

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK GRUP TAŞIYAN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Beytullah ERTEM

ARALIK 2007

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK GRUP TAŞIYAN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Beytullah ERTEM

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.11.2007
Tezin Savunma Tarihi : 24.12.2007**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali CİHAN
Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programında yapılmıştır. Deneysel çalışmalar Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bu doktora tezinde, literatürde kayıtlı olmayan kükürt-azot karışık donörlü makrosiklik grup taşıyan yeni ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Doktora tezimi çalıştığım sırada, engin bilgisinden, deneyimlerinden ve danışmanlığından faydalanma imkânı bulduğum tez danışmanım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, bilgi ve deneyiminden yararlanma imkânı bulduğum değerli arkadaşım ve hocam Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet BİLGİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a doktora tez izleme raporlarının incelenmesi ve değerlendirilmesindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyiminden istifade ettiğim, maddi manevi desteğini gördüğüm hocam Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e teşekkür eder, saygı ve hürmetlerimi sunarım.

Son olarak, tez yazımı sırasında her türlü yardım ve fedakârlığı göstererek destek veren, eşim Deniz ERTEM'e, kardeşim Metin ERTEM'e ve tahsilim süresince desteklerini hiç eksik etmeyen aileme teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Beytullah ERTEM

Trabzon 2007

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER LİSTESİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	3
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	10
1.2.2. Taç Eterler	10
1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi	14
1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler	15
1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler	15
1.2.4.2. Kükürt-Azot Donör Atomları İçeren Bazı Makrosiklikler	16
1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler	17
1.2.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler	18
1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme Özellikleri.....	18
1.3. Kompleks Kararlılığı Üzerine Etkiler	21
1.4. Ftalosiyanimler	21
1.5. Ftalosiyanim Türleri.....	25
1.5.1. Metallsiz Ftalosiyanimler	25
1.5.2. Metal Ftalosiyanimler	25
1.5.3. Asimetrik Ftalosiyanimler	26
1.5.4. Subftalosiyanimler	27
1.5.5. Süperftalosiyanimler	29
1.5.6. Çözünebilir Ftalosiyanimler	30
1.5.7. Polimer Ftalosiyanimler	31
1.5.8. Naftaftalosiyanimler	32

1.5.9.	Kiral Ftalosiyeninler	32
1.5.10.	Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler	33
1.5.11.	Ağaç Şeklinde Dallanmış Ftalosiyeninler	34
1.6.	Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	36
1.6.1.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden	36
1.6.2.	1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden	37
1.6.3.	Ftalimid Türevleri Üzerinden	38
1.6.4.	Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	38
1.6.5.	1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	39
1.6.6.	Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyeninler Üzerinden	40
1.6.7.	Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden	40
1.6.8.	1-İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi	41
1.6.9.	Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyeninler Üzerinden	42
1.6.10.	2-Siyanobenzamid Üzerinden	43
1.6.11.	Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyeninler Üzerinden	43
1.6.12.	Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyeninler Üzerinden.....	44
1.7.	Ftalosiyeninlerin Safılaştırma Yöntemleri	45
1.8.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları	46
1.8.1.	Katalitik Reaksiyonlar	47
1.8.2.	Substituentlerle Olan Reaksiyonlar	47
1.8.3.	Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar	48
1.8.4.	Polimerik Reaksiyonlar	48
1.9.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	49
1.10.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri	55
1.10.1.	UV-vis Spektroskopisi	55
1.10.2.	NMR Spektroskopisi	58
1.11.	Ftalosiyeninlerde Agregasyon	58
1.12.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları	62
1.13.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	64
1.14.	Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi	67
1.15.	Ftalosiyeninlerle İlgili Son Gelişmeler	68
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	71
2.1.	Kullanılan Aletler	71

2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	71
2.3.1.	1,11-Dioksa-4,8-ditiyaundekan Sentezi	72
2.3.2.	1,4,8,11-Tetratiyaundekan Sentezi	72
2.3.3.	<i>N-tert</i> -butoksikarbonilbis(2-kloroetil)amin Sentezi	72
2.3.4.	<i>4-tert</i> -Butoksikarbonil-1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan Sentezi	73
2.3.5.	1,7,10,14-Tetratiya-4-azasikloheksadekan Sentezi	73
2.3.6.	5,6-Dikloro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3 (2H)-dion Sentezi	73
2.3.7.	5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Sentezi	74
2.3.8.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	74
2.3.9.	1,2-Bis (2-hidroksietilmerkapt)4,5-disiyanobenzen Sentezi	74
2.3.10.	1,2-Bis (2-tosiloksi-etilmerkapt)4,5-disiyanobenzen Sentezi	75
2.3.11.	1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi	75
2.3.12.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi.....	76
2.3.13.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi	76
2.3.14.	1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi.....	76
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	77
2.4.1.	4,5-Bis {[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}ftalo- nitril (3) Sentezi	77
2.4.2.	5,6-Bis {[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}-1H- izoindol-1,3(2H)-diimin (4) Sentezi.....	78
2.4.3.	Diiminoizoindol Türevi (4) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyenin (5) Sentezi	80
2.4.4.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyenin (5 ^a) Sentezi.....	81
2.4.5.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyenin (6) Sentezi	82
2.4.6.	Metalsiz Ftalosiyenin Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyenin (7) Sentezi	84
2.4.7.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyenin (8) Sentezi	85
2.4.8.	4,5-Bis {[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]oksi}-1,2- dibromobenzen (10) Sentezi	86
2.4.9.	4,5-Bis {[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]oksi}ftalo- nitril (11) Sentezi	87
2.4.10.	Dibromo Türevi (10) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyenin (12) Sentezi	88
2.4.11.	Dinitril Türevi (11) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyenin (13) Sentezi	89
2.4.12.	Dinitril Türevi (11) Üzerinden Çinko (II)Ftalosiyenin (14) Sentezi	91
3.	BULGULAR	92
4.	İRDELEME	98
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	106

6.	KAYNAKLAR	109
7.	EKLER	121
	ÖZGEÇMİŞ	165

ÖZET

Bu çalışmada, periferel substituent olarak simetrik tetratiyamotoaza makrosiklik grup taşıyan yeni metallsiz ftalosiyenin (5)'i elde etmek için 1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan (2) ile 1,2-bis(2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (1)'in reaksiyonundan başlangıç maddesi olarak 4,5-bis{[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}ftalonitril (3) sentezlendi. Bunun yanında, yine metallsiz ftalosiyenin (5) sentezinde kullanmak için hazırlanan makrosiklik dinitril türevi (3) izoiminoindolin türevine (4) dönüştürülmüştür. Ayrıca, makrosiklik ftalonitril türevi (3) ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $CuCl_2$ tuzları reaksiyona sokularak sırasıyla Zn (II) (6) ve Cu (II) (8) ftalosiyenin kompleksleri elde edilmiştir. Ni (II) ftalosiyenin kompleksi (7), metallsiz ftalosiyenin türevi (5) üzerinden sentezlenmiştir. Diğer yandan, simetrik makrosiklik grup ihtiva eden metallsiz ftalosiyenin (13) sentezlendi. Bu amaçla, 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (9) ile 1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan (2) uygun koşullarda reaksiyona sokularak makrosiklik dibromo türevi (10) sentezlendi. Hazırlanan bu dibromo türevi (10) aşırı $CuCN$ ile muamele edilerek makrosiklik ftalonitril türevi (11) elde edilmiştir. Metallsiz ftalosiyenin (13) türevi ftalonitril türevi (11) üzerinden sentezlenmiştir. Ayrıca, Zn (II) ftalosiyenin kompleksi (14), ftalonitril türevi (11) ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın reaksiyonundan hazırlandı. Bunlara ilave olarak Cu (II) ftalosiyenin (12), makrosiklik dibromo türevi (10) ile aşırı $CuCN$ 'ün kuru kinolinli ortamdaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu orijinal bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$, IR, kütle ve UV-vis spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Heterotaç eter, agregasyon, izoiminoindolin, ftalonitril, ftalosiyenin, metal kompleksi, metaloftalosiyenin, çözünür ftalosiyenin

SUMMARY

Studies on the Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Containing Mixed Donor Macrocyclic Moieties

In this work, we synthesized 4,5-bis{[2-(1,4,10,13-tetrathia-7-azacyclohexadecane-7-yl)ethyl]thio}phthalonitrile (3) as a starting reagent by the reaction of 1,2-bis(2-tosyloxyethylmercapto)-4,5-dicyanobenzene (1) with 1,7,10,14-tetrathia-4-azacyclohexadecane (2) to obtain metal-free phthalocyanine (5) containing symmetrical tetrathiamonoaza macrocyclic units as peripheral substituent groups. In addition to this, macrocyclic dinitrile derivative (3) prepared to use in the synthesis of metal-free phthalocyanine (5) was changed into isoiminoindoline derivative (4). We also obtained Zn (II) (6) and Cu (II) (8) phthalocyanine complexes by the treatment of macrocyclic phthalonitrile derivative (3) with $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CuCl_2 salts respectively. Ni (II) phthalocyanine (7) was synthesized from metal-free phthalocyanine (5). On the other hand, metal-free phthalocyanine (13) containing symmetrical macrocyclic groups was synthesized. For this purpose, we treated 1,7,10,14-tetrathia-4-azacyclohexadecane (2) with 1,2-bis(2-iodoethoxy)-4,5-dibromobenzene (9) under suitable reaction conditions to synthesize macrocyclic dibromo derivative (10). This dibromo derivative (10) was treated with excess amount of CuCN to obtain macrocyclic phthalonitrile derivative (11). Metal-free phthalocyanine (13) was synthesized from phthalonitrile derivative (11). We also prepared Zn (II) phthalocyanine complex (14) from phthalonitrile derivative (11) and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Besides this, Cu (II) phthalocyanine (12) was obtained from the reaction of macrocyclic dibromo derivative (10) and excess amount of CuCN in dry quinoline. The structures of all these original compounds were identified by using elemental analysis, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$, IR, mass and UV-vis spectroscopic data.

Keywords: Heterocrown ether, aggregation, isoiminoindoline, phthalonitrile, phthalocyanine, metal complex, metallophthalocyanine, soluble phthalocyanines

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı	7
Şekil 2.	Pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanınların önerilen yapısı	8
Şekil 3.	<i>p</i> -Substituent içeren fenoller ile formaldehitden elde edilen zinke kaliksarenler	8
Şekil 4.	Titanyum(IV) ile kaliks[4]aren'in sandviç tarzında kompleks oluşumu	9
Şekil 5.	Dibenzo-18-taç-6 sentezi	11
Şekil 6.	Benzo-18-taç-6 ve benzo-12-taç-4	12
Şekil 7.	Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması (a) benzo-18-taç-6 ile bir K ⁺ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki benzo-12-taç-4 ile Na ⁺ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandwich tipi kompleks	13
Şekil 8.	Aromatik taç polieterlerin sentezi	14
Şekil 9.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentezi	15
Şekil 10.	Hegzatiya-diaza bisiklo makrosikliğinin sentezi	16
Şekil 11.	Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	17
Şekil 12.	Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri	18
Şekil 13.	Metal ftalosiyanınların ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu kare düzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6- koordinasyonlu tetrahedral, d) 8-koordinasyonlu kare-antiprizma	22
Şekil 14.	Subftalosiyanın (SubPc) ve süperftalosiyanın (SuperPc)	23
Şekil 15.	1,2-Nc(C _{4h} izomeri), 2,3-Nc, 2,3-Ac ve 9,10-Phc ftalosiyanınlar	24
Şekil 16.	AAAB Tipinde asimetric ftalosiyanın sentezi	27
Şekil 17.	Binükleer subftalosiyanın izomerlerinin eldesi	28
Şekil 18.	Substitue süperftalosiyanın sentezi	30
Şekil 19.	1,4- Substitue ftalosiyanın ve 2,3-substitue ftalosiyanınların gösterimi	31
Şekil 20.	Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın	33
Şekil 21.	Çok çekirdekli ftalosiyanın	34
Şekil 22.	İlk ağaç şeklinde dallanmış ve suda çözünebilir ftalosiyanın	35
Şekil 23.	Aksiyal ligandlı ağaç şeklinde dallanmış ftalosiyanın	35

