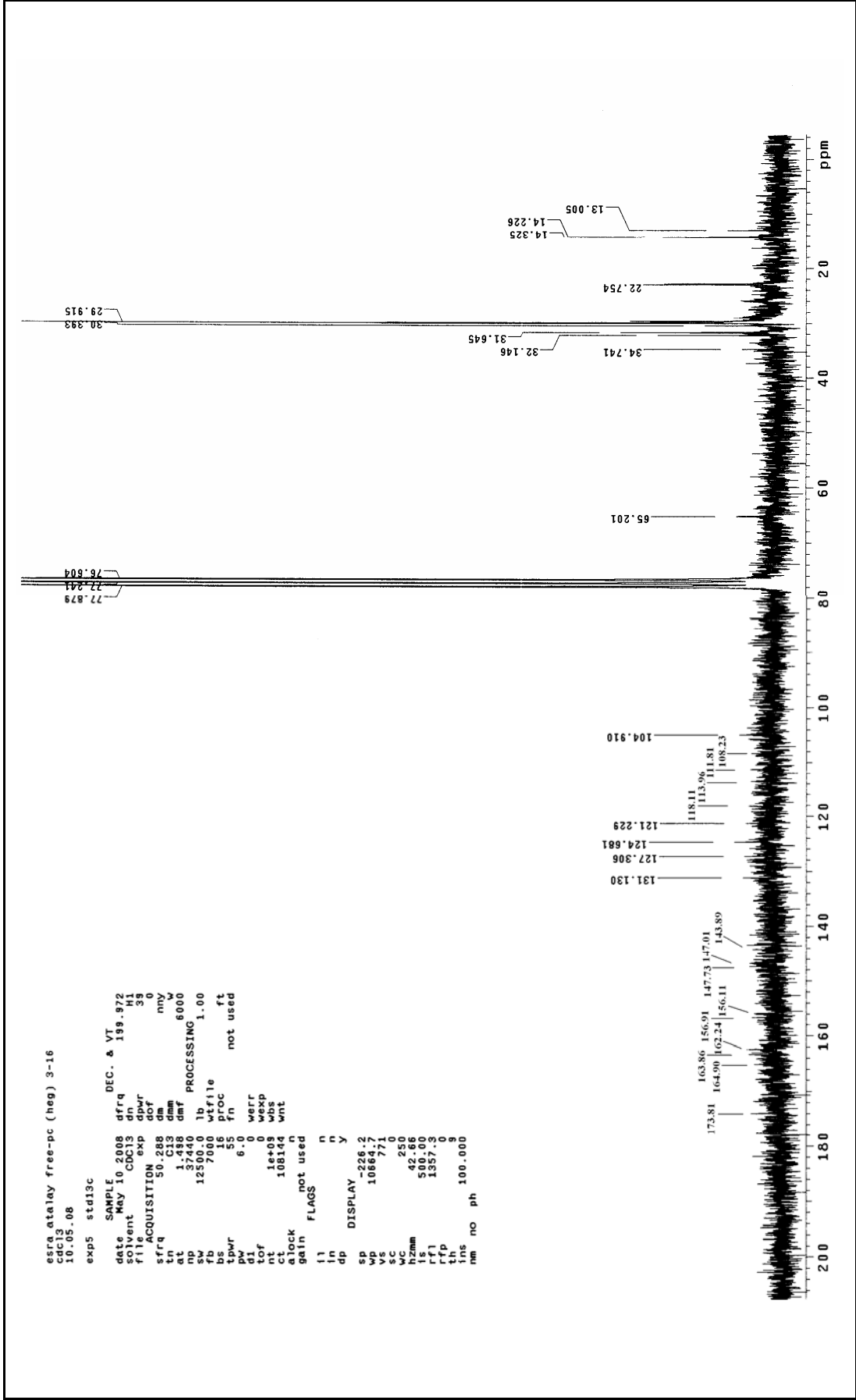


Ek Şekil 8. (6) Bileşiminin kütle spektrumu

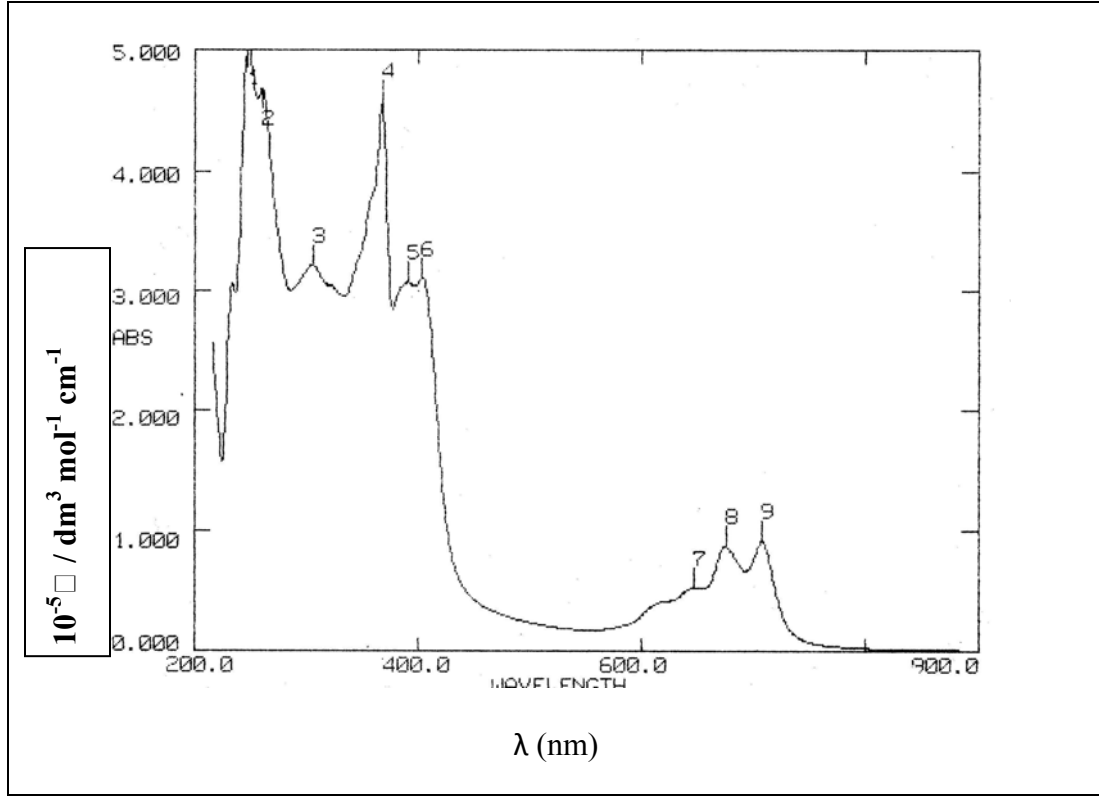


Ek Şekil 9. (7) Bileşiminin IR spektrumu

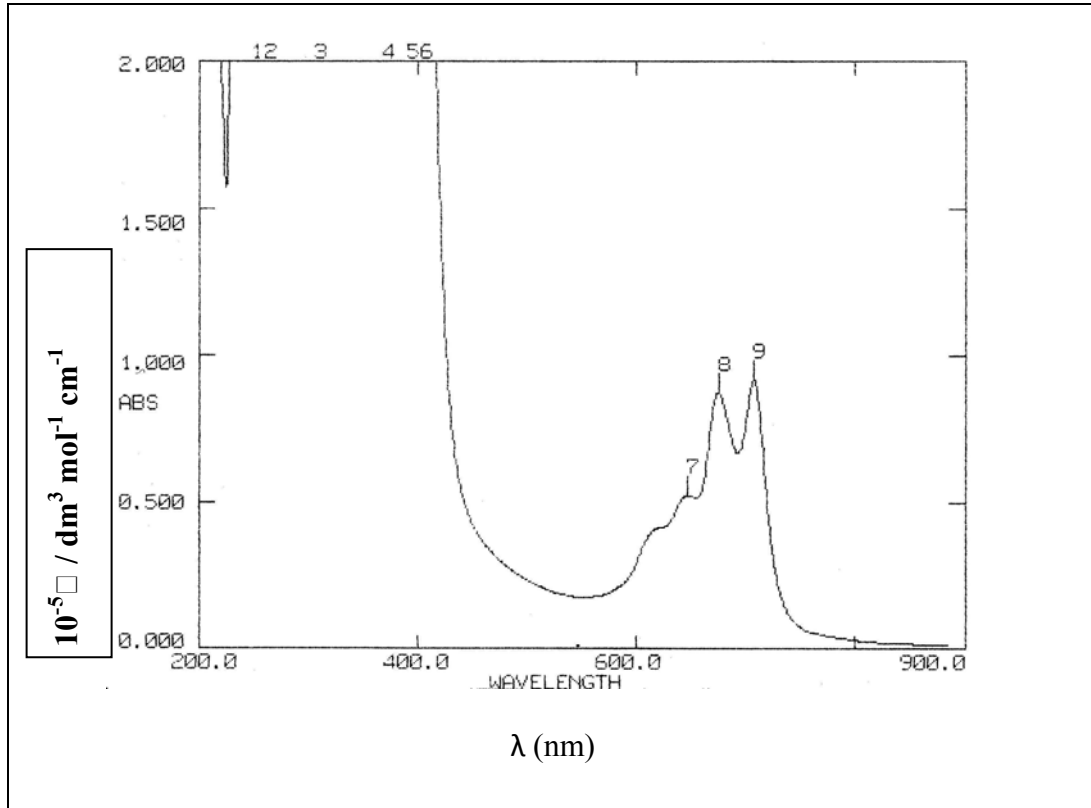
Ek Şekil 10. (7) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



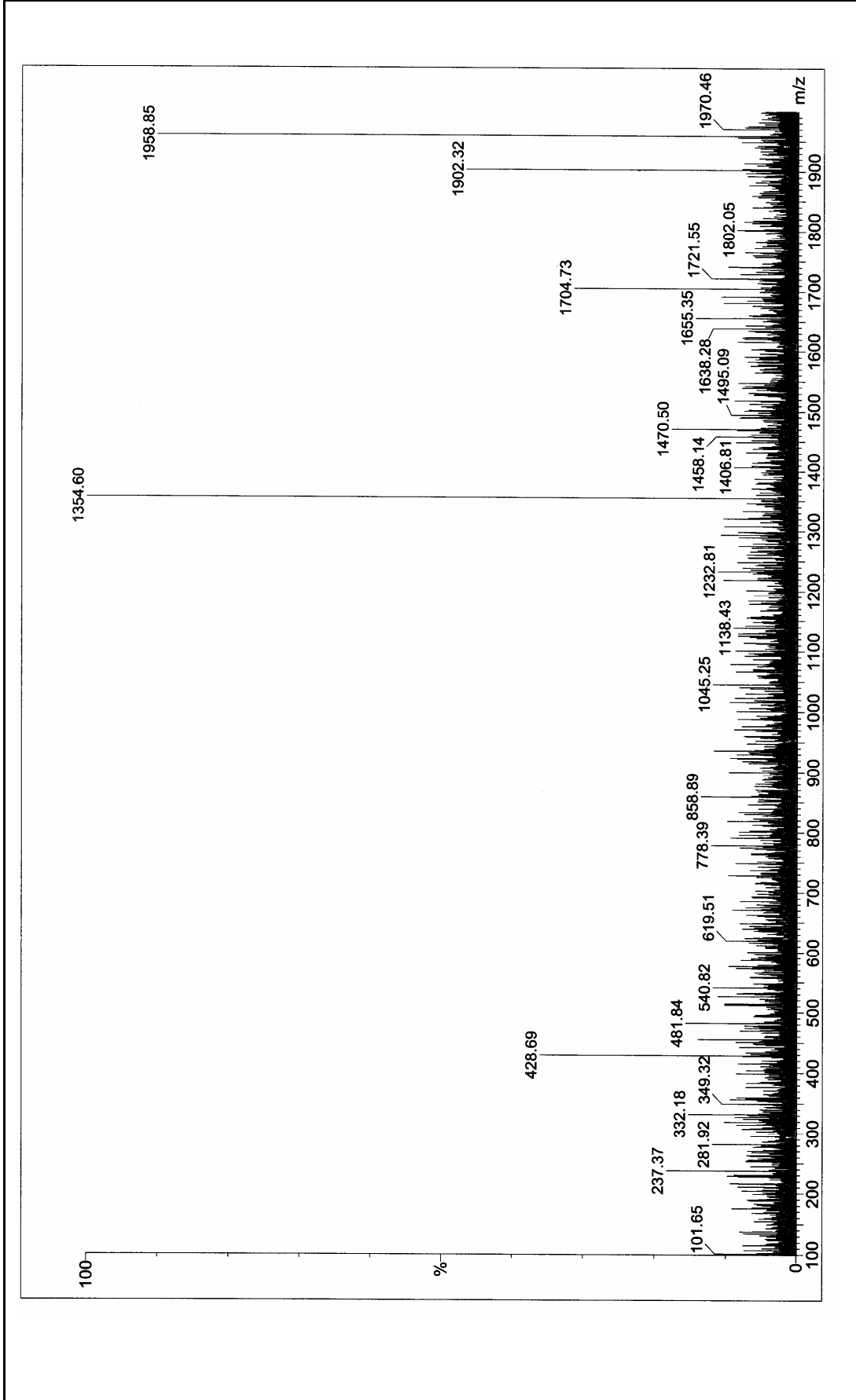
Ek Şekil 11. (7) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