Şekil 24.	Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi	36
Şekil 25.	1,3-Diiminoizoidol türevlerinden ftalosiyanın eldesi	37
Şekil 26.	Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	38
Şekil 27.	4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi	39
Şekil 28.	1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	39
Şekil 29.	Süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi	40
Şekil 30.	3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanın eldesi	41
Şekil 31.	1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın eldesi	41
Şekil 32.	Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi	42
Şekil 33.	2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi	43
Şekil 34.	Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi	44
Şekil 35.	Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi	44
Şekil 36.	Ftalosiyanınların substituentlerle olan reaksiyonları	47
Şekil 37.	Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar	48
Şekil 38.	[Fe ^{III} (PcS)], Orange II ve rodamin B'nin formüllerinin gösterimi	53
Şekil 39.	Sulu ortamda [Fe(PcS)]/H ₂ O ₂ sisteminde görünür ışınlama ile organik kirliliklerin ışıkla bozunması ile ilgili önerilen mekanizma	53
Şekil 40.	[Fe(PcS)](1.7x10 ⁻⁵ M), H ₂ O ₂ (1x10 ⁻³) ve pH=3'de Salisilik asidin fotobozunması(SA, 1x10 ⁻⁴) sırasında ışınlama süresine karşı SA, [Fe(PcS)] ve H ₂ O ₂ 'in derişimlerdeki değişim grafiği	54
Şekil 41.	Metalsiz ftalosiyanın için beklenen UV-vis spektrumu	56
Şekil 42.	D _{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanın için beklenen genel UV-vis spektrumu	56
Şekil 43.	Yük geçişlerinin gözleendiği bir metaloftalosiyanın UV-vis spektrumu	57
Şekil 44.	Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu	57
Şekil 45.	PcH ₂ 'nin dodekan çözeltisinde derişime bağı UV-vis spektrumu (Derişim aralığı 7.74x10 ⁻⁶ - 4.89x10 ⁻⁴ M). Okların yönü derişim artışını göstermektedir	60
Şekil 46.	H ₂ Pc'nin kloroformda (11 µM) farklı sıcaklıklarda (- - -) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik soğurma spektrumu	61
Şekil.47.	Metalsiz ftalosiyanın 1a ve silisyum ftalosiyanın 1b'nin formülleri	62
Şekil 48.	Bakır(II) ftalosiyanın'ın α-ve β-formları	63
Şekil 49.	Mesofaz 12' nin önerilen yapısının şematik gösterimi	65
Şekil 50.	Kloroformda 12 nolu jelin transmisyon elektron mikrofilmleri	65
Şekil 51.	12-16 Nolu ftalosiyanınların formülleri	66

Şekil 52.	Metaloftalosiyenin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler	67
Şekil 53.	Metalsiz ftalosiyenin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler.....	68
Şekil 54.	Mikrodalga ışınlar kullanarak sentezlenen 14-üyelı tetraaza makrosiklik grup taşıyan ftalosiyenin türevi	69
Şekil 55.	<i>tert</i> -Butilcalix[4]aren köprülü çift katlı lutenyum ftalosiyenin	69
Şekil 56.	Diaza-18-taç-6 makrosiklik birimleri taşıyan polimer ftalosiyenin türevi.....	70
Şekil 57.	(3) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	78
Şekil 58.	(4) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	79
Şekil 59.	(5) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	81
Şekil 60.	(5 ^a) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	82
Şekil 61.	(6) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	83
Şekil 62.	(7) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	84
Şekil 63.	(8) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	85
Şekil 64.	(10) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	87
Şekil 65.	(11) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	88
Şekil 66.	(12) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	89
Şekil 67.	(13) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	90
Şekil 68.	(14) Bileşığının elde ediliş reaksiyonu	91

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Boyalar ile pigmentler arasındaki farklar	49
Tablo 2.	Sentezlenen ftalosiyanınların UV-vis spektral değerleri	92
Tablo 3.	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri	93
Tablo 4.	Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm ⁻¹)	94
Tablo 5.	Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri (δ= ppm)	95
Tablo 6.	Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri (δ= ppm)	96
Tablo 7.	Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumu değerleri	97

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Absorbans (soğurma)
Ac	: Antrasenoftalosiyenin
CD	: Sirküler dikroizm
CDCl ₃	: Dötero kloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetil formamid
DMSO-d ₆	: Dötero dimetilsülfoksit
E.n.	: Erime noktası
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
EtOH	: Etanol
FDT	: Fotodinamik terapi
g	: Gram
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	: İnfrared spektroskopisi
LB	: Langmuir-blodgett
M	: Molarite
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
Nc	: Naftoftalosiyenin
NLO	: Non-lineer optik
nm	: Nanometre
OPC	: Organik fotoyarıiletkenler
PcH ₂	: Metalsiz ftalosiyenin
PcM	: Metaloftalosiyenin
Ph	: Fenil
Phc	: Fenantrenoftalosiyenin
py	: Piridin
R	: Alkil

SA	: Salisilik asit
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
Å	: Angström
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
⁰ C	: Santigrat derece
ε	: Molar soğurma katsayısı
λ	: Dalga boyu
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler iyon piki
MS (ES ⁺)	: Kütle spektroskopisi (elektro sprey iyonizasyon)
δ _{ppm}	: Kimyasal kayma değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Valans bağ teorisinin geçerli olduğu eski dönemlerde bazı maddeler kimyacılar çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler demişlerdir. Ancak günümüzde bu tür maddeler daha çok “koordinasyon bileşikleri”, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” denir. Koordinasyon kimyası son 70-80 yıldan beri hızlı bir gelişme göstermiş olup bu bilim dalının gelişme hızı günümüzde organik kimyanın gelişme hızıyla kıyaslanabilir duruma gelmiştir [1]. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [2].

İlk koordinasyon bileşiğinin ne zaman sentezlendiği tam olarak 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 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ kompleksinin de en eski ammin-metal kompleksi olduğu kabul edilir [1].

Koordinasyon kimyasını valans bağ teorisinin etkisinden kurtaran ve koordinasyon bileşiklerini bugünkü modern bilim anlayışına uygun bir biçimde ele alan ilk bilim adamı Alfred Werner'dir [1]. Aynı zamanda modern koordinasyon kimyanın da babası sayılan Alfred Werner, 1866 yılında doğdu ve hayatının büyük bir kısmını Zürih'de geçirdi. Werner, oksidasyon sayısına eşit olmayan (birinci valens) bir grup molekülün bir atoma bağlandığını (bunları ikinci valens diye isimlendirmiştir) ifade ederek koordinasyon kimyasına yeni bir soluk getirmiştir. Bunun da ötesinde 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 [2].

Werner ve öğrencileri, ortaya attıkları postulatları desteklemek için pek çok bileşik sentezlediler. Daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun

çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini gösterdiler ve Werner'e bu çalışmasından dolayı 1913 yılında Nobel ödülü verildi [2].

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 nötr 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 [1].

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 atomuna 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 [1].

Bir koordinasyon bileşiğinde katyona 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 [2]. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner'in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. 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 yüzde yüz iyonik karakterde değildir ve çözeltide 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 metodlarla 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].

Valans Bağ Teorisi, koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teoridir. Bu teori; merkez atomunu valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre kationlar ancak valans sayısı kadar bağ yapabilir. Bu yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir [2]. 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 Valans 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. 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 kationlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayisinde, polimerizasyon endüstrisinde, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktif olarak, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [6].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

En az 9 üyeli ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine "makrosiklik bileşikler" adı verilir [7]. Tipik olarak makrosiklik halka, oksijen, azot,

kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi heteroatomları içerir [8]. Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yeri vardır. Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde merkezde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (oyuk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür [7]. Makrosiklik bileşikler anyon ya da katyon bağladıklarında bazı yapısal değişikliklere uğrarlar.

Porfirin, korrin halkası ve diğer makrosiklik bileşikler uzunca bir süredir bilinmelerine rağmen anyon ve katyon bağlayabilme özelliği gösteren sentetik makrosiklik bileşiklerin hazırlanması ve reaksiyonlarının incelenmesi yeni bir konudur. Bu konuyla ilgili özellikle son otuz yıldır önemli çalışmalar yapılmıştır.

Makrosiklik bileşikler yalnızca porfirin ve korrin halkasından ibaret değildir. Bunların dışında da çok önemli makrosiklik yapılar mevcuttur. Örneğin ftalosiyaninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, spherandlar, homo- ve heterotaç eterler ve daha birçok bileşik grubu bu sınıfta yer alır. Önemli makrosiklik yapılardan olan homo- ve heterotaç eterler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli afinite gösterirler. Bu sebeple biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [9].

Tıpkı basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi makrosiklik ligandlarda da metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir kavite (oyuk) mevcuttur. Bu kavitenin büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısıyla orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman on iki -onyedi üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman on beş-yirmibir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman onsekiz – yirmi beş üyeli makrosiklikler meydana gelir [10].

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali, geçiş metalleriyle ya da diğer iyonlarla kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi”ne uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihli etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asitlerin ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron

göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [11].

Sentetik makrosiklikler üzerine yazılan çok az sayıdaki rapor, 1960 öncesine aittir. Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları, 1950'lerde bazı makrosiklik ligandların sentezini rapor ettiler. Tri- ve tetradentat ligandlar olarak da adlandırılan bu ligandların bir kısmı porfirinler ve ftalosiyeninlerle ilgilidir [8]. Bu yeni makrosiklik bileşiklerin bakır, nikel ve kobalt kompleksleri rapor edilmiştir. Siklamın sentezi ilk olarak 1936 yılında rapor edilmesine rağmen siklamın kobalt ve nikel kompleksleri 1960'ların ortalarına kadar elde edilememiştir [12,13].

Curtis 1960'lı yılların başında, Schrauzer, Umland ve Thierig 1962 yılında yeni sentetik makrosiklik komplekslerin sentezleriyle ilgili bir dizi çalışmalar yaptılar [14]. Çalışılan bileşiklerin çeşitliliği ve sahası kısıtlı olmasına rağmen 1964'den sonra makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyası hızlı bir şekilde gelişme gösterdi. Makrosiklik bileşiklerin, önemli doğal bileşiklere model olabileceği gerçeği bu gelişmede önemli bir etkidir.

Pedersen'in, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor etmesinden sonra [7], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmıştır [10]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek birçok taç eter türeві sentezlendi. Bunlardan bazıları, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyeninlerdir.

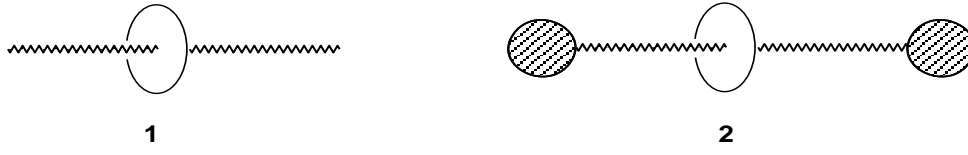
Son yıllarda en çok ilgi çeken alanlardan birisi de *konak-konuk* kimyasıdır. *Konak*, *konuk*, *kompleks* terimleri, ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [15]. *Konak-konuk* kimyası, uygun büyüklük ve biçime sahip organik *konak* moleküllerle kompleks yapabilecek özellikteki organik 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 düşünülmesine rağmen Cram ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalar neticesinde bu etkileşimlerin hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde olabileceğini belirtmişlerdir. *Konak* bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. *Konuk* ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [16].

Moleküler kimya, kovalent bağ kimyası, moleküler türlerin özelliklerini, yapılarını ve transformasyonunu yönlendiren ve açığa çıkaran kurallarla ilgilidir. Başka bir deyişle moleküler kimya kovalent bağ esasına dayanır. *Supramoleküler kimya*, moleküller arası bağ kimyası, iki veya daha fazla kimyasal türün moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan daha kompleks organize yapıları inceleyen bir bilim dalıdır. Kısaca moleküler kimyayı da içine alan moleküller arası etkileşimlerin kimyası şeklinde ifade edilebilir. Moleküler bağlanma ve seçicilik, verilen herhangi bir reseptörün bir veya daha fazla substratı bağlayabilmesi ve seçiciliği ile ilgili enerjiyi ve bilgiyi ifade eder. Bu yüzden, moleküler bilginin dışarı atılması (supramoleküler) ve depolanması (moleküler) şeklinde de tarif edilmektedir. *Moleküler reseptörler*, iyonlarla veya moleküllerle seçimli kompleks oluşturabilen kovalent bağlı organik bileşiklerdir. *Substratlar*, organik, inorganik ya da biyolojik tüm katyonik, anyonik ve nötral türleri içermektedir. *Reseptör kimyası*, sentetik reseptör moleküllerin kimyası, sadece geçiş metalleriyle sınırlı olmayıp tüm substrat türlerini içeren genişletilmiş koordinasyon kimyası şeklinde düşünülebilir. Burada kullanılan terimler supramoleküler kimyanın dilini oluşturmaktadır. Bilgi reseptörün yapısında, bağlanma bölgelerinde (sayısı, doğası, dizilişi) ve σ bağıyla sarılan ligand tabakasında depolanabilir. Bu bilgi süpermolekülün oluşum ve ayrışma sabitleri ile dışarı atılabilir. Bir süpermolekülün ($\rho\sigma$) bileşenleri, reseptör (ρ) ve substratlar (σ) şeklinde isimlendirilmektedir [17,18].

Supramoleküler türler, bileşenlerinin uzaysal düzenlenmesiyle, süper yapılarıyla ve bileşenleri bir arada tutan moleküller arası bağların doğasıyla karakterize edilirler. Supramoleküler türler çok iyi belirlenmiş yapısal, konformasyonel, termodinamik, kinetik ve dinamik özelliklere sahiptirler. Moleküller arası etkileşimler, uzaklık ve açılara bağlı olarak, kuvvet derecelerine ve yönelmelerine bakılarak farklılaştırılabilir. Bu etkileşimler: metal iyonu koordinasyonu, elektrostatik kuvvetler, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri vb. etkileşimlerdir. Bununla birlikte moleküller arası kuvvetler kovalent bağlardan daha zayıftır, öyle ki supramoleküler türler, moleküllerden termodinamik yönden daha az kararlı, kinetik olarak daha labil ve dinamik olarak da daha esnektir. Bu nedenle supramoleküler kimya yumuşak bağlarla ilgilidir ve “*soft kimya*” olarak adlandırılır [19].

Supramoleküler bileşiklerin bakir alanlarından biri rotaksenlerdir. *Rotaksenler*, ipliğe geçirilmiş bir tesbih tanesini andıran, lineer ve siklik türlerin moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan bileşiklerdir. Rotaksen terimi Latince “*tekerlek*”

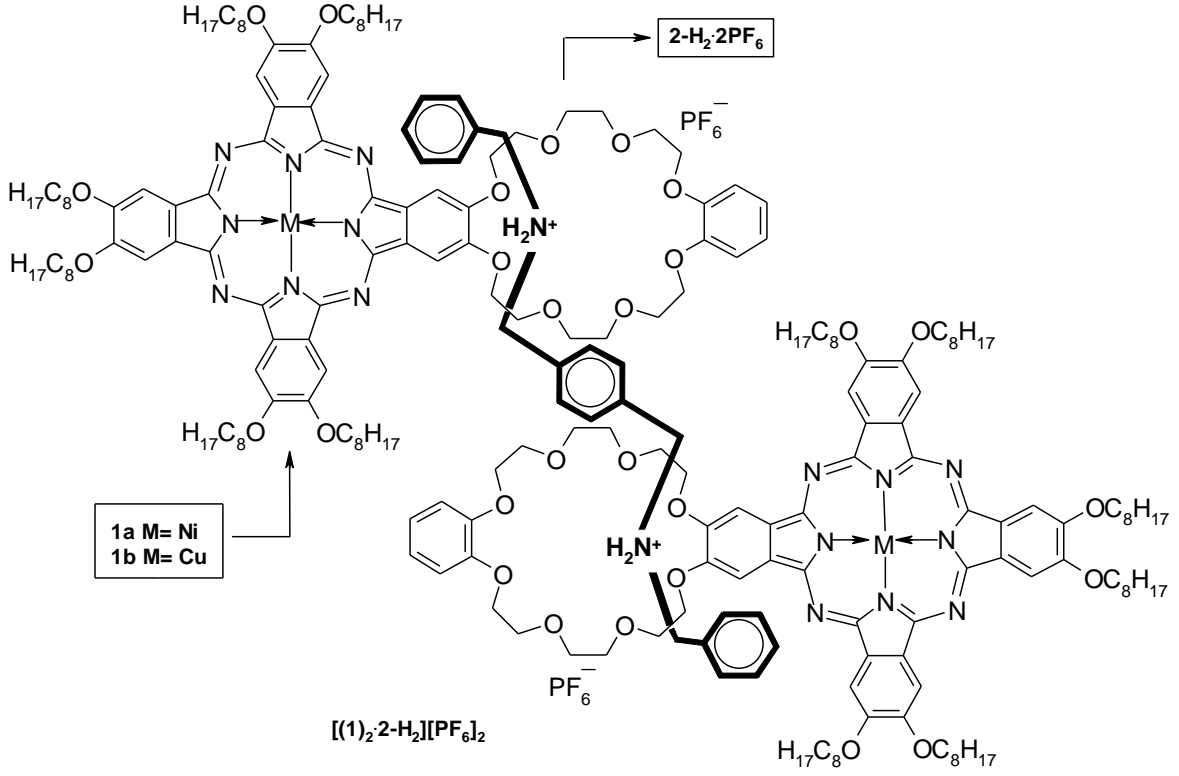
ve “aks” kelimelerinden türetilmiştir. Rotaksenler moleküler ağırlıklarına göre ikiye ayrılır: a) 1 tipindeki yapılara düşük molekül ağırlıklı rotaksenler adı verilir. 1 tipindeki yapılar, temel rotaksen tanımına uymakla beraber, potansiyel olarak kararsız olduklarından *pseudorotaksenler* şeklinde de tarif edilirler; b) 2 tipindeki yapılara yüksek molekül ağırlıklı rotaksenler (polirotaksenler) adı verilir. 1 tipindeki yapı oluştuktan sonra lineer zincirin uçlarına hacimli grupların eklenmesiyle elde edilirler. Bu hacimli gruplara “düğüm” veya “tapa” adı verilir. Bu düğümler yapının bozunmasını önler. 1 ve 2 tipindeki rotaksenler (Şekil 1)’de gösterilmiştir [20-23].



Şekil 1. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı

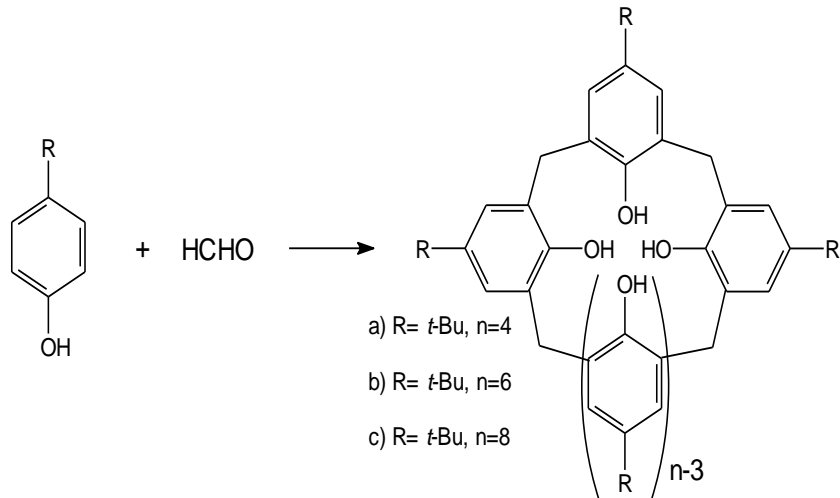
İlk pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanın örneği Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada orta büyüklükte kaviteye sahip dibenzo-24-taç-8 ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninler (NiPc ve CuPc) ile dibenzilamonyum hekzafloro fosfat uygun şartlarda reaksiyona sokularak pseudorotaksenler sentezlenmiş, organizasyon ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [24]. Elde edilen pseudorotaksenin yapısı (Şekil 2)’de gösterilmiştir.

İyonofor grubu bileşiklerin diğer bir ailesi de *kaliks[n]aren*’lerdir. Bu sınıf bileşikler uzun süredir bilinmesine rağmen, yüksek erime noktasına sahip oldukları için yapıları aydınlatılamamıştır. Kaliks[n]aren’ler, *p*-substitue fenoller ile formaldehitin bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan siklik yapıdaki oligomerlerdir [25]. Buradaki *n* ($n \geq 4$) sembolü tekrarlanan halkaları temsil eder. Bu bileşikler biçim olarak benzedikleri için eski Yunancada *Calix Crater* sözcüklerinden türetilmiştir. Bunların pek çoğunun şekli Grek vazosu (içki kadehi) şeklindedir. X-ışını kırınım çalışmalarıyla *p*-tertbutikaliks[4]aren’lerin yapıları aydınlatılmış ve merkezi kavite içerisine bir mol toluen bağladığı tesbit edilmiştir. Bu çalışmalardan sonra iyonofor olarak kullanılabilmesinin ortaya çıkması, özellikle alkali ve toprak alkali metallerle seçimli (konak-konuk) kompleks oluşturmalarından dolayı son yıllarda oldukça fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. Zinke ve Ziegler’in tek basamakta sentezledikleri siklik oligomerlerin reaksiyonu (Şekil 3)’de verilmiştir.



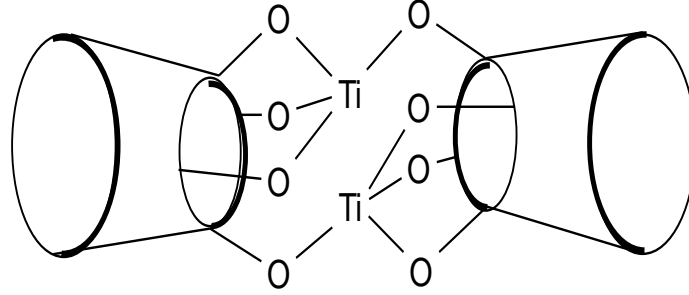
Şekil 2. Pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanın önerilen yapısı

Kaliksarenler merkezi kavimleri, alt bölgesindeki (lover rim) -OH grupları ve üst bölgesindeki (upper rim) *p*-substituentler (*tert*-butil) ile ilginç bir geometrik yapı oluştururlar. Makromoleküler bileşimin genellikle çözünmemesi ve ancak bazı organik çözücülerde çözünmesi de diğer bir ilginç özelliğidir. Bu bileşiklerin özellikle UO_2^{+2} 'nin



Şekil 3. *p*-Substituent içeren fenoller ile formaldehitten elde edilen zinke kaliksarenler

Mg^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} varlığında seçimli olarak bağlanması da enteresandır. Bu nedenle deniz suyundan uranyumun geri kazanılmasında bu bileşikler kullanılır. Kaliksarenlerin kullanım alanları özet olarak şöyle sıralanabilir: sezyumun geri kazanılması, çözeltilerden laktik asidin geri kazanılması, saç boyalarının bileşenleri, iyon selektif elektrot, polimerizasyonu hızlandırıcı, stabilizatör, suyun saflaştırılmasında trihalometanları ($CHCl_3$, $CHClBr_2$, $CHCl_2Br$ ve $CHBr_3$ gibi) tutucu reaktif olarak ve sıvı kristal vb. gibidir. Kaliksarenlerin alkali ve toprak alkali metallerle kompleksleşme özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmasına rağmen, geçiş metalleri ile kompleksleşme özelliklerinin araştırılmasına 1980'lerden sonra başlanmıştır. Örneğin, iki mol kaliks[4]aren ile 2 mol titanyum, sandviç tarzında alkoksit oluşturur. Bu sandviç kompleks oluşumu (Şekil 4)'de gösterilmiştir [26].



Şekil 4. Titanyum(IV) ile kaliks[4]aren'in sandviç tarzında kompleks oluşumu

Makrosiklik ligand kimyası, biyolojiyle ilişkisi dışında diğer branşlarla da ilişkilidir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen gelişmeler, metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayırımı ve analitik metodlar konusunda önemli katkılar sağlamıştır. Endüstriyel, medikal ve diğer alanlarda kaydedilen gelişmeler de göz ardı edilemez [27].

Son kırk yıldır sürdürülen çalışmalar neticesinde sentetik makrosikliklerin elde edilmesinde büyük ölçüde başarı sağlanmıştır. Buna paralel olarak makrosiklik bileşiklere olan ilgi katlanarak artmıştır. Bu zaman süreci içerisinde metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ve rolü üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Böylece biyoinorganik çalışmalar hem doğal hem de sentetik makrosiklik kompleksleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası, klorofil molekülü ve B_{12} vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır.