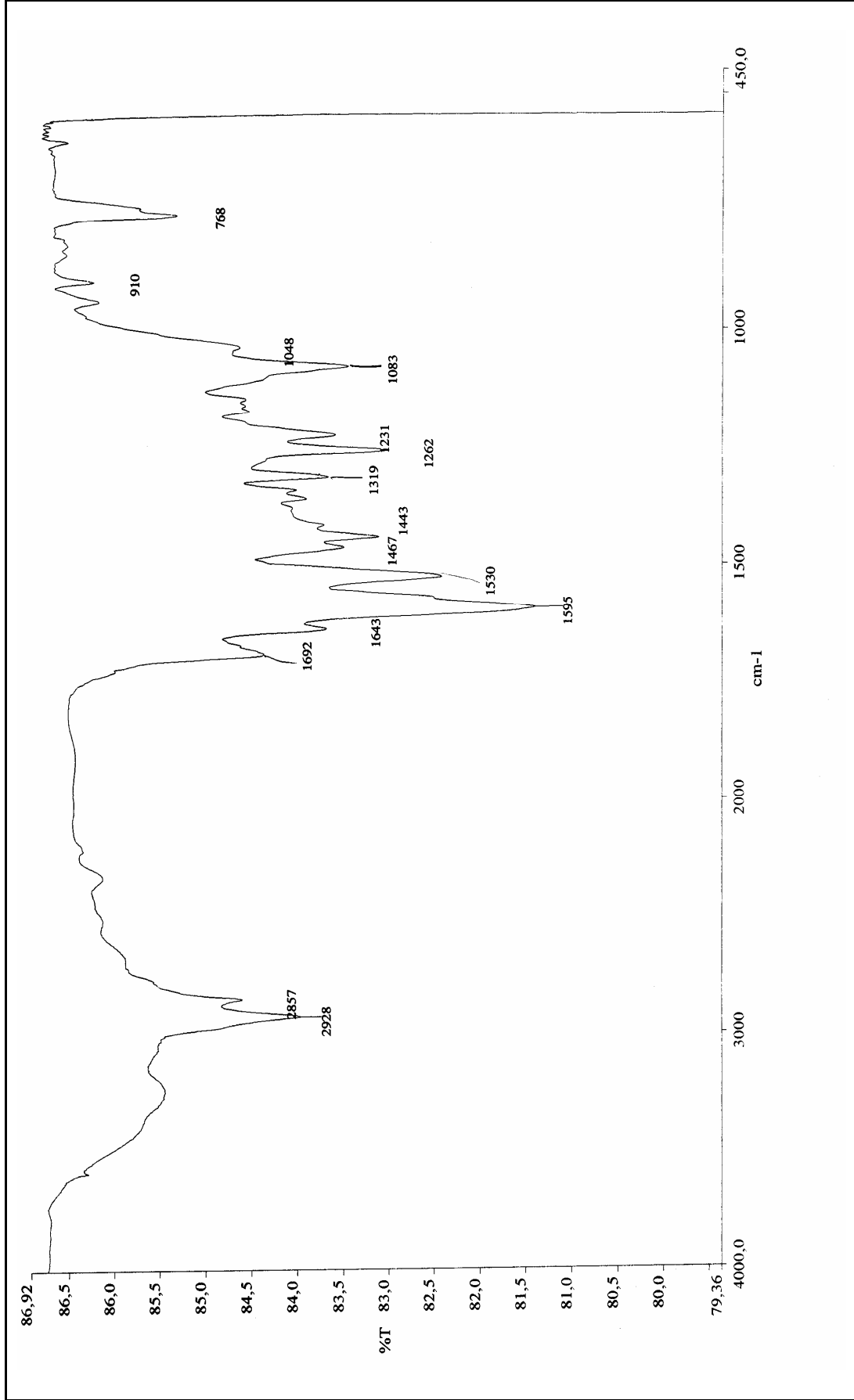
Ek Şekil 12 a. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



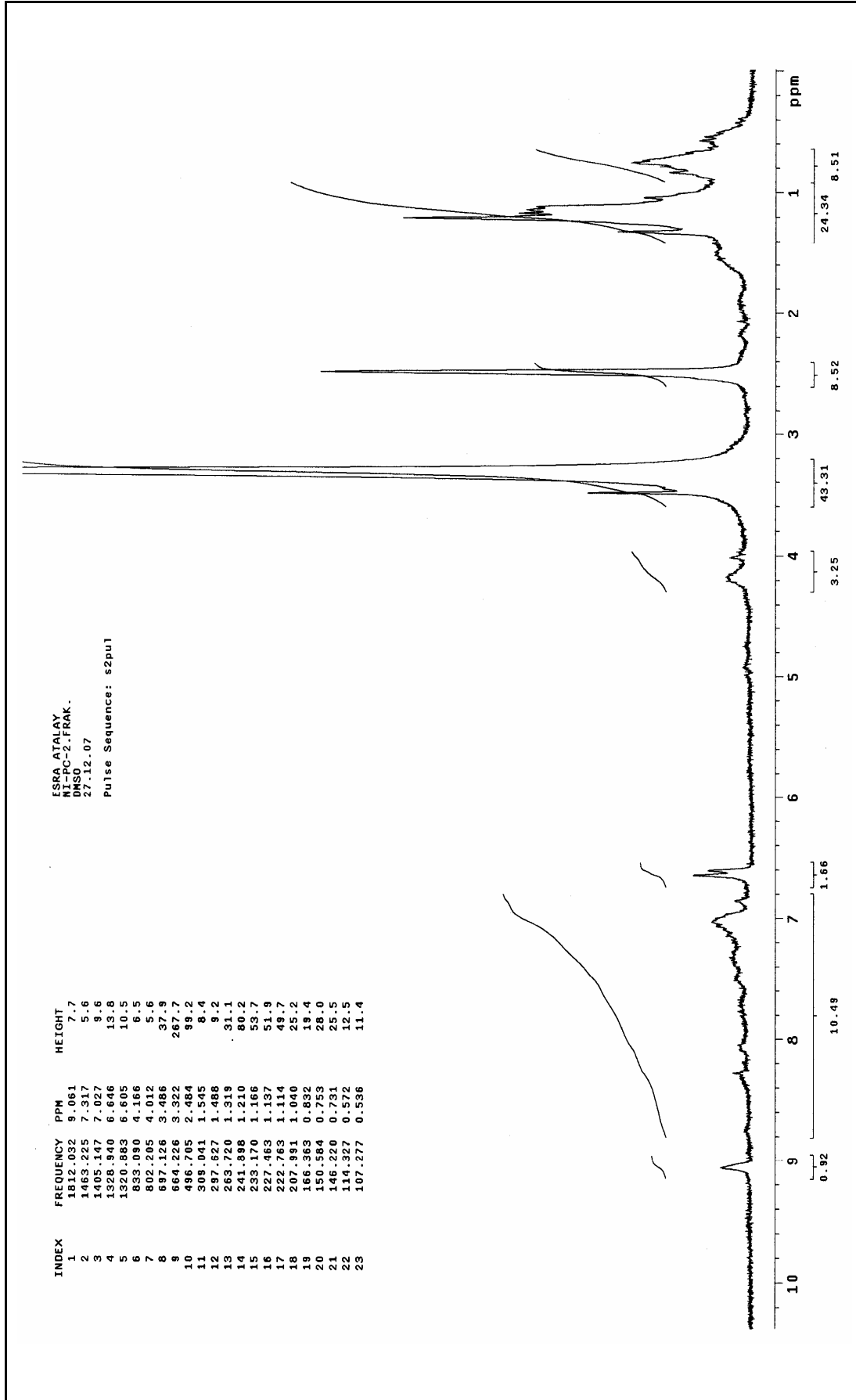
Ek Şekil 12-b. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

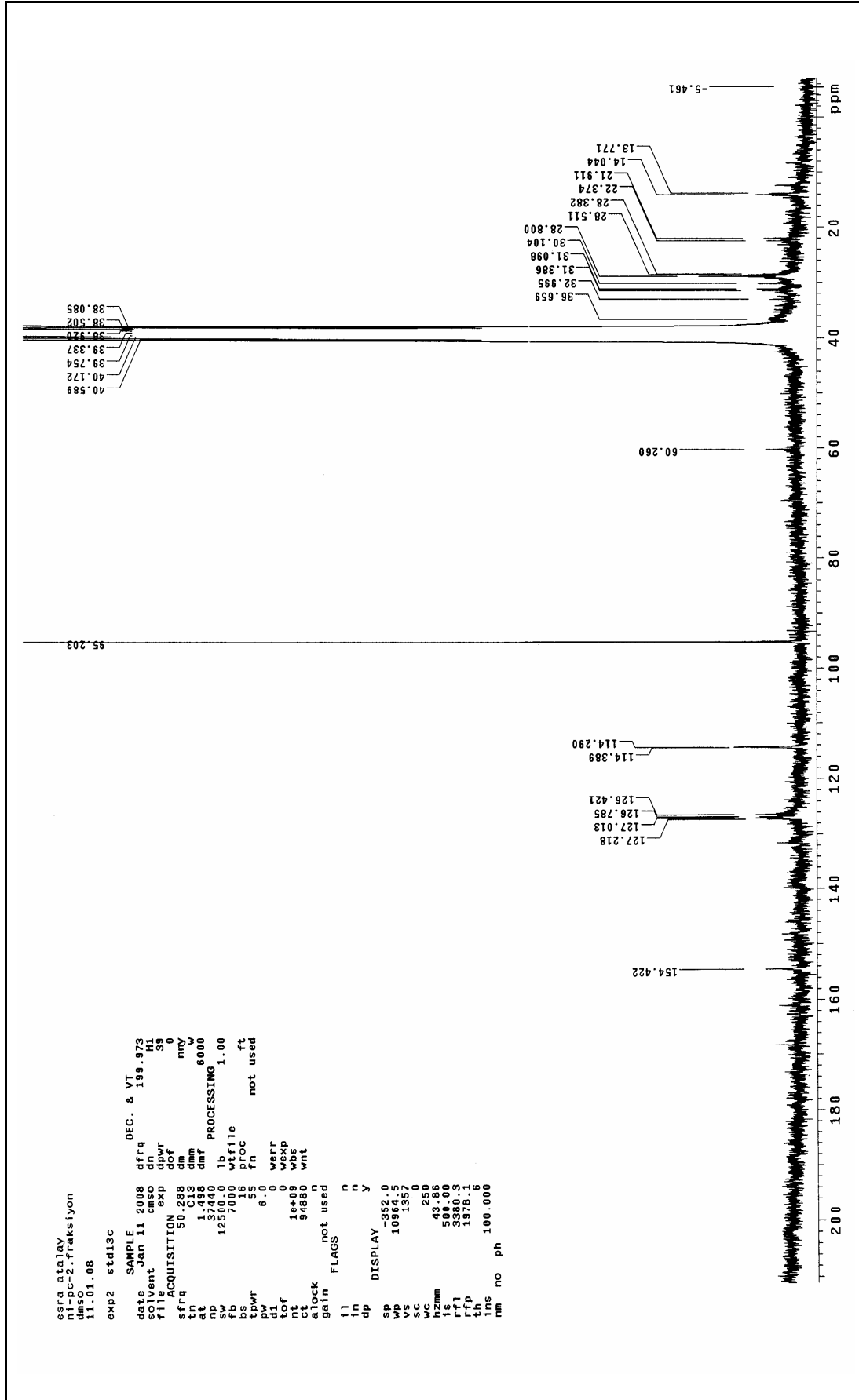


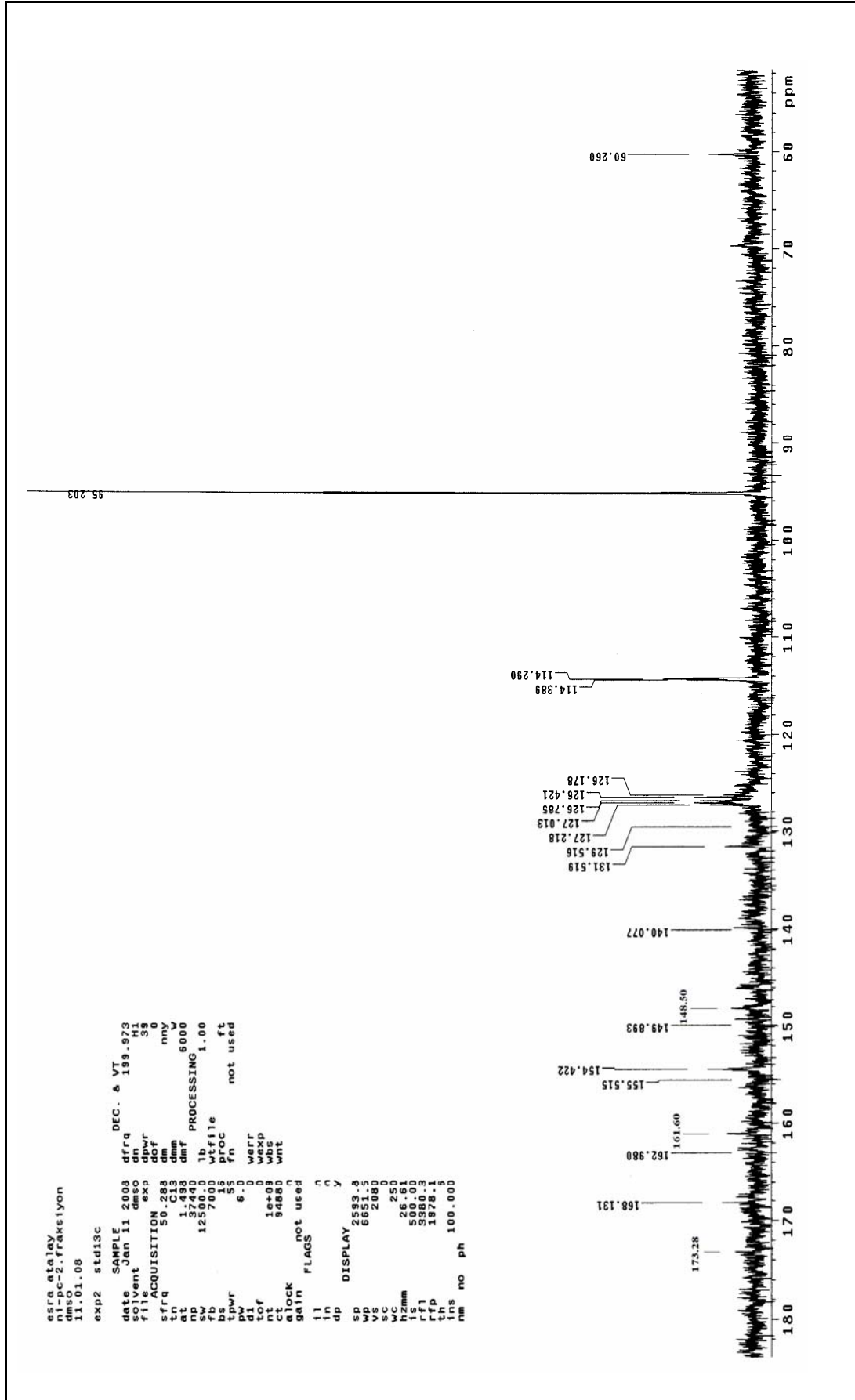
Ek Şekil 13. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu



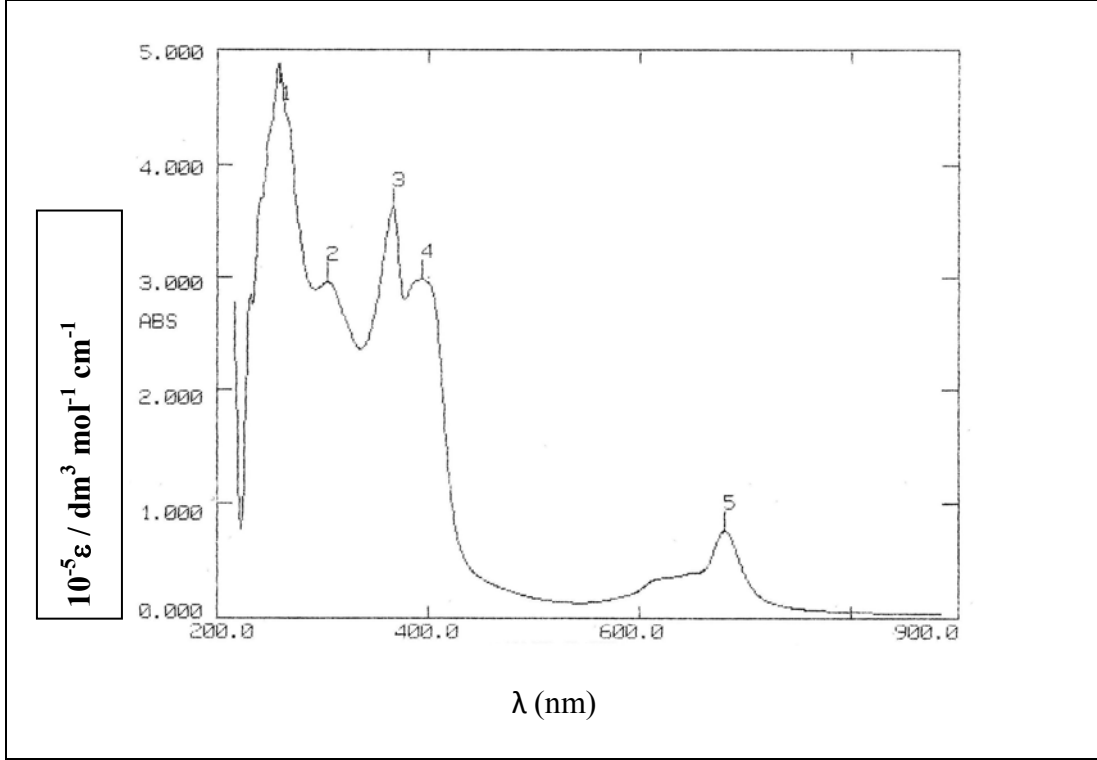
E Ek Şekil 14. (8) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 15. (8) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

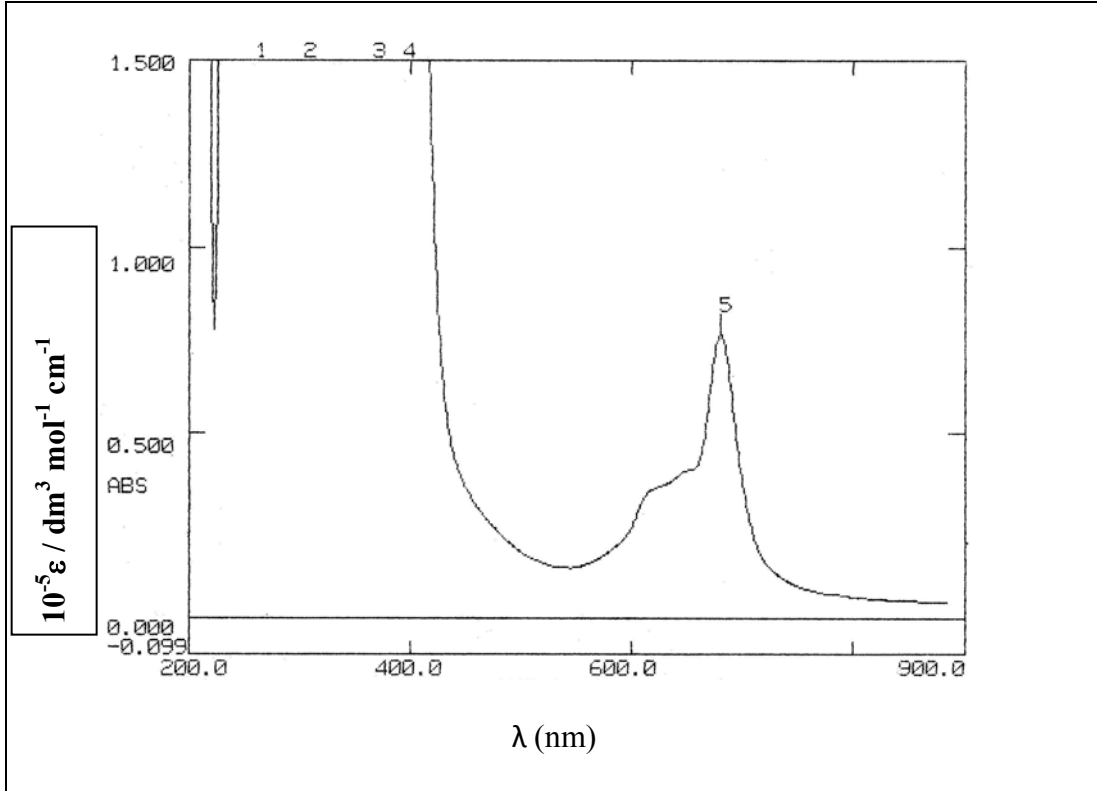
Ek Şekil 16-a. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR



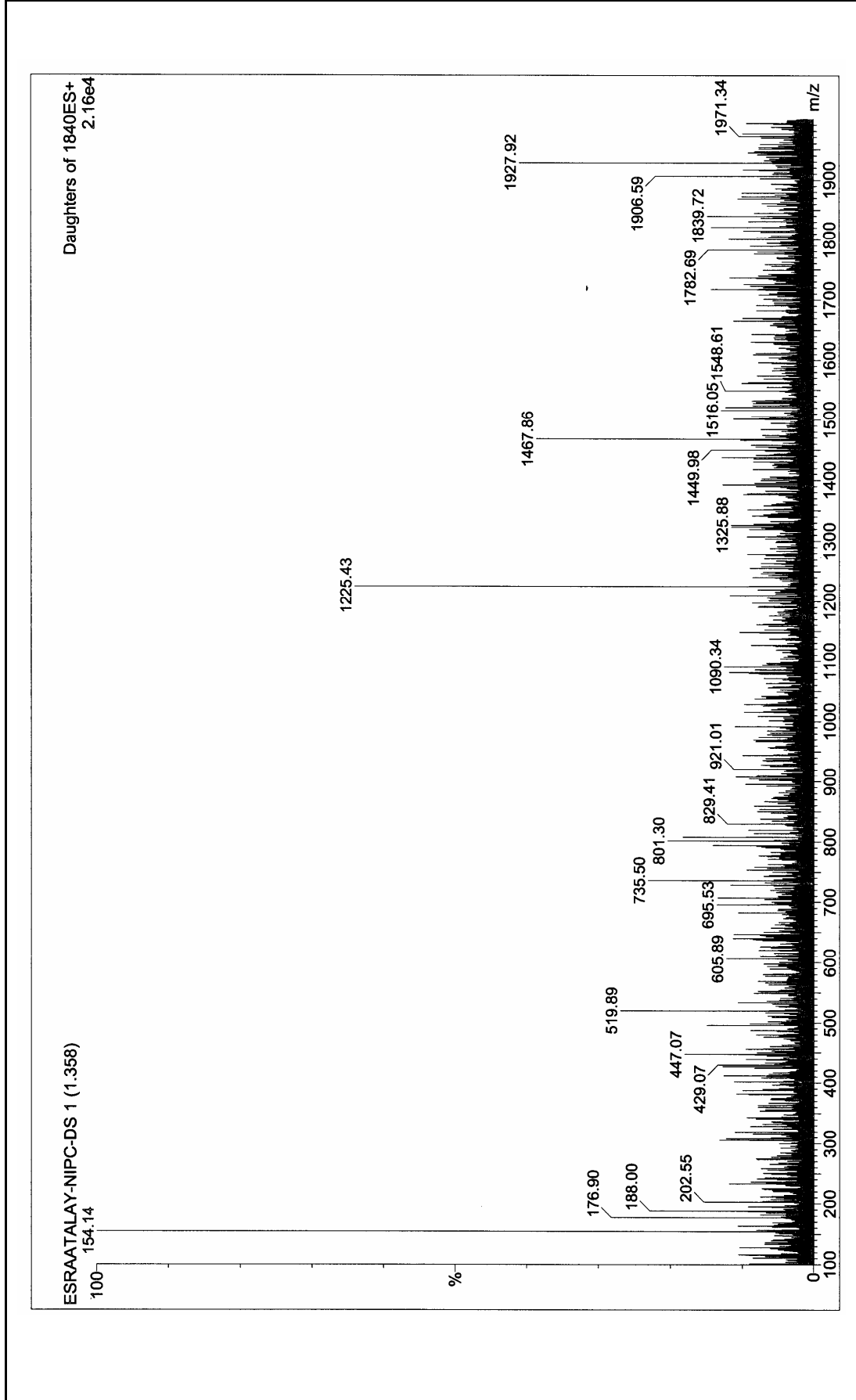
Ek Şekil 16-b. (8) Bileşiminin ¹³C-NMR



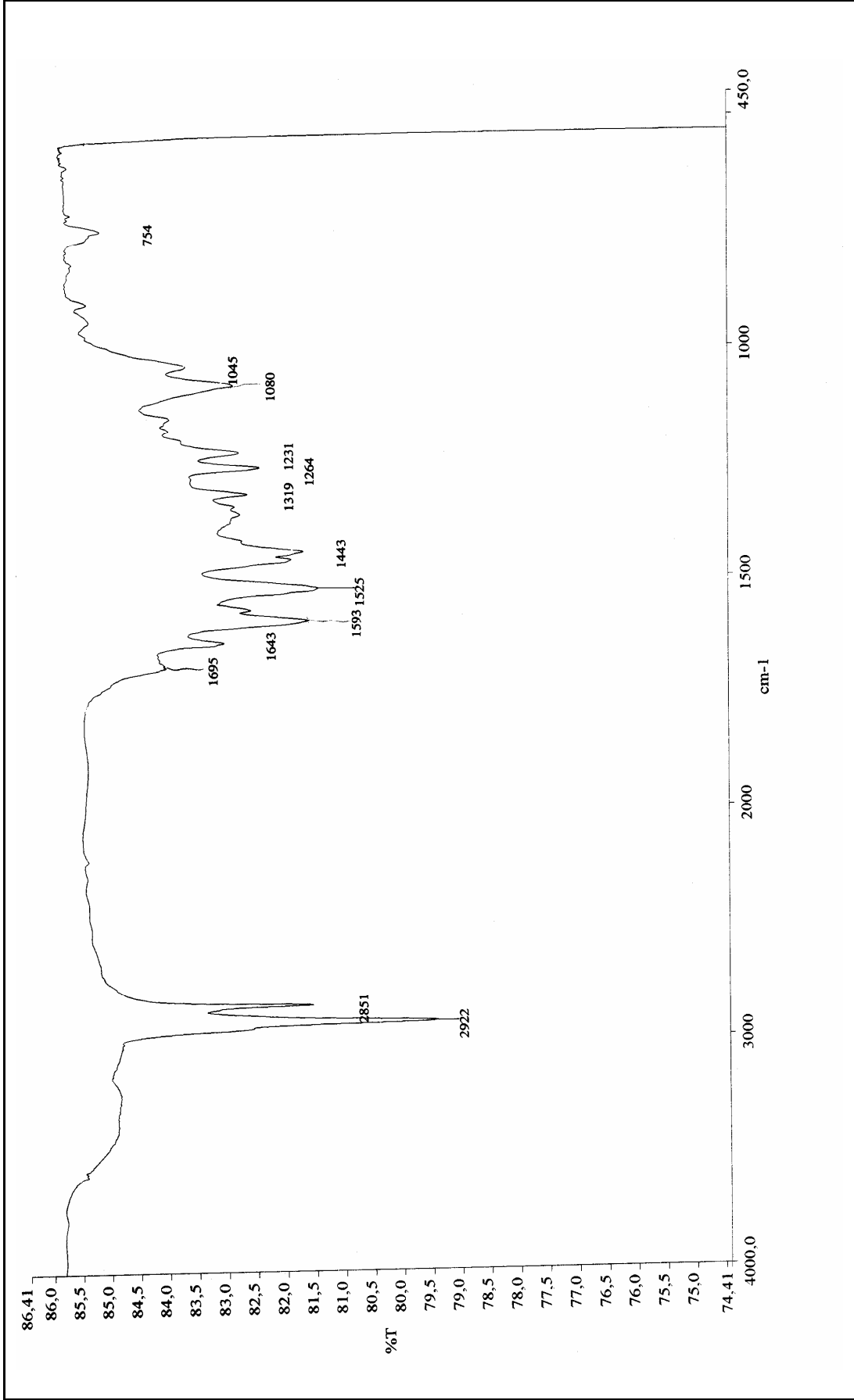
Ek Şekil 17-a. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



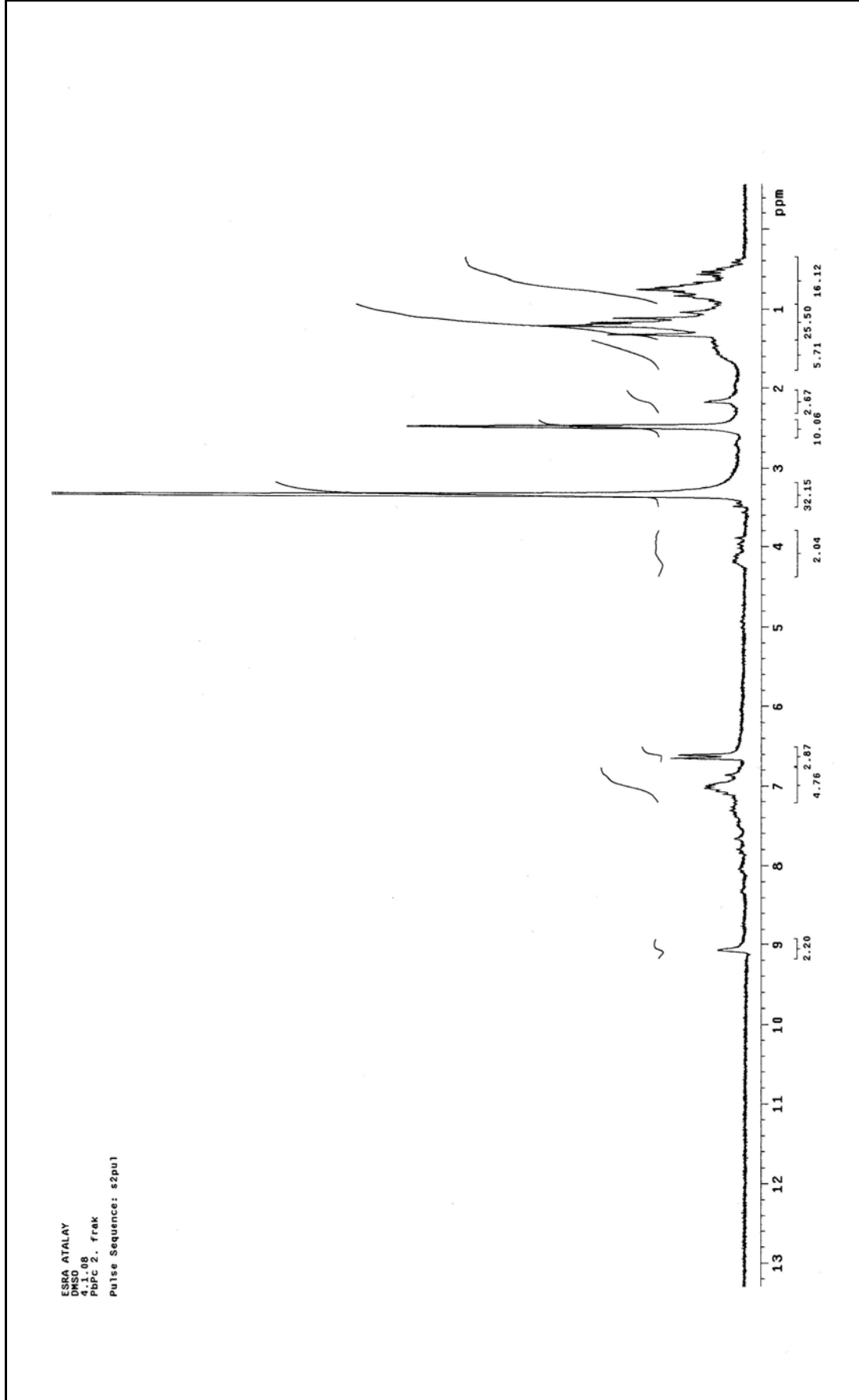
Ek Şekil 17-b. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