Ancak doğal yolla oluşan ve biyolojik sistemlerde mevcut olan makrosiklik oluşumlar bunlarla sınırlı değildir. Oldukça farklı yapıya sahip siklik ligandlar da vardır. Potasyum katyonuna karşı seçicilik gösteren *nonactin* antibiyotiği buna bir örnektir. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denilir [28, 29]. Template etkiye kalıp veya şablon da denilebilir. Böylece polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur.

1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşikler donör atom içeriklerine göre iki grupta incelenebilir. Birinci grupta yer alan makrosikliklerde donör atom olarak azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomları bulunur. Bu makrosiklikler, geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına karşı önemli bir afinite (katyon bağlama eğilimi) gösterirler. Bu eğilim, alkali ve toprak alkali metallere karşı nispeten daha azdır.

İkinci grup makrosiklik ligandlar ise donör atom olarak eter fonksiyonuna sahip bazı siklik bileşikleri içerir. Bu bileşikler taç eter olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler alkali ve toprak alkali katyonlara karşı oldukça güçlü bir kompleks oluşturma yeteneğine ve eğilimine sahiptir. Ancak, geçiş metal katyonlarına karşı kompleksleşme eğilimi daha azdır.

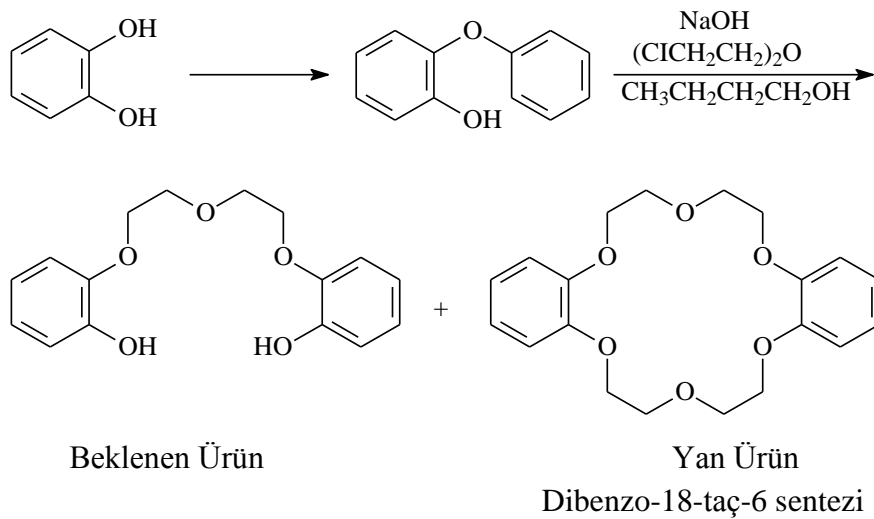
1.2.2. Taç Eterler

Taç eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak gerçekleşmiştir. Charles Pedersen, Wilmington USA’da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant kimyacı olarak çalışmaktaydı. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamıştı. Bu çalışmanın ardından kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek bir bis (fenol) bileşiğinin sentezlenebileceği fikrinden hareketle her iki hidroksil grubunun protonunun koparılması durumunda nötral bir kompleksin oluşabileceğini düşünmüştü.

Pedersen, kateholün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış, iki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişiminin zor olduğunu ve ürün içinde değişmeyen kateholün az miktarının aynen kaldığını ortaya koymuştu. O zamanlar bu alanda kullanılabilecek bazı materyaller mevcuttu. *n*-Butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonların koparılabilceğini ve 2,2'-dikloroetil eter ile reaksiyonunu takiben köprülü bis (fenol) bileşiğinin elde edilebileceğini belirlemiştir.

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış, yapısı açık olmayan az sayıda beyaz kristaller izole edilmiş, bu proje ile beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmıştı. Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşiğin infrared spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonların koparıldığı zaman olacağını ümit etmişti. Ancak bu şekilde bir oluşum beklenmiyordu. Pedersen tamamen de olmasa, değişen başlangıç maddelerinin yeni bir halka içeren bileşiklere dönüşme eğilimi olduğunu ve sonuçta dibenzo-18-taç-6 yapısının oluştuğunu keşfetti [30].

Lutringhaus ve Ziegler, Pedersen'in bu keşfinden yaklaşık otuz yıl evvel, Pedersen'in izole ettiği bileşiklere oldukça benzeyen bileşikler hazırladılar. Ancak onlar, bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali katyonları ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinden ziyade, halka yapıları ile ilgilendiler. Bu yeni tarz kompleksleşme reaktifinin (taç eter) yeni bir sınıf makrosiklik olduğunu ve ayrıca ilginç bir yapıya sahip olduğunu Pedersen ortaya koydu. Bu çalışmalara ilave olarak çok sayıda taç eter türevleri hazırlandı ve kompleksleşme özellikleri geniş bir şekilde incelendi.

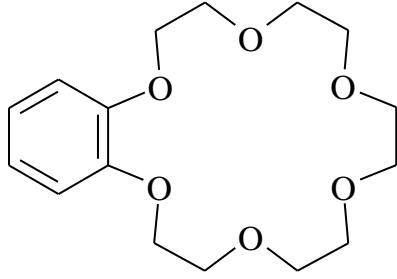


Şekil 5. Dibenzo-18-taç-6 sentezi

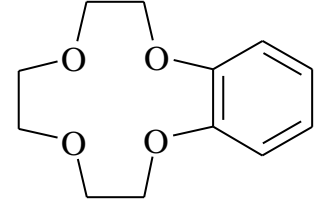
Pedersen tarafından ilk sentezi yapılan ta eter (18-ta-6)'dır. Bu bileşik 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetoksi) eterden, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter hazırlarken ortamda bulunan az miktarda kateholden yan ürün olarak elde edildi.

Ta eterlerin adlandırılması Pedersen tarafından yapılmış olup, adlandırmada Pedersen'in izlediği sıra şöyledir [30]:

- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Ta adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı,



Benzo[-18-ta-6]



Benzo[-12-ta-4]

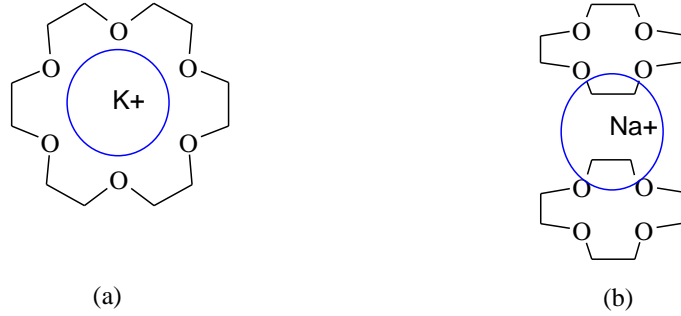
şekil 6. Benzo-18-ta-6 ve benzo-12-ta-4

Ta eterler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özellikleri olan makrosikliklerdir. Bu bileşiklerin yapısı incelendiğinde hidrofıl karakterde bir i oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçevenin olduğu görülür. İ oyukta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, katyon ve hatta nötral moleküllerle bağ yapma eğilimindedir. Bağ oluşumu sırasında çeşitli yapısal değişimlere uğradıklarını belirtmek gerekir [7].

Ta eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamlarda çözünmüş halde tutabilirler [31]. Bu sayede, taç eter bileşikleri biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılır [32]. Bu iyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonları ve enzimatik reaksiyonlarda da önemli rol oynamaktadır. Bu iyonofor özelliklerinin üzerine yapılan çalışmalar, suni ve biyolojik membranlarda belirli bir iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede artırdığını ortaya çıkarmıştır [33].

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla bile kompleks oluşturabilirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır [6]:

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4) İyonun ve taç eterdeki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- 5) Halkadaki sterik engeller,
- 6) Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- 7) İyonların elektriksel yükü.



Şekil 7. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması
(a) benzo-18-taç-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki benzo-12-taç-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandviç tipi kompleks

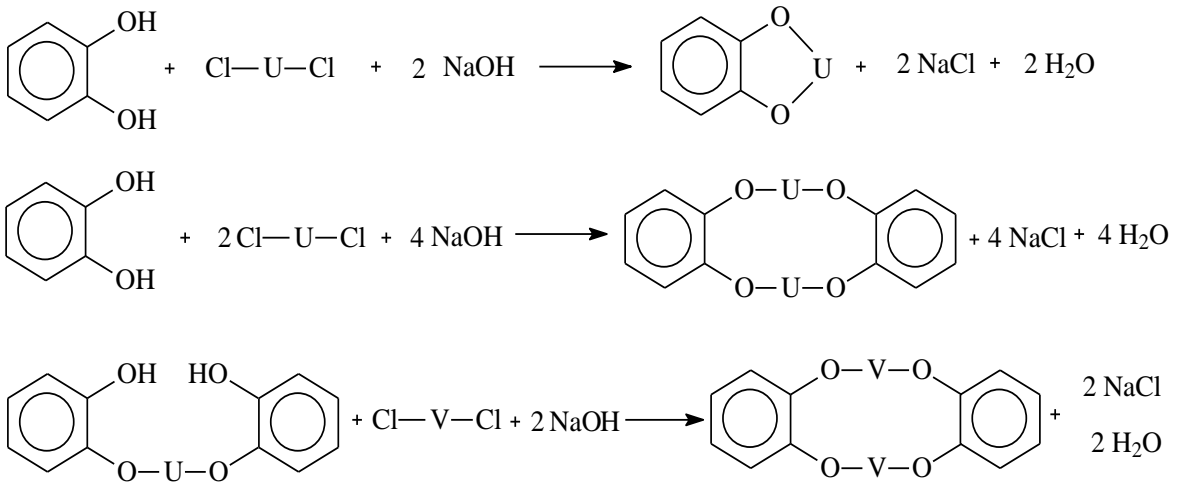
Makrosiklik polieterler, esnek bir yapıya sahip polidentat (çok dişli) ligandlar olduklarından bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol etkileşimiyle tutulur ve bu oluşum *konak-konuk* bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. *Konak* olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan *konuk* moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik oranlarda girebilirler. *Konak* ve *konuk* moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. *Konuk* molekülün *konak* moleküle uygun olması halinde katyon taç eter sisteminin kavite boşluğuna (Şekil 7a)'da gösterildiği gibi yerleşecektir. *Konuk* molekülün *konak* molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde, kompleks oluşumu farklı şekillerde meydana gelebilir. Bunlardan biri olan sandwich yapılı kompleksleşme (Şekil 7b)'de gösterilmektedir. *Konak-konuk* bileşikleri, ilaçların mikrokapsilasyonu,

kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb. birçok alanda kullanılmaktadır [7].

Alkali metal katyonları küresel olduğu için, donör gruplarının farklı sterik yönelmelerine uyum sağlayabilir. Alkali metal katyonları için, eter oksijenleri kompleksleşmeyi destekler. Taç eterdeki oksijen yerine S ve N atomlarının girmesiyle alkali metallere karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyetleri azalır. Oksijen yerine kükürt atomunun geçmesi halinde geçiş metalleriyle kompleksleşme alkali katyonlarla kompleksleşmeye nazaran tercih edilir. Bağlanmadaki farklılıkların bazıları, oksijenle kükürdün yer değiştirmesinin konformasyonel etkilerinden ortaya çıkabilir. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki bu, donör atomlarının elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim azalır [34]. Pozitif yük yoğunluğu daha fazla olan katyonlar ($Na^+ > K^+$; $Ca^{+2} > Na^+$) daha polar veya pozitif yükü daha fazla olan donör gruplar tarafından tercih edilmektedir. Konuklar vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler.

1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi

İlk siklik polieter bileşiği dibenzo-18-taç-6, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eterin hazırlanması sırasında bis(2-kloroetil)eter ve az miktarda katehol içeren 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiran'dan beklenmedik bir ürün olarak elde edilmişti [7]. Bu sentezi takiben birçok makrosiklik polieter sentezlendi [35].



Şekil 8. Aromatik taç polieterlerin sentezi

Aromatik taç polieterler basit kondenzasyon yöntemleri ile sentezlenirler. (Şekil 8)'de, bu basit kondenzasyon yöntemlerini gösteren reaksiyonlarda “U” ve “V” – $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ gibi divalent organik grupları temsil etmektedir.

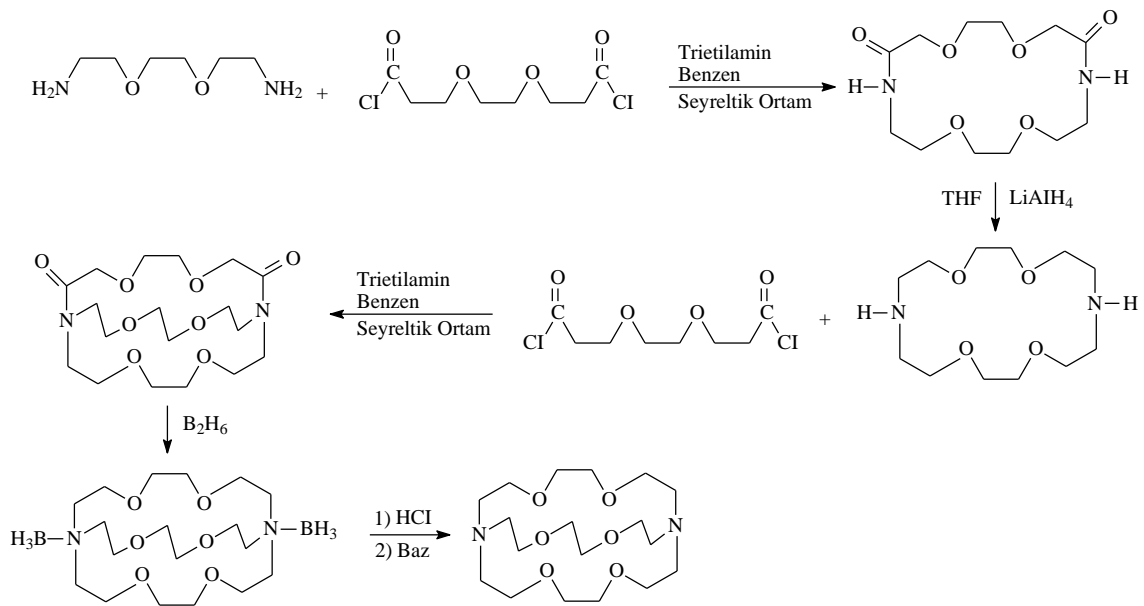
Siklik poliaminler de çeşitli kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilirler [12]. Siklik politiyoeterler, önce dört dişli makrosikliklerin senteziyle ve ardından da halka kapanması ile elde edilirler [35].

1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Bu makrosiklikler, içerdikleri donör atomlarının türlerine göre: azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-azot donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler ve azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler gibi alt başlıklarda ele alınabilir.

1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler

Hem azot, hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir [36]. Diazapolimakrosikliklerin sentezi, taç eterlerin sentezine göre daha zor ve yorucudur. Kriptand-[2.2.2]'nin sentezinde

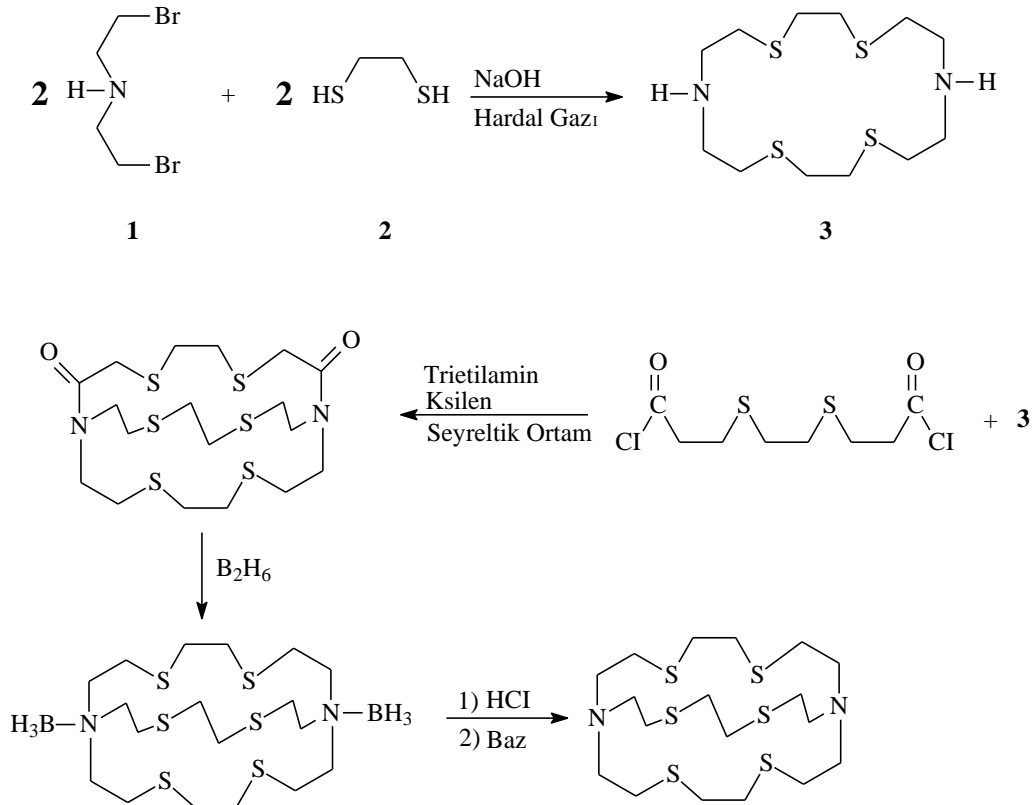


Şekil 9. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentezi

olduğu gibi, önce 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolildiklorür, trietilamin ve benzen mevcudiyetinde seyreltik ortamda reaksiyona sokularak monosiklik diazapolieter elde edilir. Elde edilen dilaktam THF'li ortamda LiAlH_4 'le indirgenir. Daha sonra sentezlenen diamino makrosiklik, 1 mol triglikolildiklorürle reaksiyona sokulur. Oluşan diamit türevi, diboran ile muamele edilerek indirgenir. 6 M HCl ile karıştırılarak dihidroklorür tuzu oluşturulur. Bu tuz suda çözülür ve bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilir. Böylece saf halde [2.2.2] elde edilir. Bu yöntem kullanılarak farklı sayıda eterik oksijen ihtiva eden kriptand-[1.1.1]'den kriptand-[3.3.3]'e kadar pek çok kriptand sentezlenmiştir [37]. Reaksiyon denklemi (Şekil 9)'da verilmiştir.

1.2.4.2. Kükürt-Azot Donör Atomları İçeren Bazı Makrosiklikler

Makrosiklik ve makrobisiklik bileşiklerdeki oksijen atomlarının yerine kükürt atomlarının girmesi, kadmiyum, civa ve kurşun gibi toksit ağır metallere karşı seçiciliği artırır. Bu amaçla, Lehn ve arkadaşları kükürt ihtiva eden mono- ve bisiklik bileşiklerini sentezlediler. Bunun için bis(2-bromoetil)amin ile etanditiol 2:2 oranında sodyum hidroksit



Şekil 10. Hegzatiya-diaza bisiklo makrosikliğinin sentezi

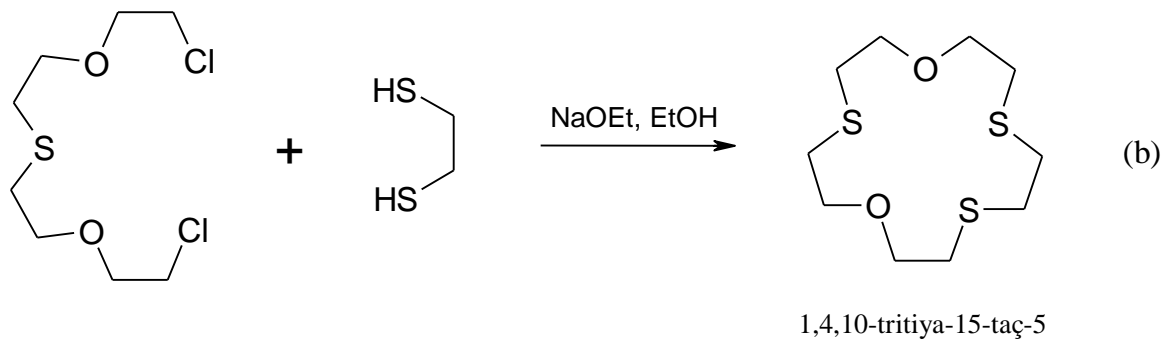
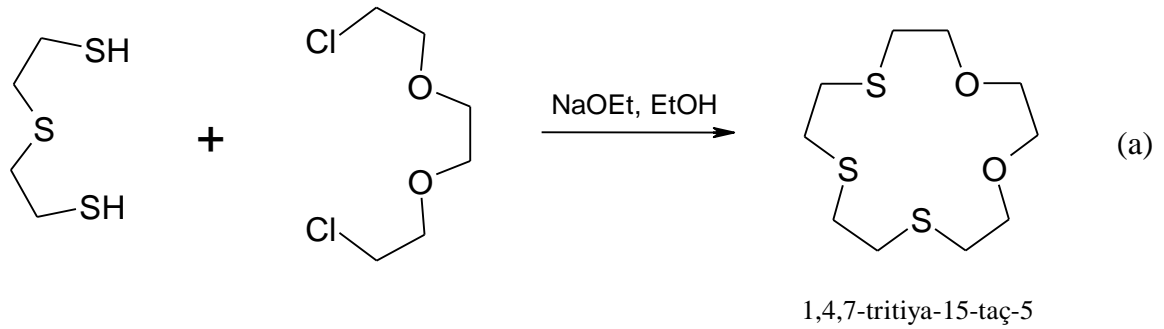
ve hardal gazı varlığında kondenzasyon reaksiyonuyla diaza-tetratiya-18-taç-6'yı sentezlediler. Bu reaksiyonun verimi son derece düşüktür (% 5-10 civarında). Elde edilen bu ürün, seyreltik ortamda ksilen ve trietilaminli ortamda ditiyadikarboksilli asit diklorür ile reaksiyona sokuldu. Daha sonra diamit türevi diboranla indirgenerek hidroliz edildi. Bazik kolondan geçirilerek saf halde hegzatiyadiaza makrobisiklik bileşiği sentezlendi [38]. Reaksiyon denklemi (Şekil 10)'da gösterilmiştir.

1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

Tiya taç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir α,ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α,ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonudur. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine [39] benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlediler. Bu yöntemde, uygun oligoetilenglikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokularak birçok tiyoeter türevi sentezlendi [40]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (% 5-30).

a) α,ω -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan

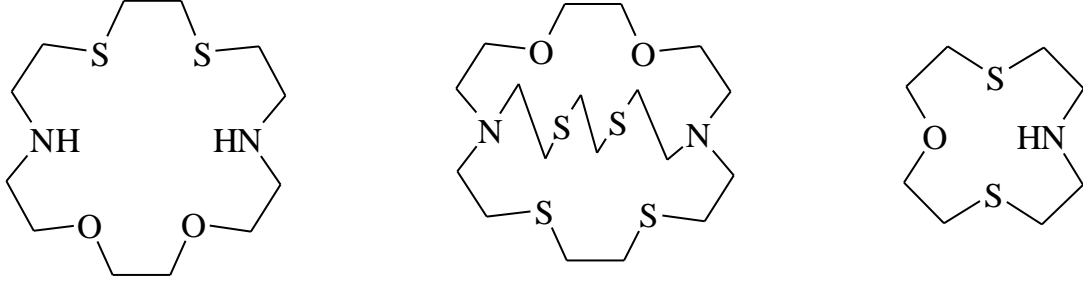
b) α,ω -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan



Şekil 11. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

1.2.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Aşağıdaki (Şekil 12’de) birinci monosiklik ve ikinci bisiklik makrosiklikler, Şekil 9 ve Şekil 10’daki metoda uyarlanarak sentezlenmiştir.



Şekil 12. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekler

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler % 55 verimle elde edilir. Daha sonraki basamakta elde edilen bu monosiklik bileşikler diasit diklorürün kondenzasyon reaksiyonuyla ara ürün (intermediat) olarak diamid bileşiği oluşturur. Diamid bileşiğinin indirgenmesiyle de % 20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Şekil 12’deki 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol’ün disodyum tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldeki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır [41].

1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme Özellikleri

Pedersen’in makrosiklik bileşikler üzerine yapmış olduğu çalışmalar, metal-iyon kimyası alanında yeni çalışmaları oluşturmakta ve bu çalışmalar aynı zamanda bu disiplinin başlangıcını teşkil etmektedir. Ancak geçiş metal iyonlarıyla oluşturulan bu komplekslerin bağları daha zayıftır. Pedersen, beş ve on oksijen atomu ihtiva eden halkaların en kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermiş ve bu komplekslerin Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , La^{+3} , Tl^+ , Ce^{+3} , Pb^{+2} metal iyonlarının bazıları ya da hepsiyle oluşturduğu kararlı kompleksleri izole etmiştir. Bu tür bileşiklerde eter oksijeninin metal katyonuyla olan etkileşimi, elektrostatik etkileşim olarak kabul edilir [7].