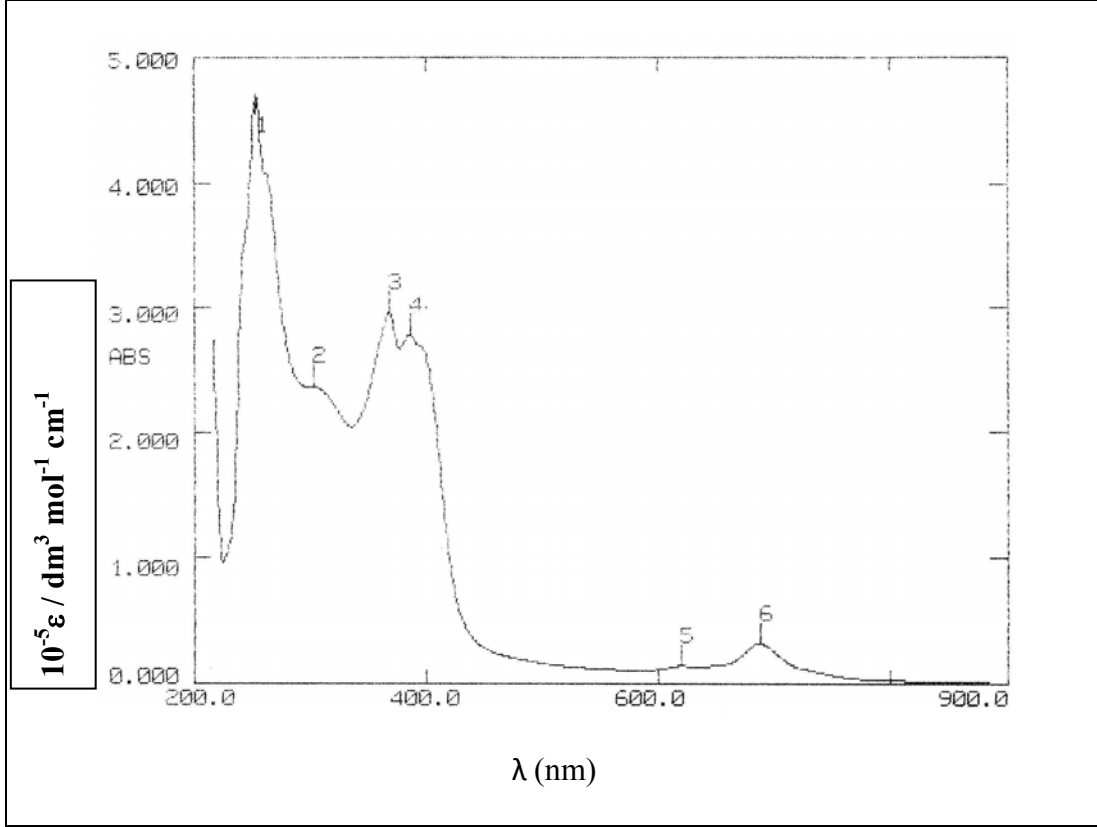
Ek Şekil 18. (8) Bileşiminin kütle spektrumu



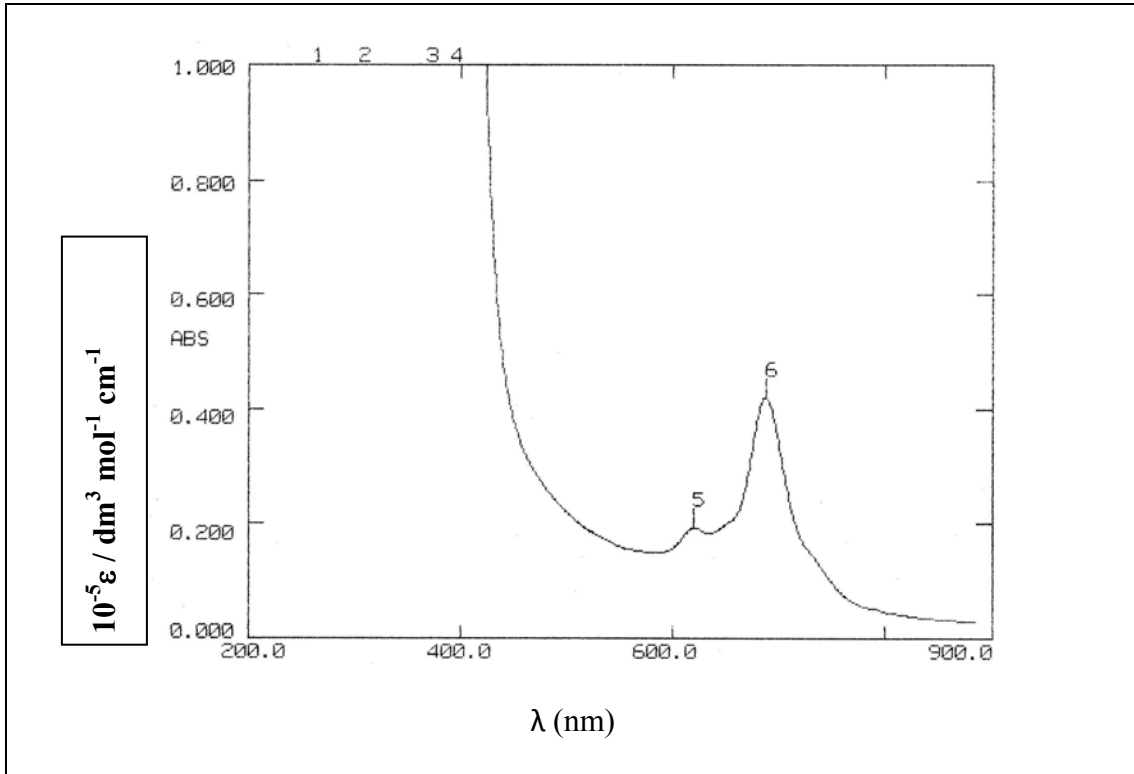
Ek Şekil 19. (9) Bileşiğinin IR spektrumu



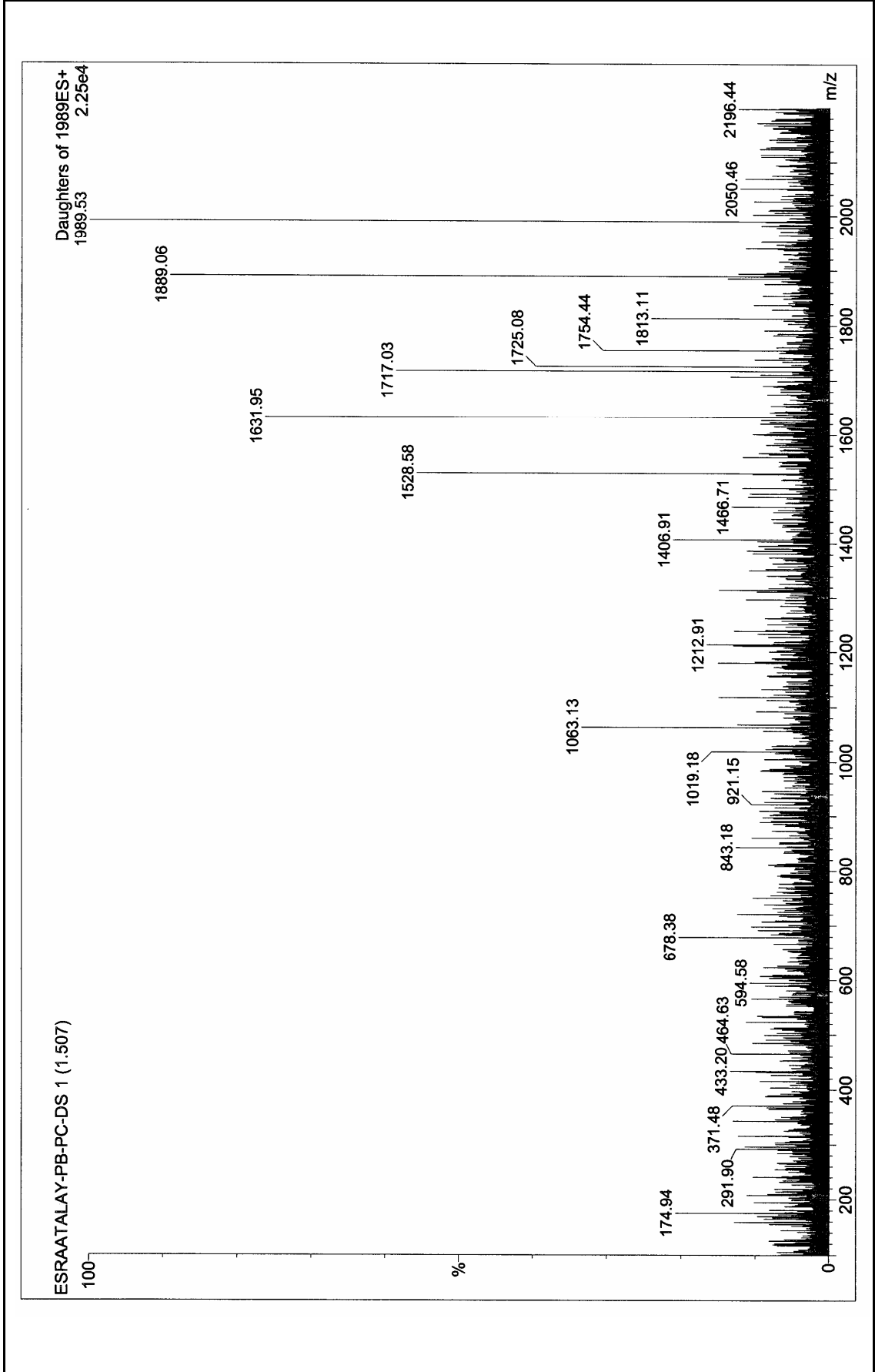
Ek Şekil 20. (9) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



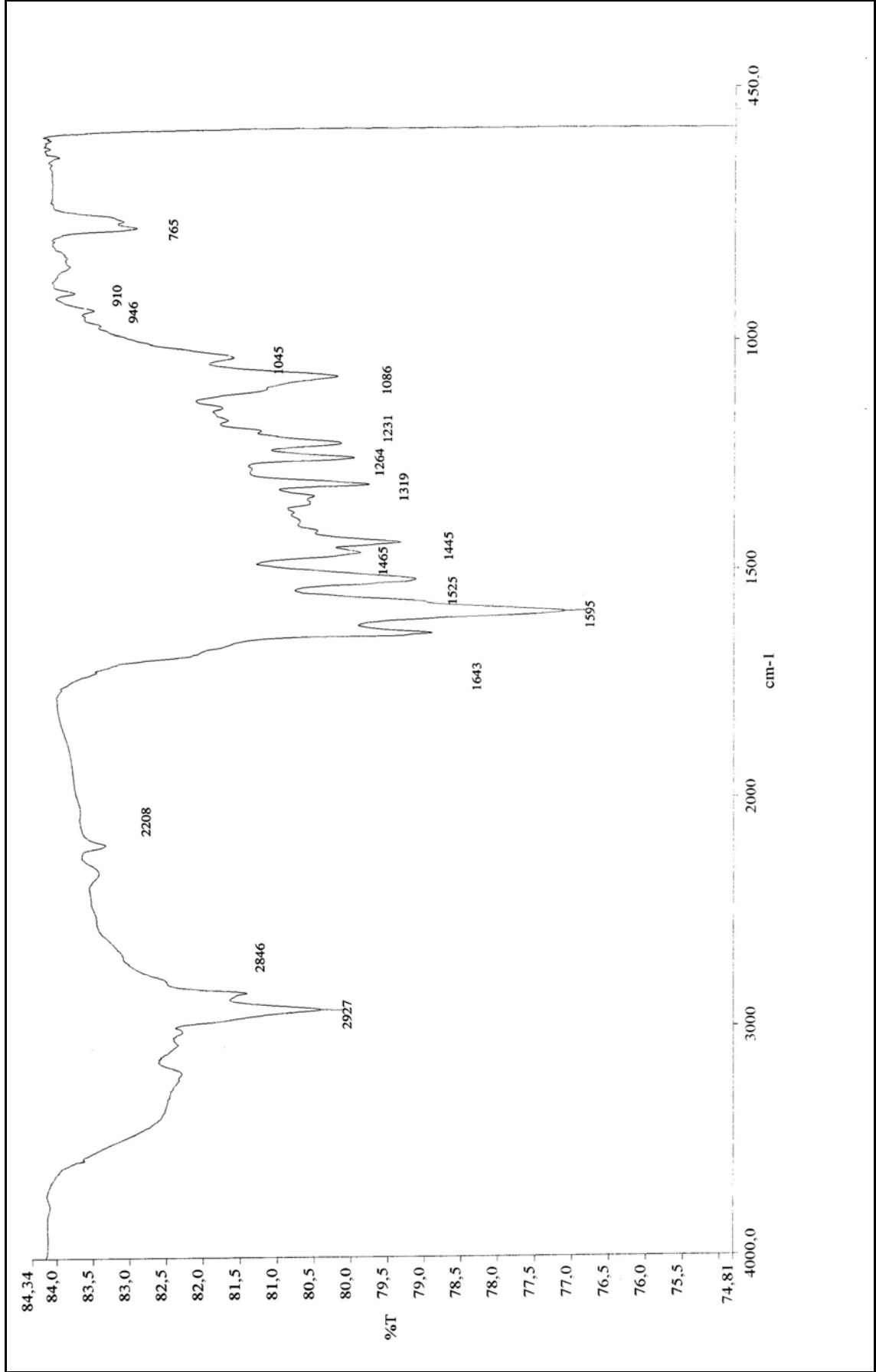
Ek Şekil 21-a. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



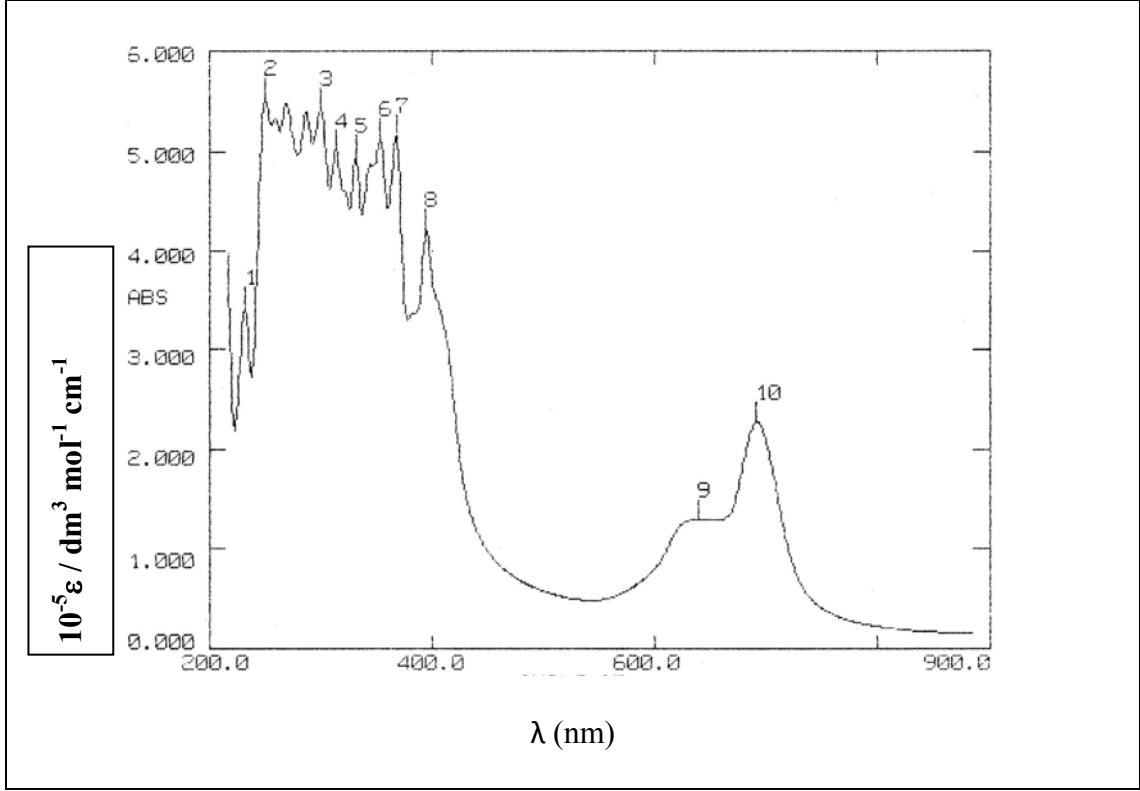
Ek Şekil 21-b. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