Pedersen'in bu orijinal çalışması, çok sayıda yeni taç eter bileşiğinin sentezlenmesini ve kompleks oluşumlarının çok geniş biçimde incelenmesini sağladı. Birkaç geçiş metal iyonunun oluşturduğu zayıf kompleksler de dahil olmak üzere çok sayıda farklı iyonun oluşturduğu kompleksler de elde edildi. Metal-ligand oranı 1:1, 1:2 ve 2:3 olan kompleksler yanında metal-ligand oranı farklı olan bileşikler de izole edildi.

Toprak alkali metallerin kompleksleşmesi, doğal olarak meydana gelen birkaç antibiyotiğin davranışını andırır. Taç eterler belirli iyonlara karşı olağanüstü seçicilik gösterir. Çok sayıda taç eter bileşiğinin bu seçiciliğinin altında yatan termodinamik faktörler çeşitli yönlerden incelenmiş ve bu faktörlerin kavite büyüklüğü, mevcut donör atom sayısı, kompleks formun olası halka konformasyonu ve çok sayıdaki türün solvasyon enerjisi olduğu saptanmıştır [10].

Yapılan çalışmalar sonucu 18-taç-6 molekülün en sağlam ve en kararlı kompleksi K^+ iyonu ile oluşturduğu saptandı. Bunun nedeni, 18-taç-6 molekülünün yarıçapının (yaklaşık olarak 1.38 Å) K^+ iyonunun yarıçapıyla (1.38 Å) uyum içerisinde olması ve en uygun bağlanmanın meydana gelmesidir. 18-taç-6'nın KNCS ile oluşturduğu kompleksin X-ışını yapısı, K^+ iyonunun makrosiklik halkanın gerginliğini arttırmayacak şekilde ligandın kavitesine (boşluğuna) yerleştiğini gösterir. Makrosiklik halkada yer alan eter oksijenleri, K^+ katyonu etrafında düzenli bir şekilde yerleşerek düzlemsel bir yapı oluşturur. Na^+ iyonu için durum biraz farklıdır. $NaNCS$ 'nin 18-taç-6 ile oluşturduğu kompleksin X-ışını yapısı, K^+ iyonuna göre kararlılıkta bir miktar düşüşün olduğunu gösterir. Bu komplekste koordine olmuş 18-taç-6 molekülü katlanmış vaziyettedir. Bu katlanmanın nedeni bir oksijen atomunun diğer beş oksijen atomunca oluşturulmuş düzlemsel formun dışına doğru uzanmasıdır [42]. Oksijen atomlarının hepsinin kompleksleşmeye katılması, taç eter molekülüyle metal katyonu arasında maksimum elektrostatik etkileşimin meydana gelmesine neden olur. Böylece kompleks formu için çok daha ideal bir entalpi değerinin elde edilmesi beklenir. En ideal kompleksleşme entalpisi, sadece küçük halkalı taç eter moleküllerinin kavite çapının metal iyonunun çapıyla uyumlu olmasıyla ilgilidir. Fakat bazı büyük halkalı taç eter moleküllerinin diğerlerine göre atom çapı daha büyük olan iyonlara (örneğin sezyum) karşı seçicilik gösterdikleri görülür. Bu özellik, bu tip büyük halka sistemlerinde fazla miktarda donör oksijen atomlarının bulunması durumunda çapı büyük olan iyonun bu halka sistemine daha kolay yerleşebileceğini gösterir. Bu tip halka sistemleri serbest metal iyonlarınca çevrili olan "doğal" çözücü sistemleri için "sentetik" yer değiştirici olarak düşünülebilir. Fakat, çok

sayıda taç eter ligandının gösterdiği metal-iyon afinitesiyle ilgili genelleme yapmak oldukça güçtür. Metalin moleküler boşluğa uyumuyla ilgili daha önce varılan genel kanı sadece sınırlı bir katkı sağladığıdır. Buna rağmen analitik kimyada taç eter molekülleriyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar, taç eter moleküllerinin çözücü ekstraksiyonunda kullanılması, yeni iyon seçici elektrotların geliştirilmesi ve taç eter moleküllerinin polimerlere bağlanarak metal-iyon ayrımı için kromatografik malzeme üretme çalışmalarıdır [43].

Taç eter molekülünün kavitesinin metal iyonunun çapına kıyasla çok büyük olduğu durumlarda ikinci bir geometrik yapı ortaya çıkar ki bu yapı katlanmamış bir konfigürasyondur. Böyle bir durumda oksijen atomlarının bazıları metal iyonlarıyla koordine olmadıkça taç eter molekülü, katyonu normal bir şekilde saracaktır. Ayrıca böyle özel durumlarda taç eter molekülü, kavitesinde iki metal iyonuyla koordine olabilir. Sarma tarzı moleküler düzenlenmeye K^+ iyonunun dibenzo-30-taç-10 molekülüyle 1:1 oranında oluşturduğu kompleks örnek olarak verilebilir. Kompleksleşmede ligand düzlemsel olmayıp katlanmış yapıdadır. Sanki on tane oksijen atomunun hepsi K^+ iyonuyla koordine olmuş biçimdedir ve iyodat iyonu koordine olmadan kalır [44]. Katlanmayla makrosiklik yapı, K^+ iyonunun elektronik ve elektrostatik gereksinimlerine cevap verebilecek üç boyutlu daha küçük bir kavite oluşturur.

Metal iyonunun taç eter molekülünün kavitesine uymayacak kadar büyük çapta olduğu durumlarda ise metal-ligand oranı 1:1'den daha büyük kompleks oluşturma eğilimi vardır. Birçok durumda metal-ligand oranı 1:2 ve 2:3 olan kompleksler oluşur. Bu geometrik yapıya potasyum iyodürün benzo-15-taç-5 ile metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksi örnek olarak verilebilir [45]. K^+ iyonu sandviç şeklindeki yapının simetri merkezinde yer alır ve iki ligand molekülündeki on oksijen donör atomu pentagonal anti prizma geometrisinde bir yapı oluşturur.

Bir taç eter-metal kompleksinin stokiometrisi, sadece halka büyüklüğüne bağlı değildir. Metalin yük yoğunluğu, anyonun doğal yapısı (yumuşak ya da sert olması gibi) ve farklı konformasyonlardaki taç eter molekülünün gerginlik enerjisi gibi birçok faktör taç eter-metal kompleksinin görünüşteki stokiometrisine katkıda bulunabilir.

Taç eterleri içeren bir kompleksleşme vuku bulduğunda, çözünürlükte de belirgin değişiklikler ortaya çıkar. Tuzlu ortamda bu ligandlar, kompleks oluşumu sebebiyle hem ligandın hem de tuzun çözünürlüğünde bir artışa neden olurlar. Örneğin, dibenzo-18-taç-6'nın metanoldeki çözünürlüğü 1×10^{-3} mol.dm⁻³ iken potasyum tiyosiyanat kompleksinin

çözünürlüğü ($1.07 \times 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$) yüz kat daha büyüktür. Birçok basit taç eter suda oldukça iyi çözünmesine rağmen, kompleks durumunda bu moleküllerin içindeki hidrofilik gruplar maskelenir. Bu nedenle, bir taç eter ile çevrelenen Na^+ ya da K^+ gibi Lewis asitleri, sistemin lipofilik özelliğinde bir artışa neden olurlar. Polar olmayan çözücülerde kompleks kationun (karşıt iyon ile iyon çifti olarak) daha fazla çözünmesi, hem analitik hem de sentetik organik kimyada sayısız uygulamalara öncülük etmiştir [7].

1.3. Kompleks Kararlılığı Üzerine Etkiler

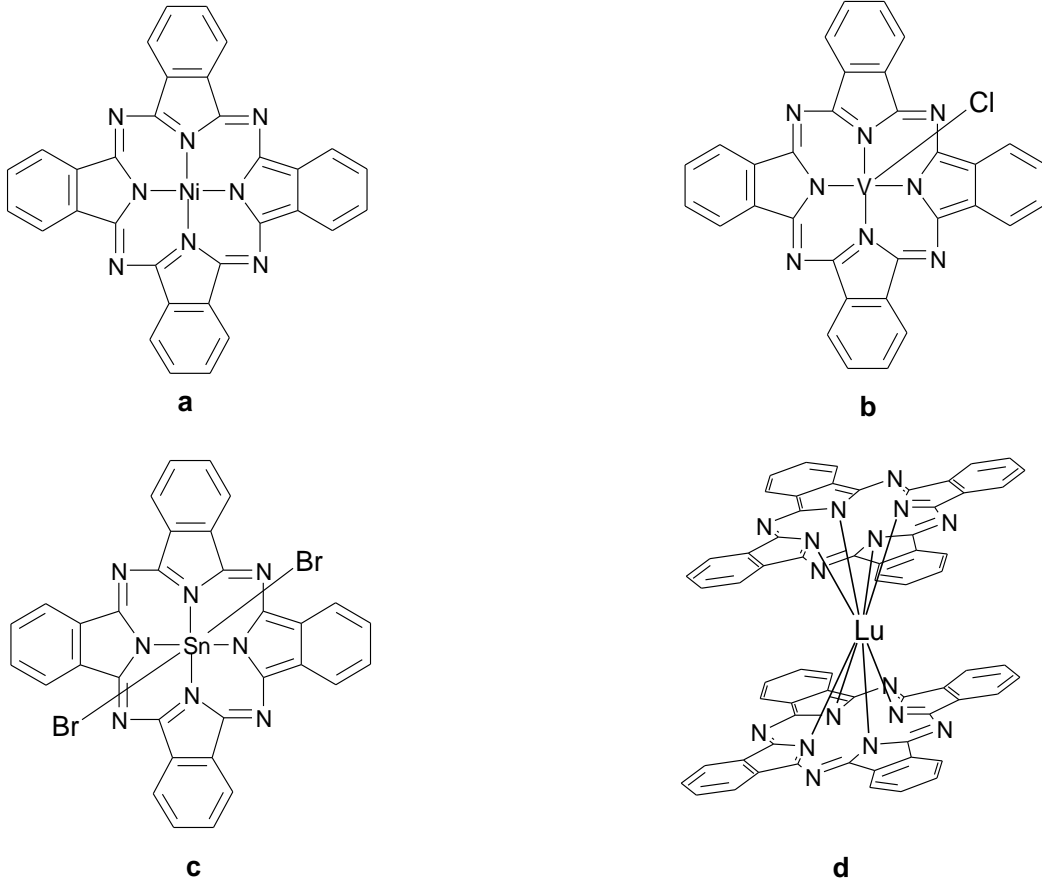
Karışık donörlü taç eterler alkali metallerle daha az kararlı kompleksler oluştururken geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile daha kararlı kompleksler oluşturma eğilimindedir. Halkada azot donör atomlarının bulunması, polieter gruplarının elektrostatik (iyon-dipol) etkileşim yerine kovalent etkileşim göstermesine neden olur. Diaza 18-taç-6'nın Cu(II) klorür kompleksi izole edilmiştir. Bu bileşiğin X-ışını kırınım çalışması, Cu(II) iyonunun makrosiklinin kavitesine yerleştiğini ve halkadaki her iki azot atomu ile mevcut dört oksijen atomundan sadece ikisine bağlandığını göstermektedir [46]. Taç eter bileşiklerinde eterlerin tiyoeterler ile değiştirilmesi, onların alkali metallere olan afinitelerini azalttığı gibi, Ag(I) gibi ağır metallerle çok kuvvetli kompleksler oluşturmalarına da neden olmaktadır [47].

Bir taç eter molekülünün katyon seçiciliği, halkadaki mevcut substituentlerin çeşitliliğine göre değişiklik gösterebilir. Örneğin, dibenzo-18-taç-6 molekülü, genellikle onun substitue olmayan türevi 18-taç-6'dan daha zayıf bir ligandır. Dibenzo-18-taç-6 molekülünde elektron-çekici benzen substitue gruplarının mevcudiyeti, yakındaki eter gruplarının donör kapasitesi azaltır.