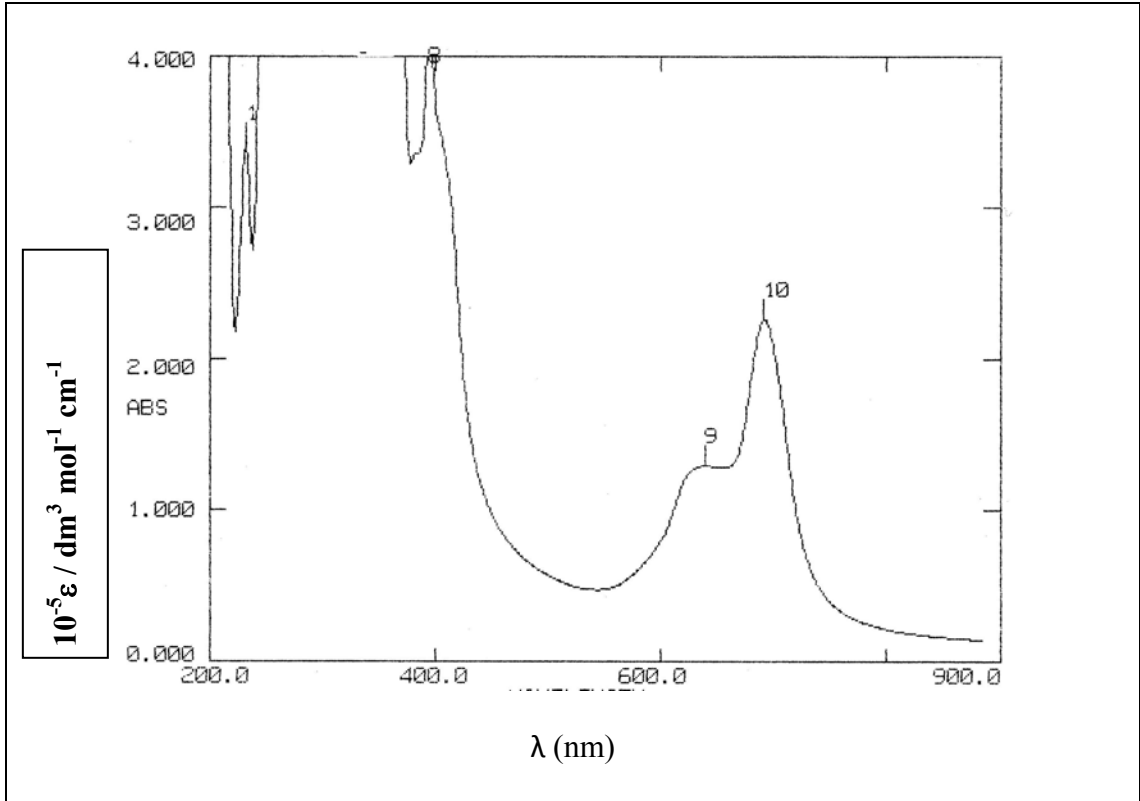
Ek Şekil 22. (9) Bileşinin kütle spektrumu



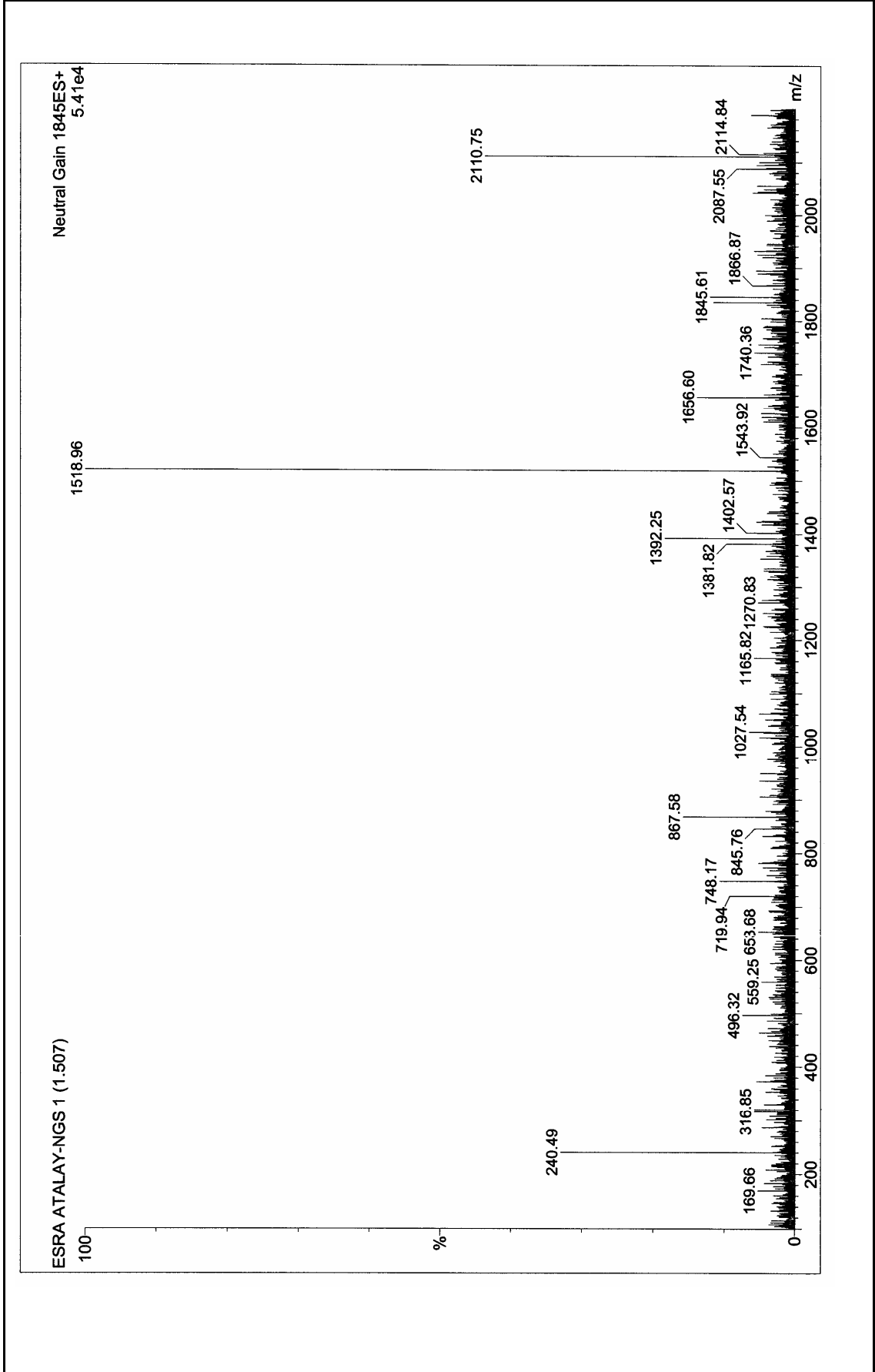
Ek Şekil 23. (10) Bileşiğinin IR spektrumu



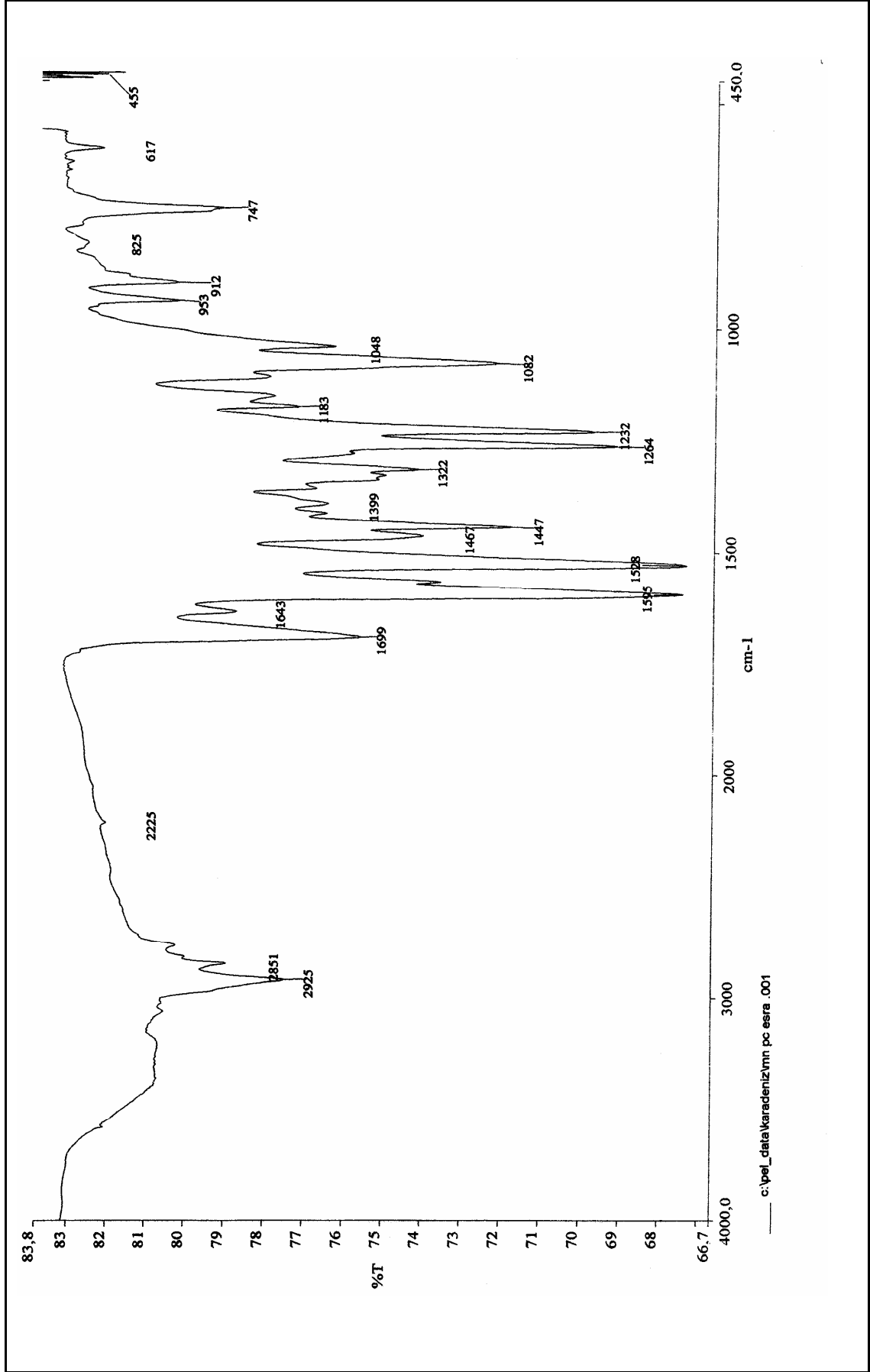
Ek Şekil 24-a (10) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



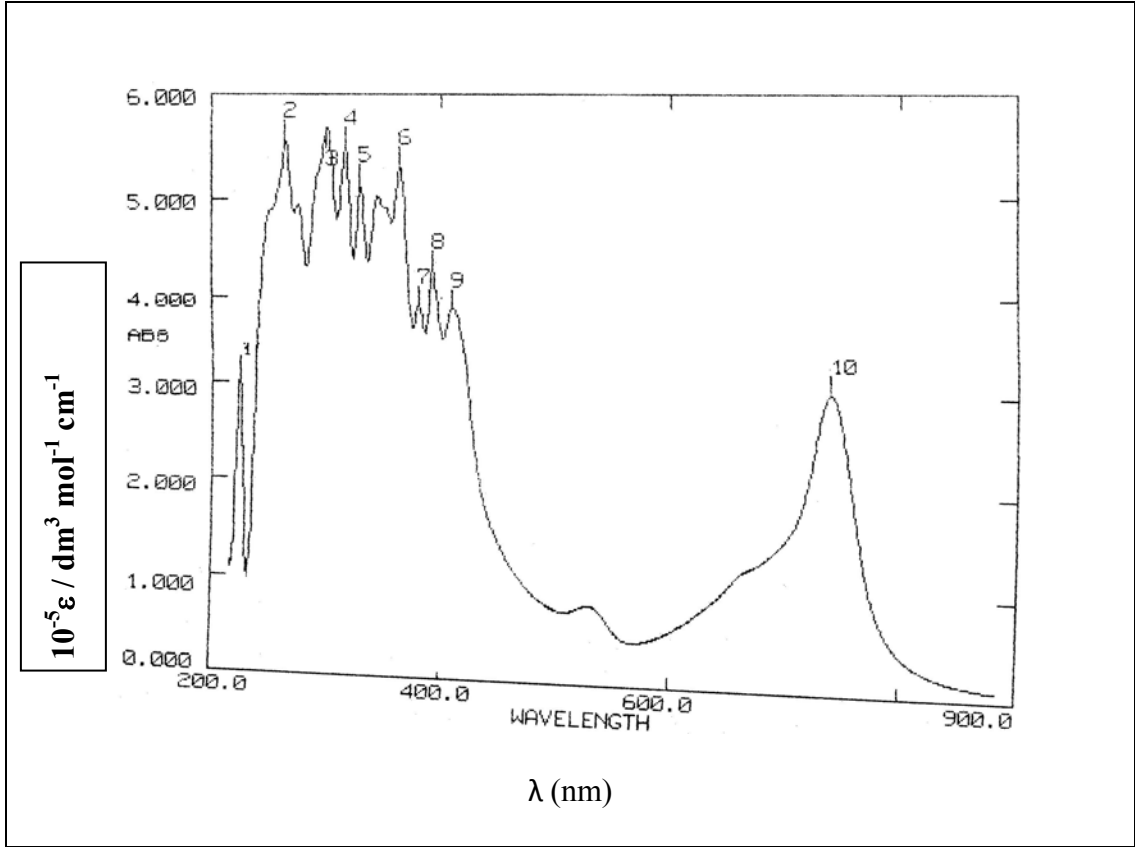
Ek Şekil 24-b (10) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