1.4. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanim kelimesi Yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyanimler, yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz ftalosiyanimler kısaca (PcH_2), metaloftalosiyanimler ise (PcM)

formülleriyle gösterilir. Ftalosiyanimler, 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 anhidridten sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyanimlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafından *o*-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır(I) siyanürle olan reaksiyonundan elde edilmiştir. Diesbach ve von der Weid sentezledikleri bu ftalosiyanimin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlediler. Ftalosiyanimlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarıncı 1933 yılında aydınlatıldı. Linstead ve arkadaşları "ftalosiyanim" ismini benimseyip birkaç metaloftalosiyanimin (PcM) yapısını aydınlattılar [48].

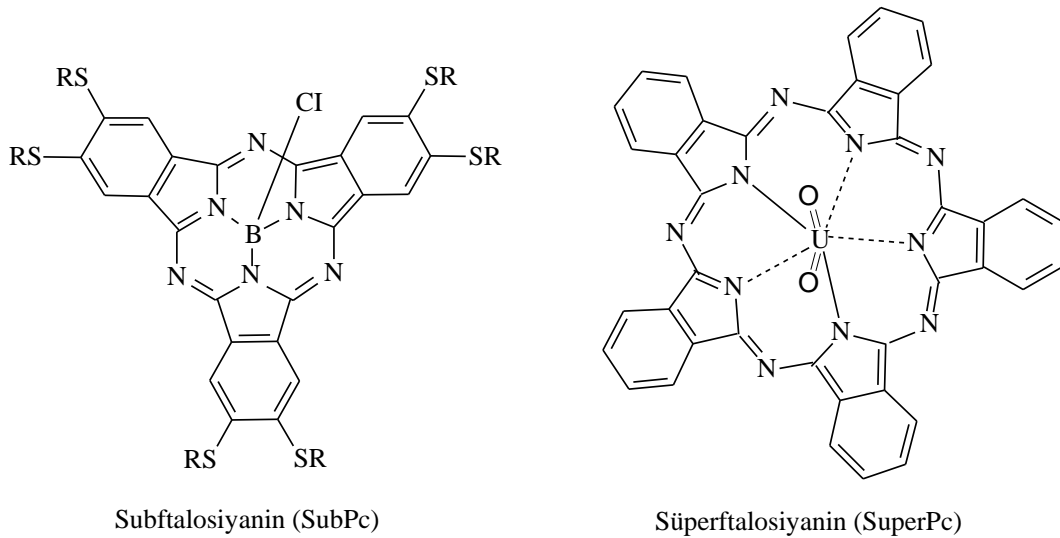


Şekil 13. Metal ftalosiyanimlerin ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu kare düzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6-koordinasyonlu tetrahedral, d) 8-koordinasyonlu kare-antiprizma

Ftalosiyanim grubu bileşikler, ftalosiyanim metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloitler) ve hatta

fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metaloftalosiyaninleri (ftalosiyaninlerin metal komplekslerini) oluştururlar. Bazen metaloftalosiyaninlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilir. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferel substituent ihtiva eden pek çok yeni ftalosiyanin türevi sentezlenmektedir.

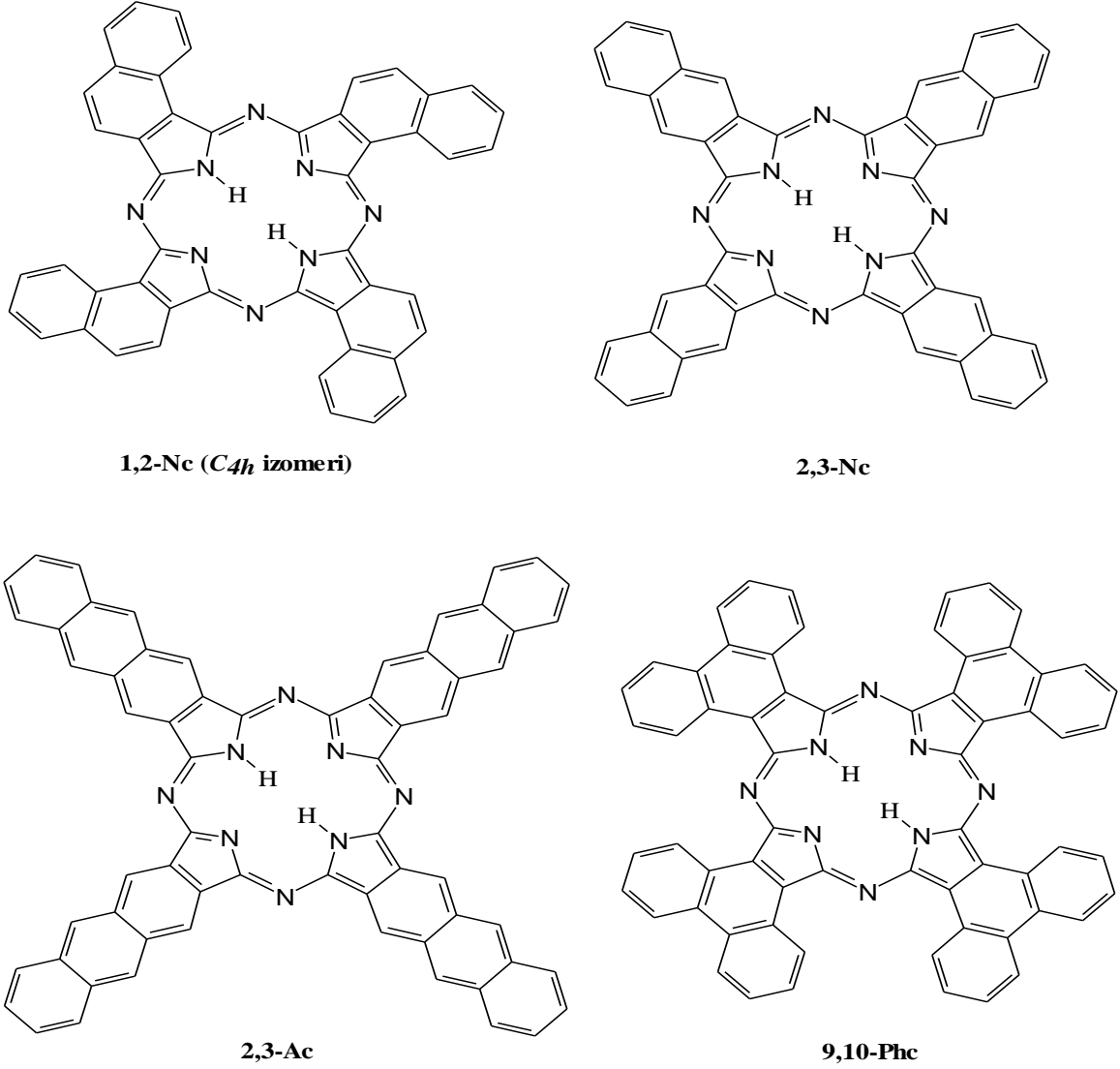
Kare düzlem yapılı ftalosiyaninlerin koordinasyon sayısı dördtür. Farklı metaller ftalosiyanin çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal, tetrahedral ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih ederler. Bu geometriler (Şekil 13)'te gösterilmiştir. Böyle durumlarda, merkez iyonu aksiyal konumlarına bir veya iki tane klorür, su veya piridin gibi ligandları bağlayabilirler. Metaloftalosiyaninlerde M-N bağlarının uzunluğunun, benzer analogları olan porfirinlerinkinden daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, ftalosiyaninler porfirinlere göre daha rijid ve daha küçük hacimlidirler [49, 50]. Ftalosiyaninler, lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler oluşturabilirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyanin ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Ftalosiyaninlerin sandviç komplekslerinde, merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur [51, 52].



Şekil 14. Subftalosiyanin (SubPc) ve süperftalosiyanin (SuperPc)

Diğer nadir ftalosiyanin halkaları subftalosiyaninler (SubPc) ve süperftalosiyaninler (SuperPc)'dir (Şekil 14). Subftalosiyaninler üç diiminoizoidol ile bor halojenürlerin kondenzasyon ürünleridir [53]. Süperftalosiyaninler ise beş diiminoizoidol birimi ile uranyum(VI)'nın kondenzasyon ürünleridir [54, 55].

Benzen halkasına bir, iki veya üç tane benzen halkası kaynaşmış (ilave π sistemleri) ftalosiyanimler sırasıyla, naftaftalosiyanim (Nc), antrasenoftalosiyanim (2,3-Ac) ve fenantrenoftalosiyanim (9,10-Phc) türevleridir (Şekil 15). Naftalen durumunda, 1,2-



Şekil 15. 1,2-Nc(C_{4h} izomeri), 2,3-Nc, 2,3-Ac ve 9,10-Phc ftalosiyanimler

naftaftalosiyanim (1,2-Nc) ve 2,3-naftaftalosiyanim (2,3-Nc) olmak üzere iki tip makrosiklik bilinmektedir. 1,2-naftaftalosiyanim (1,2-Nc), dört yapısal izomerin karışımından oluşmaktadır [56].

Ftalosiyanimlerin monomerik türevleri, UV-vis spektroskopisinde karakteristik soğurma piki verir. Bunlar 350 nm civarındaki Soret bandı, 660 nm civarında ve 700 nm civarında dar ve şiddetli hemen hemen aynı yükseklikte iki soğurma pikidir (Q-bandı).

Suda çözünebilen metaloftalosiyanınların UV-vis spektrumları pH ile çok az değişir. Bu tür değişimler makrosiklik birimlerin protonlanmasından daha ziyade merkezdeki metale aksiyel konumda bağlı olan liganddaki değişimlerden kaynaklanır. Ftalosiyanın boyalarının fotofiziksel özellikleri merkez iyonunun varlığına ve doğasına bağlıdır [57].

1.5. Ftalosiyanın Türleri

1.5.1. Metalsiz Ftalosiyanınlar

Metalsiz ftalosiyanınlar (PcH_2) ftalonitril, diiminoizindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.

Eğer lityum ya da sodyum alkaloitler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyanının alkali metal kompleksleri (metaloftalosiyanın) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyanın (PcH_2) elde edilebilir [58]. Reaksiyonun gerçekleşmesi için eğer şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinon da kullanılabilir [59].

1.5.2. Metaloftalosiyanınlar

Metaloftalosiyanınlar (PcM), non-linear optik (NLO), Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. O nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınıp incelenmektedirler. Metaloftalosiyanınlarla ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [60].

Kolay çözünebilen ftalosiyanınlar, çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum substituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyanınların sentez reaksiyonlarıyla ilgili daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır [61]. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metaftalosiyanınların

reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metalofthalosiyenin türleri içerisine kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyenin ara ürün (intermediat) oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (PcH₂) elde edilir.

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyenin türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metalofthalosiyenlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum ftalosiyenin, rutenyum ftalosiyenin ve bor subftalosiyenin sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir.

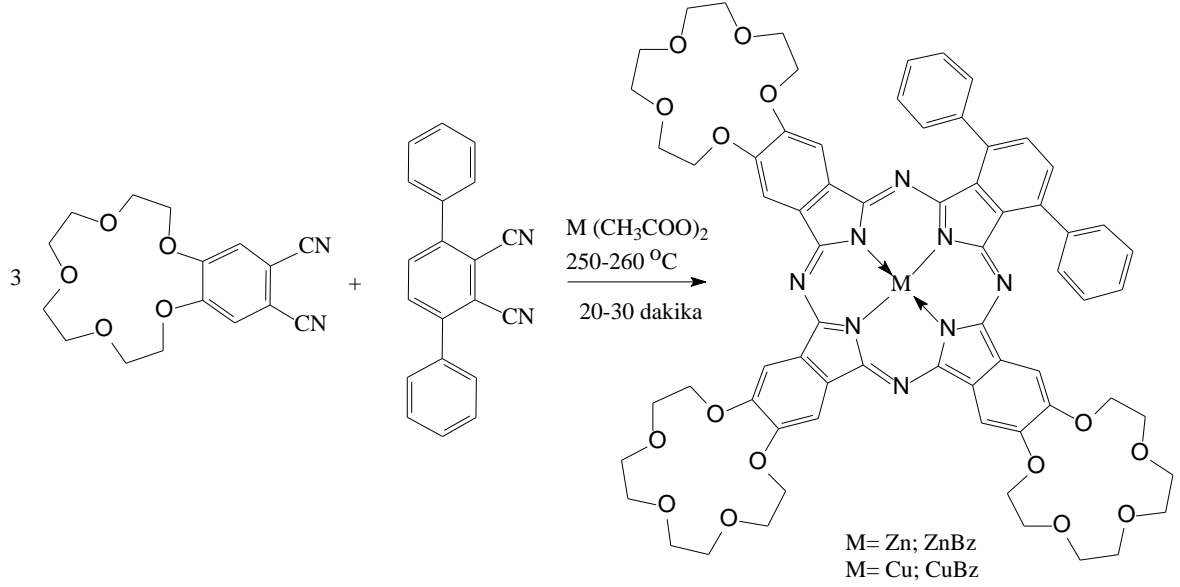
Günümüzde metalofthalosiyenler özellikle düşük-boyutlu (dimension) metaller ve yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar için özel öneme sahiptir. Metalofthalosiyenler 18- π elektronlu makrosiklik sistemlerdir ve çok kararlı organik fotoyarıiletkenler (OPC) oluşturabilirler. Metalofthalosiyenlerin elektriksel iletkenliklerini artırmak ve metalofthalosiyenleri fotoyarıiletken olarak kullanmak için kristal yapıları değiştirilir. Bu şekilde karşılıklı π - π etkileşimini artıracak benzer girişimlerde bulunulmuştur. Bu amaca yönelik olarak metalofthalosiyenin çekirdeğine lineer iki dişli aksiyel ligandlar bağlanmıştır. Bu tür ligandlar, düşük boyutlu polimerik iletkenler için önemli örneklerdir. Ligand bağlı sistemlerde, merkezdeki metal ile aksiyel ligand arasındaki esas zincirin iletkenliği sağladığı kabul edilir. Molekül ne kadar düzlemsel olursa iletkenlik de o kadar yüksek olur. Metalofthalosiyenlerin tek boyutlu koordinasyon polimerleri baskın tetragonal geometriye sahiptir. Bundan dolayı yüksek elektriksel iletkenlik gösterirler.