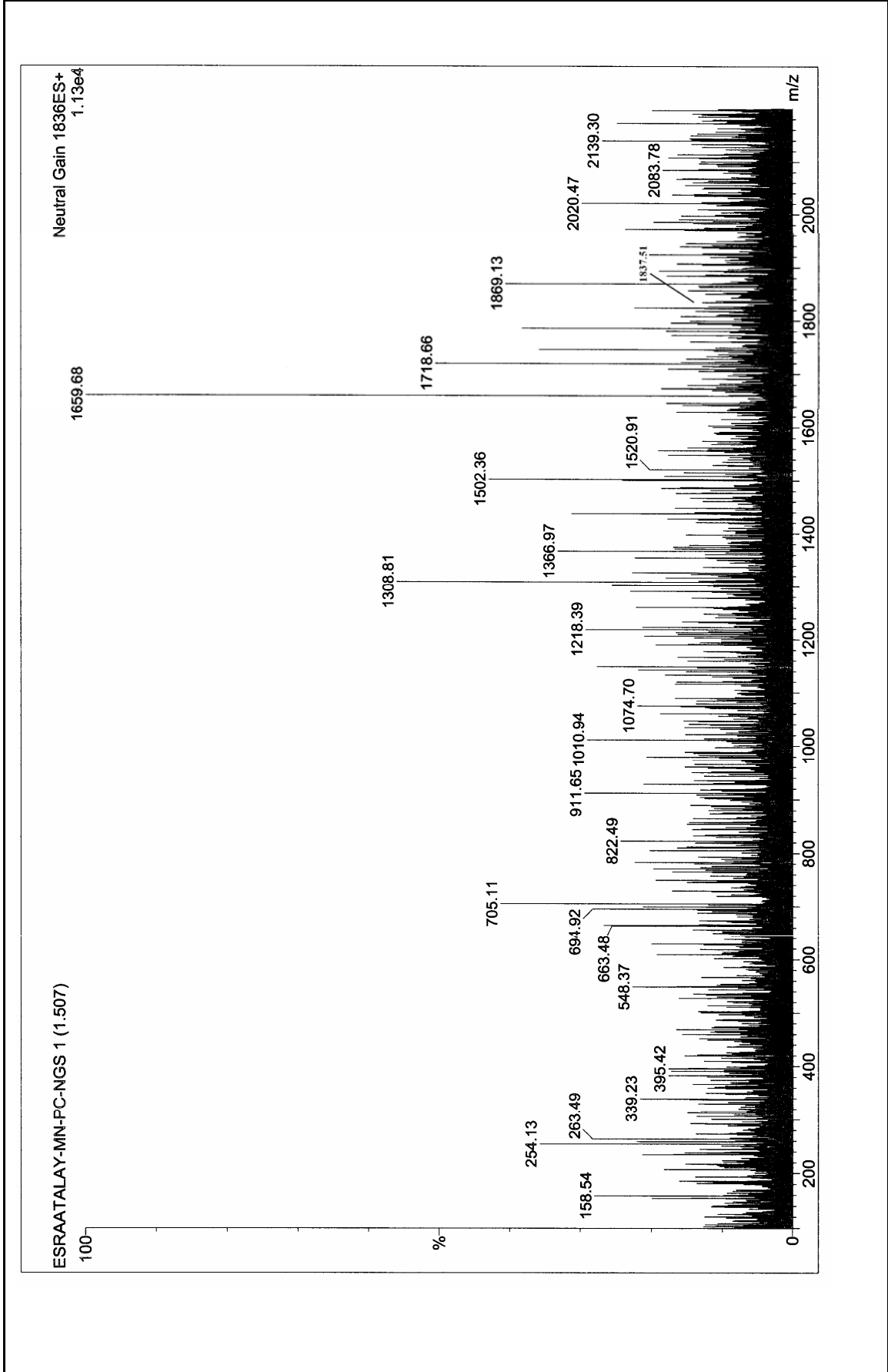
Ek Şekil 25. (10) Bileşiminin kütle spektrumu



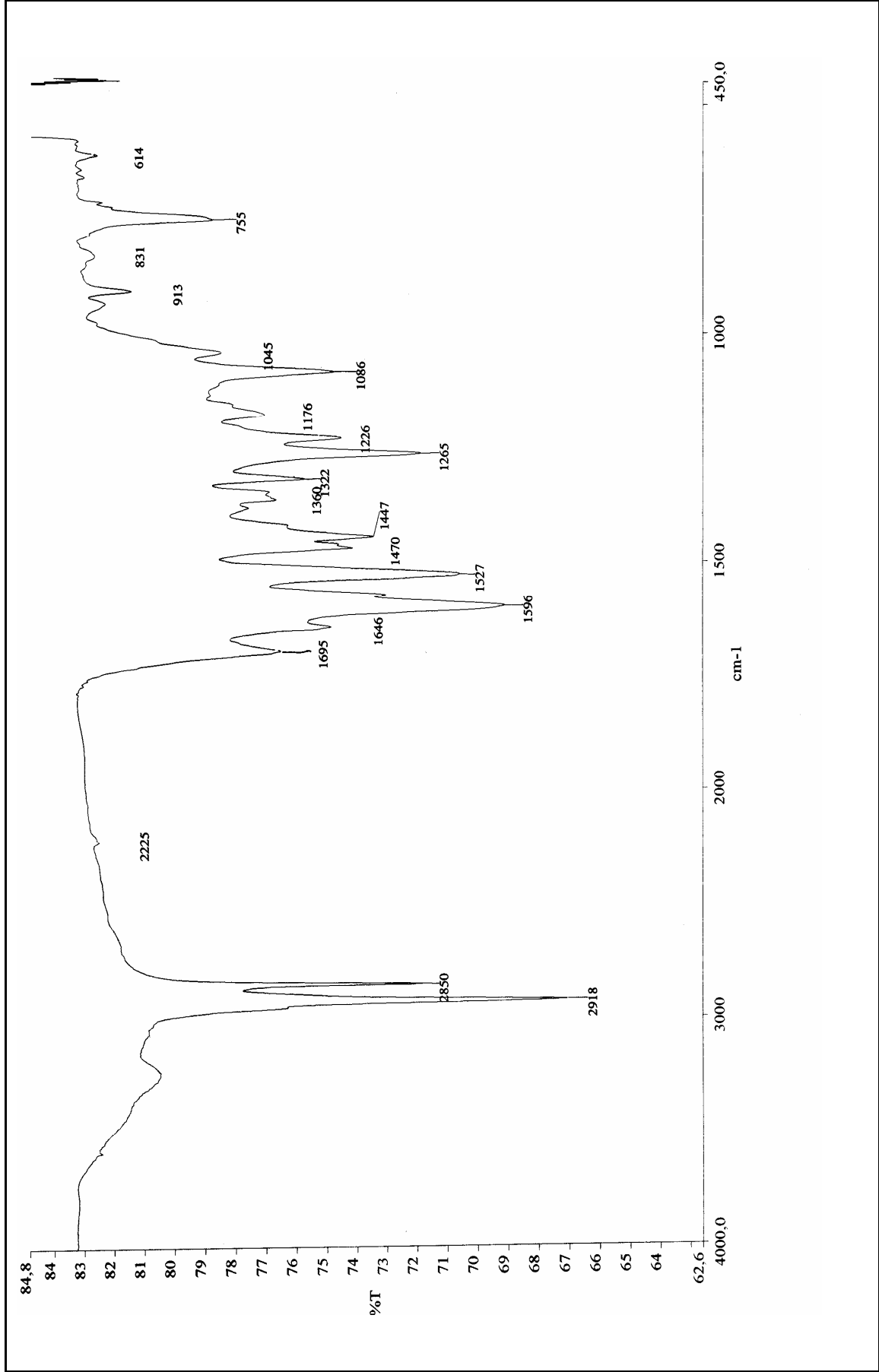
Ek Şekil 26. (11) Bileşiğinin IR spektrumu



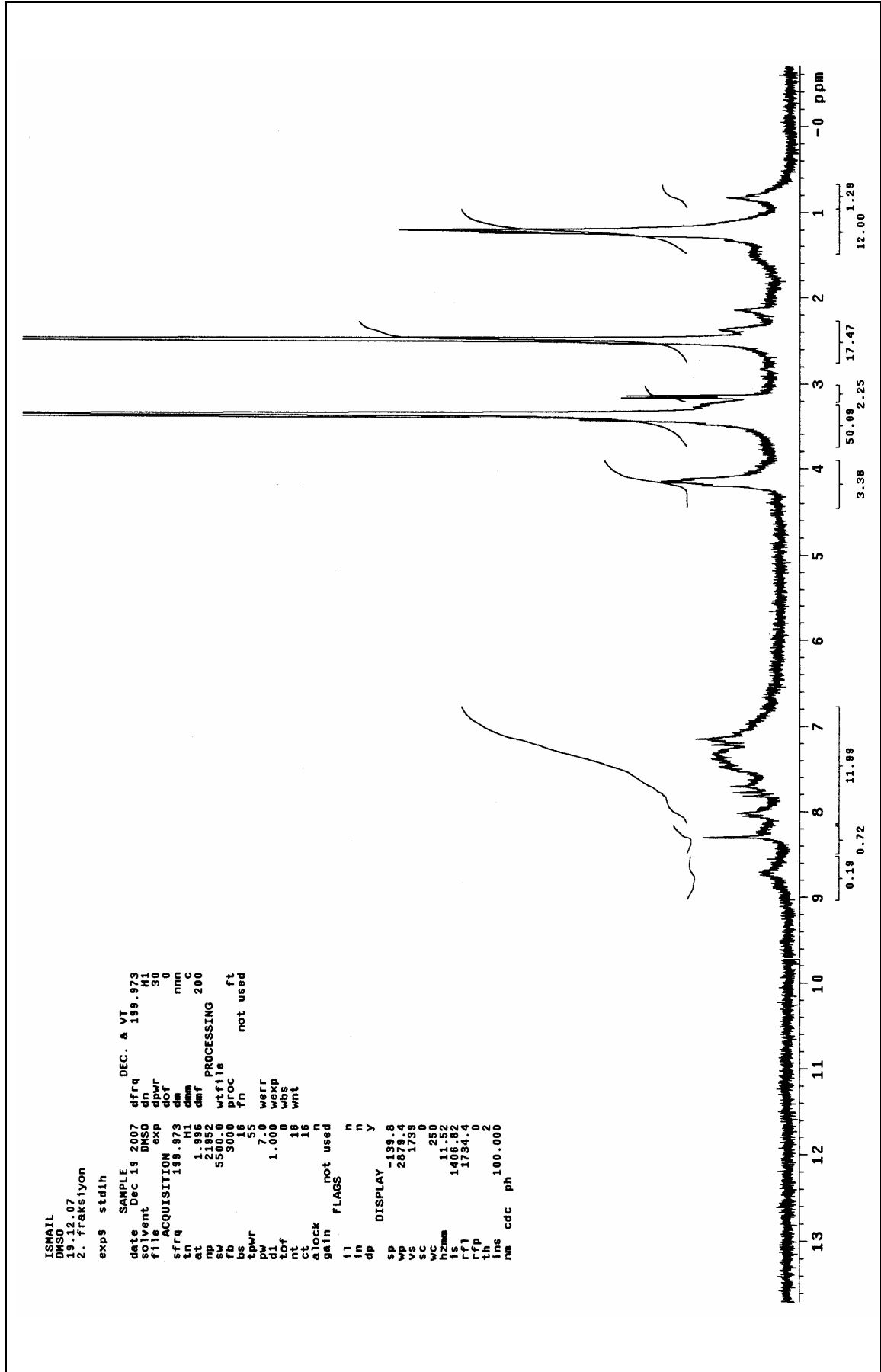
Ek Şekil 27 (11) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

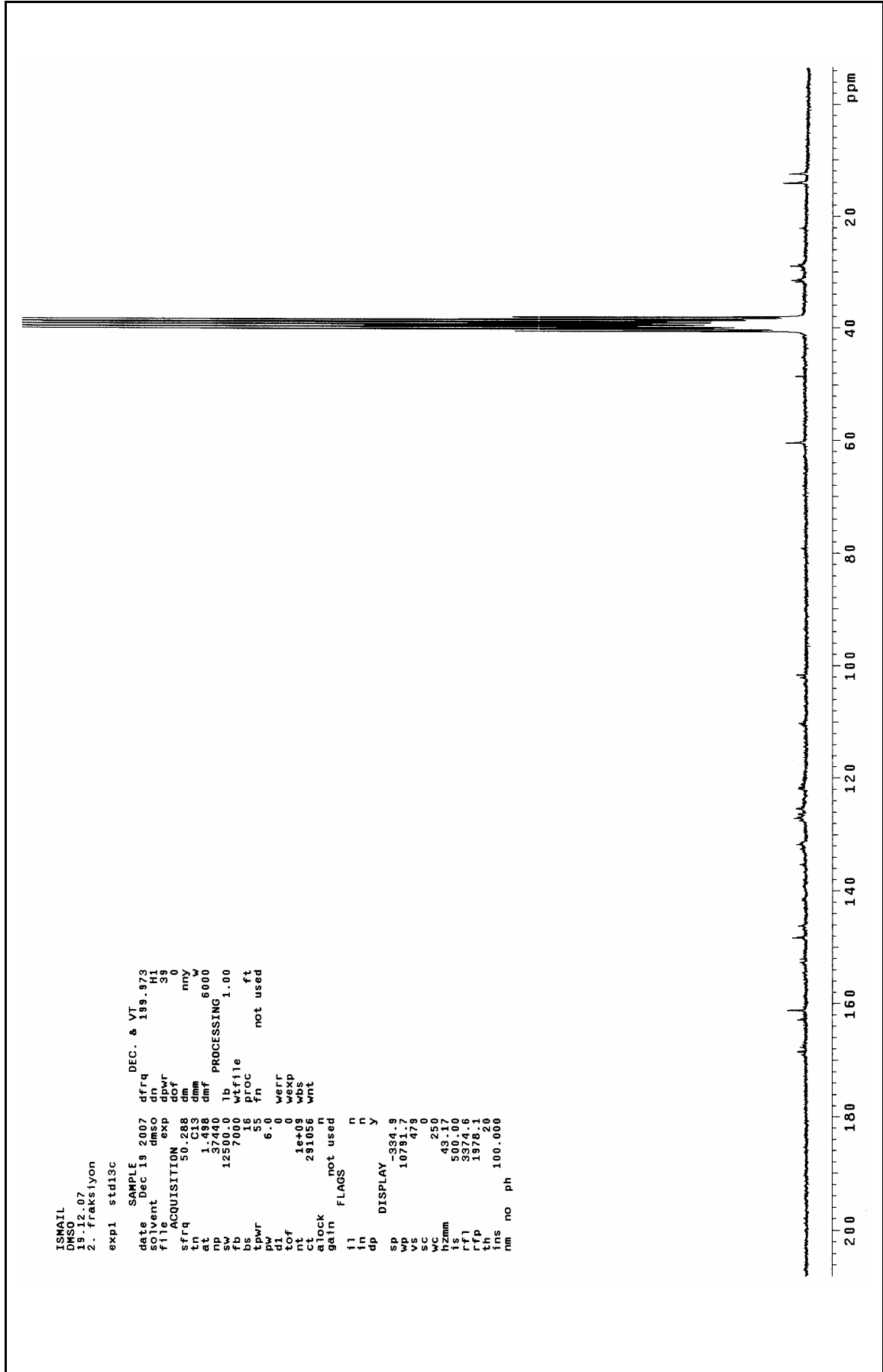


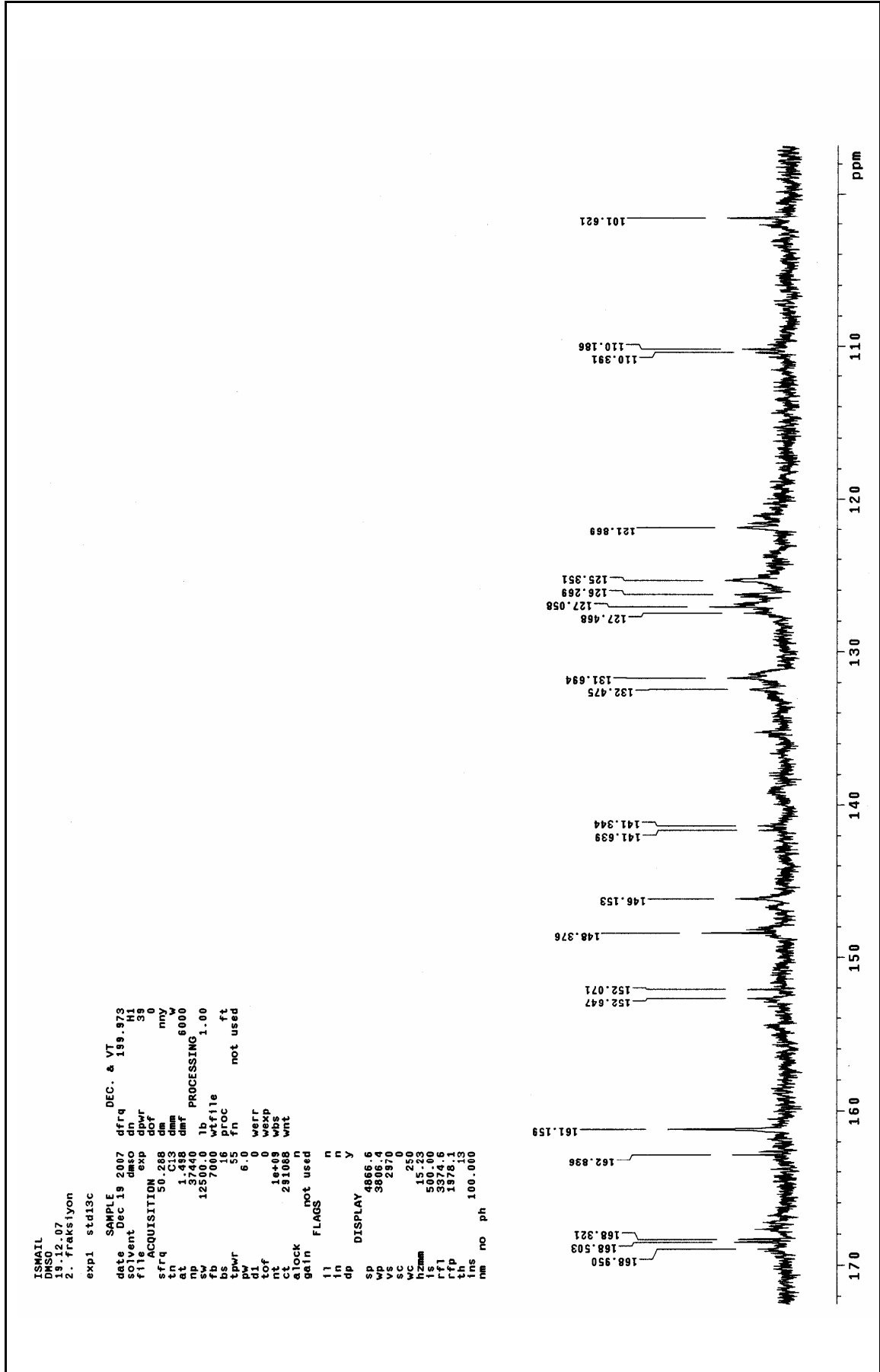
Ek Şekil 28. (11) Bileşinin kütle spektrumu

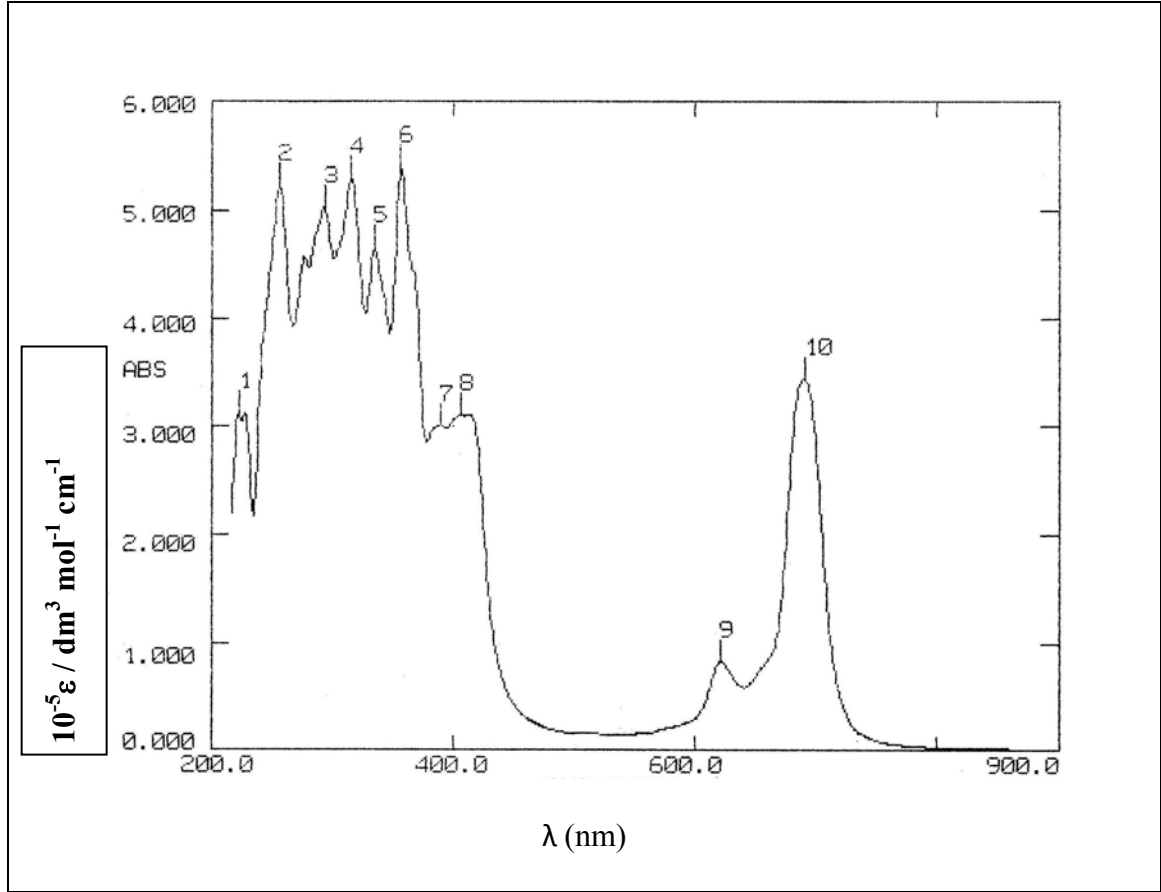


Ek Şekil 29. (12) Bileşiğinin IR spektrumu

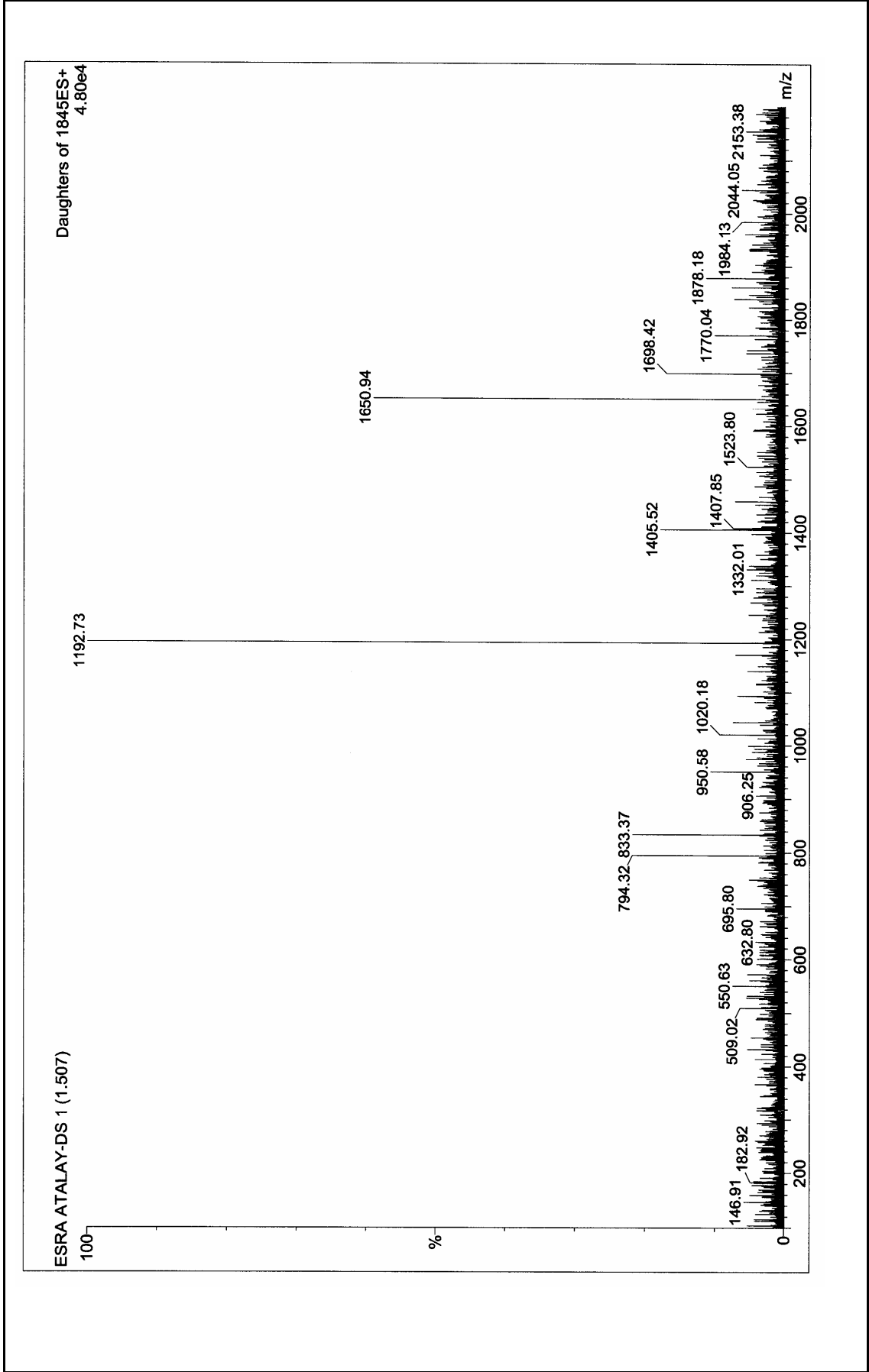
Ek Şekil 30. (12) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 31-a. (12) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

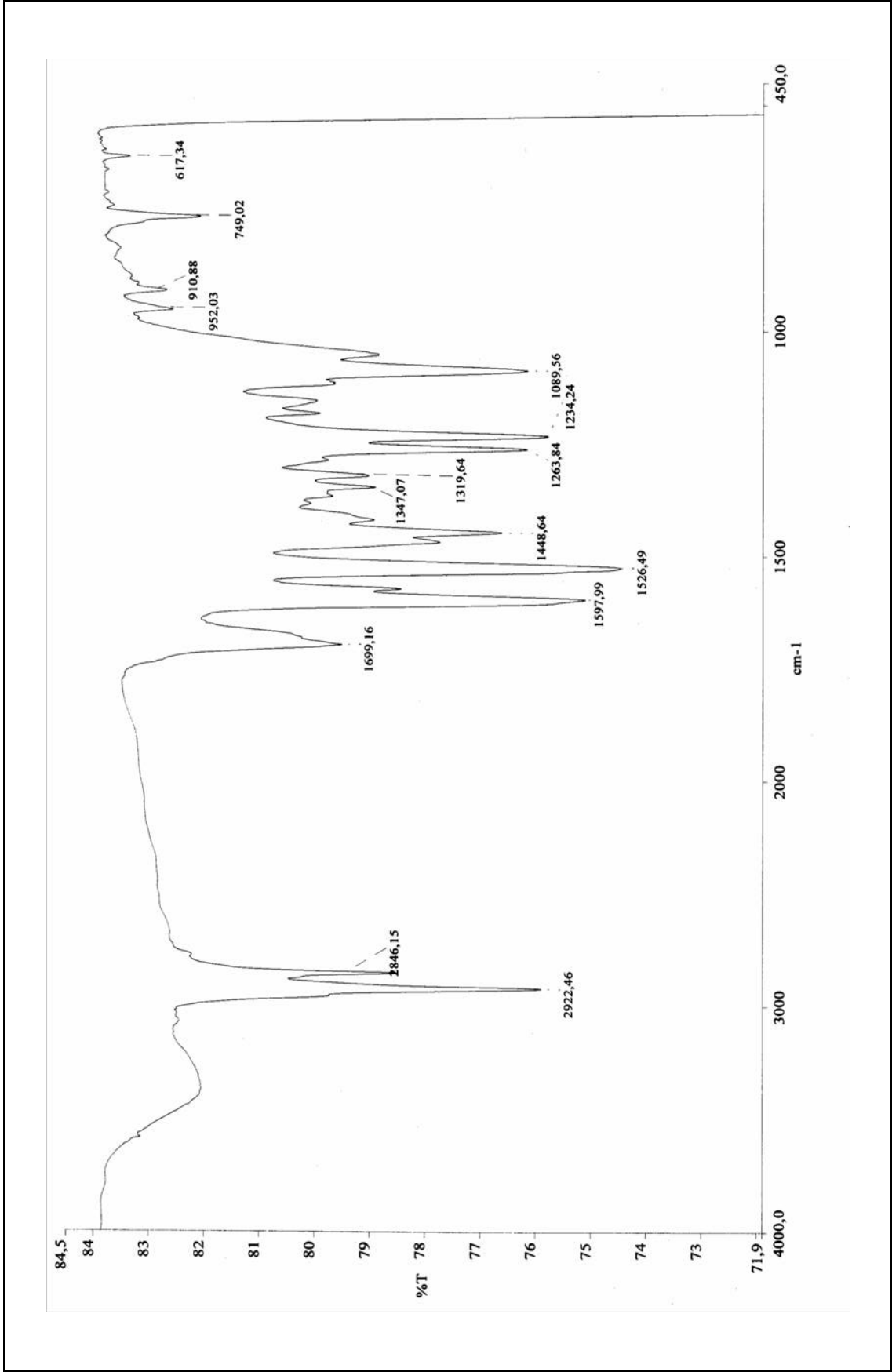
Ek Şekil 31-b. (12) Bileşiğinin ¹³CNMR spektrumu



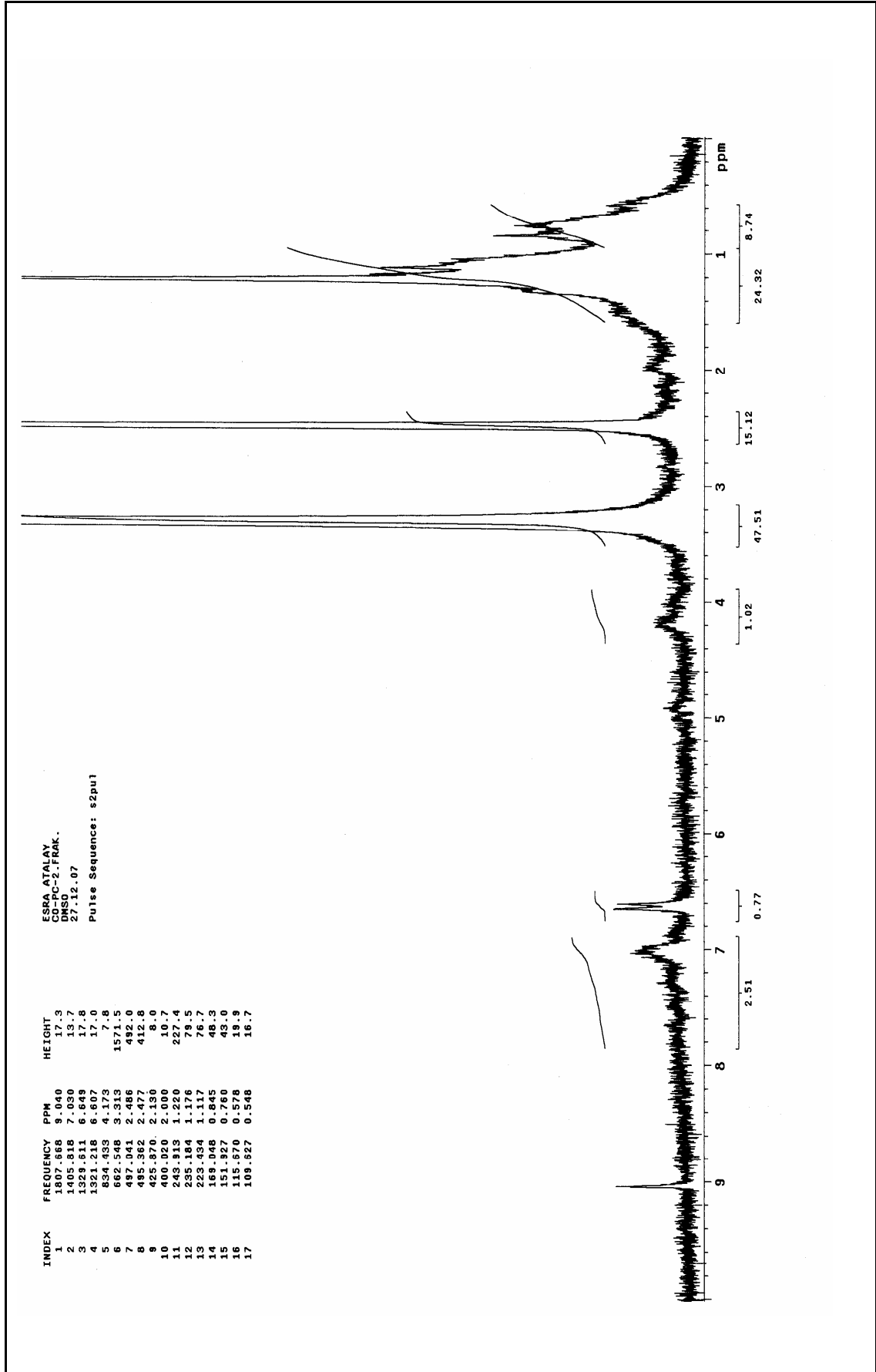
Ek Şekil 32 (12) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

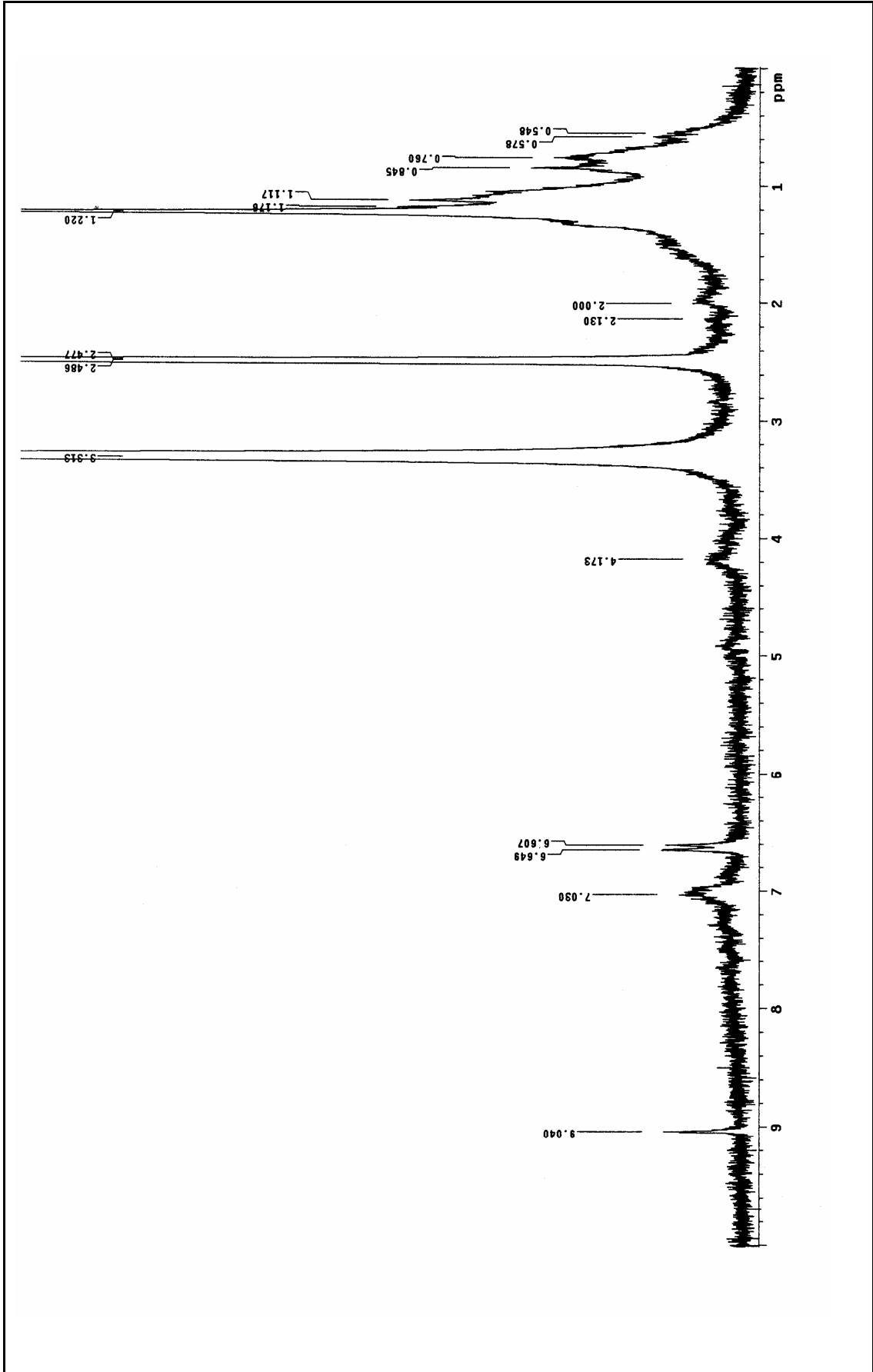


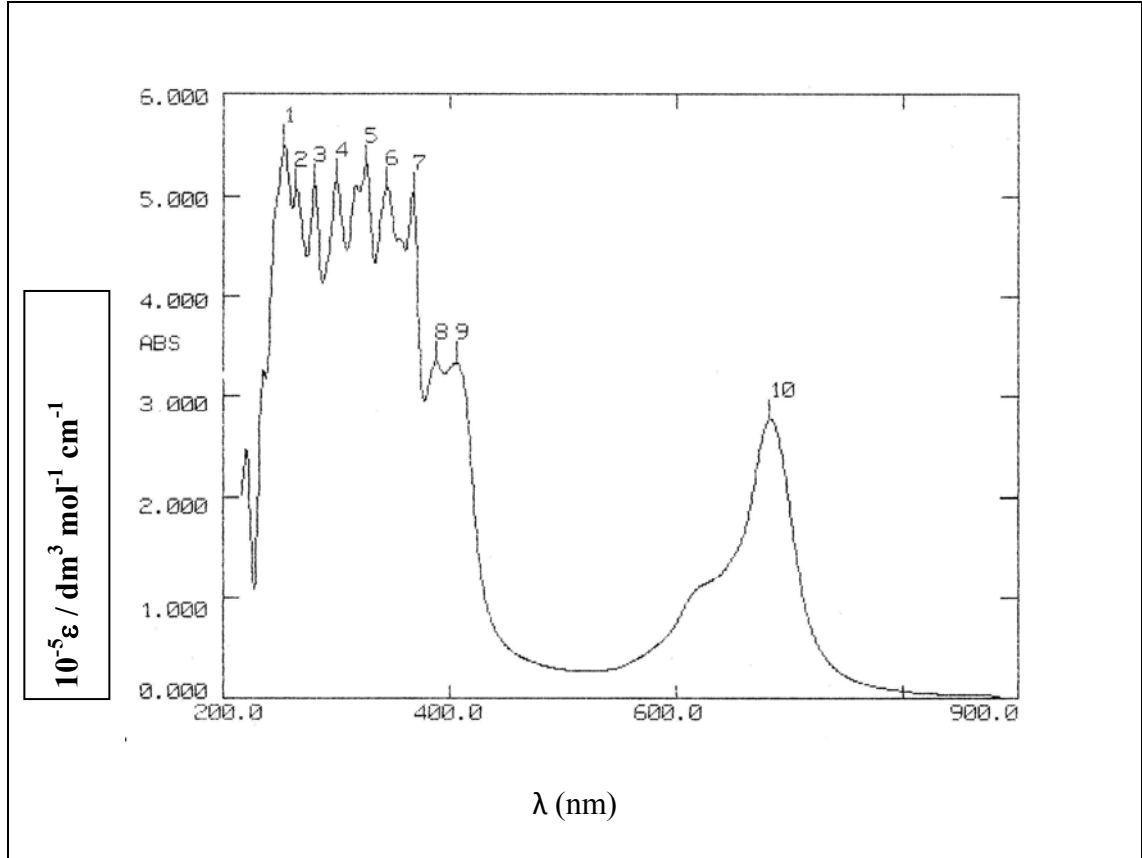
Ek Şekil 33. (12) Bileşiğinin kütle spektru



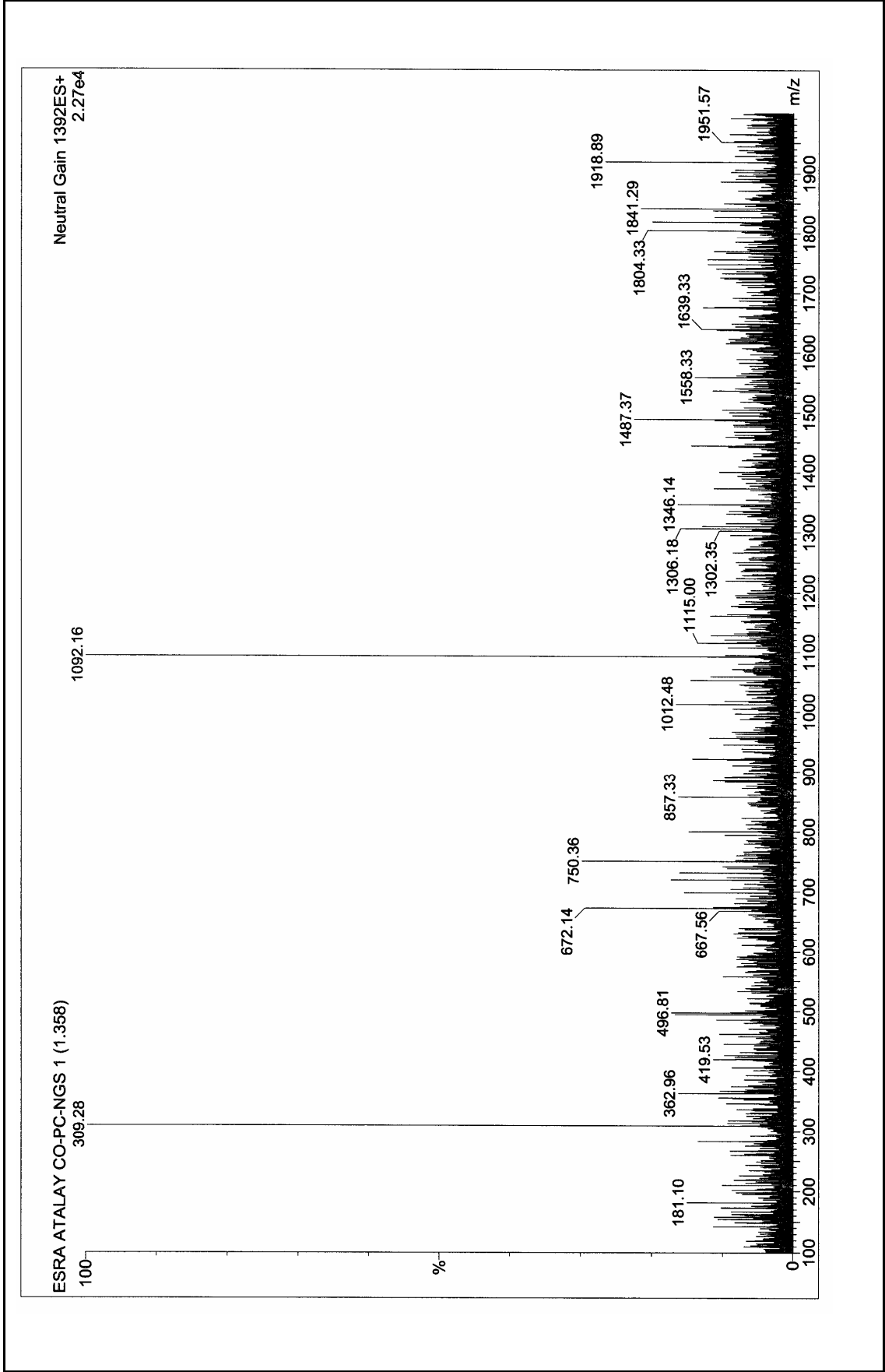
Ek Şekil 34. (13) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Sekil 35-a. (13) Bilesiğinin ¹H-NMR

Ek Şekil 35-b. (13) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$



Ek Şekil 36 (13) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 37. (13) Bileşiğinin kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Mersin'in Anamur ilçesinde doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini Atatürk İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise eğitimini Anamur Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında K.T.Ü. Kimya bölümüne girdi ve 2006 yılında lisans öğrenimini tamamladı. 2006 yılında Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.