1.5.3. Asimetrik Ftalosiyenler

Asimetrik ftalosiyenler, 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 ürün, Kobayashi ve arkadaşlarınca sentezlenmiştir. 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 sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır (Şekil 16) [62].

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninler dört yapısal izomerik karışımını oluşturur.

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar, polimer destek yöntemi [63], subftalosiyeninlerin büyümesi [64], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [65]. 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 kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyenin oluşur.



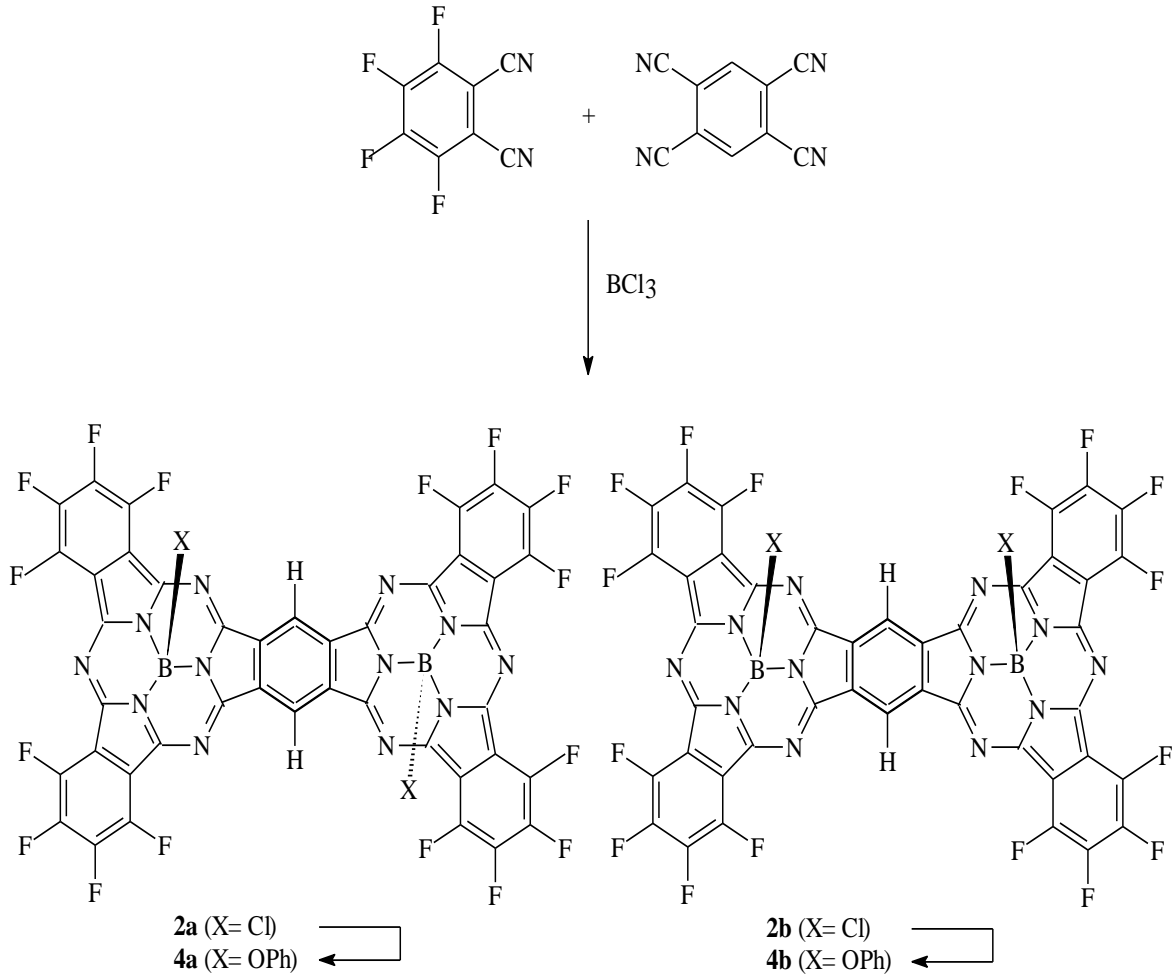
Şekil 16. AAAB Tipinde asimetrik ftalosiyenin sentezi

1.5.4. Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [53]. Subftalosiyeninler ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [66].

Subftalosiyeninler (SubPc) delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer soğurma pikleridir. Subftalosiyeninlerin

diğer bir türü de subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler delokalize olmuş $20-\pi$ elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyeninler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyeninler gerekse de subnaftaftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup "kâse" biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



Şekil 17. Binükleer subftalosiyenin izomerlerinin eldesi

Subftalosiyeninler diğer ftalosiyeninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyeninler, non-lineer optik (NLO) özellikleri ve çok büyük soğurma katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Kaynaşmış subftalosiyenin dimerleri ilk kez Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Şekil 17) [67]. Bu binükleer sistem başlıca iki izomerin karışımı olarak sentezlenmiş ve bunlar birbirinden ayrılmıştır. 2a ve 2b, üç ekivalent bor triklorürlü ortamda 10 ekivalent tetrafloroftalonitril ile bir ekivalent 1,2,4,5-benzentetrakarbonilin statiksel kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden saflaştırıldıktan sonra parlak mavi dimerler 2a (*trans-trans* izomeri), 2b (*syn-syn* izomeri) ve çok az miktarda da *syn-trans* izomeri ayrılmıştır. Bunların UV-vis spektrumları da çok ilginçtir. Çünkü normal subftalosiyeninlerde Q bantları 600 nm civarında gözlenirken, bu dimerlerin 693 nm (*trans-trans* izomeri), 692 nm (*syn-syn* izomeri) ve 750 nm (*syn-trans* izomeri) gözlenir. Bu da çok kuvvetli konjugasyonun olduğunu göstermektedir.

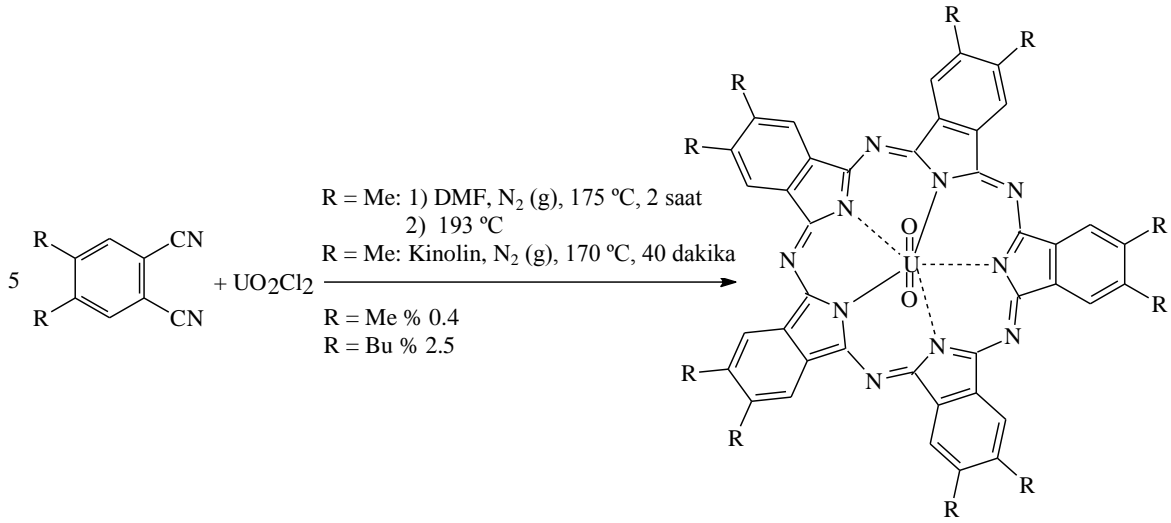
Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyeninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişikliklere neden olur [68]. Subftalosiyenlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyeninlerde λ_{\max} 'ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

1.5.5. Süperftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SuperPc) elde edilir.

Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla 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 bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant

gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanın türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



Şekil 18. Substitue süperftalosiyanın sentezi

Süperftalosiyanınlar, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO₂Cl₂'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 18). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler [54, 55, 57].

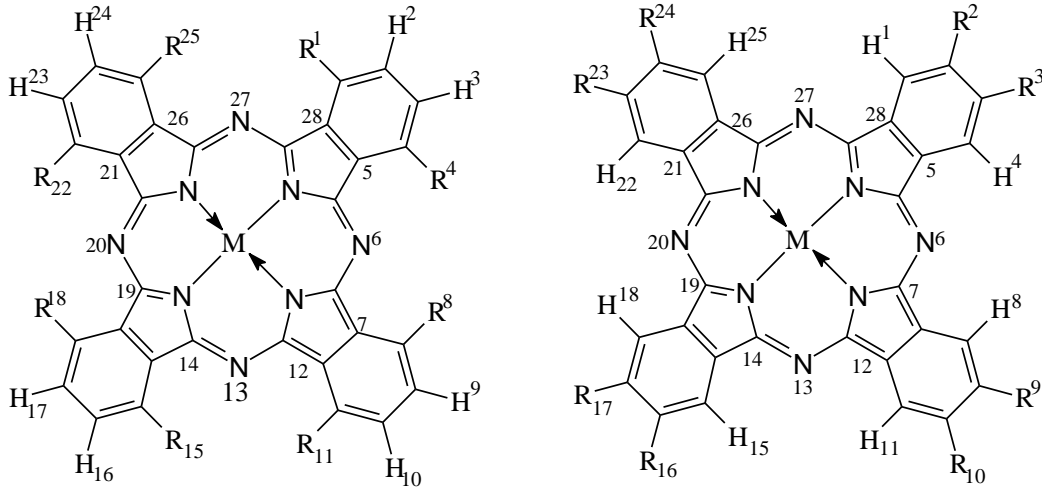
1.5.6. Çözünabilir Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metaloftalosiyanınlarda merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [69].

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 oktasubstitue ftalosiyanınlar, 1,4- ve 2,3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 19) [70]. Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyanınlar 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 ftalosiyanınlar da sentezlenmiştir [71].

Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyanınlar, tetra ve oktasubstitue ftalosiyanınlardır. Genelde tetrasubstitue ftalosiyanınların çözünürlüğü, okta

substitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyanın dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [72]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımından ayrılabilmiştir [73].



Şekil 19. 1,4- Substitue ftalosiyanın ve 2,3-substitue ftalosiyanın gösterimi

1.5.7. Polimer Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyanınların molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanın türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Bu tip ftalosiyanınların sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanın türlerine kıyasla az olmasına rağmen, özellikle son yıllarda polimerik ftalosiyanınlarla ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmektedir.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyano-benzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyanınlar elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanınlarından 10^{-7} - 10^{-2} Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Polimerik ftalosiyanınlar organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden,

metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolymerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoidolin ve poliritiazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanimler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin danyonik formunu oluşturur [74].

1.5.8. Naftaftalosiyanimler

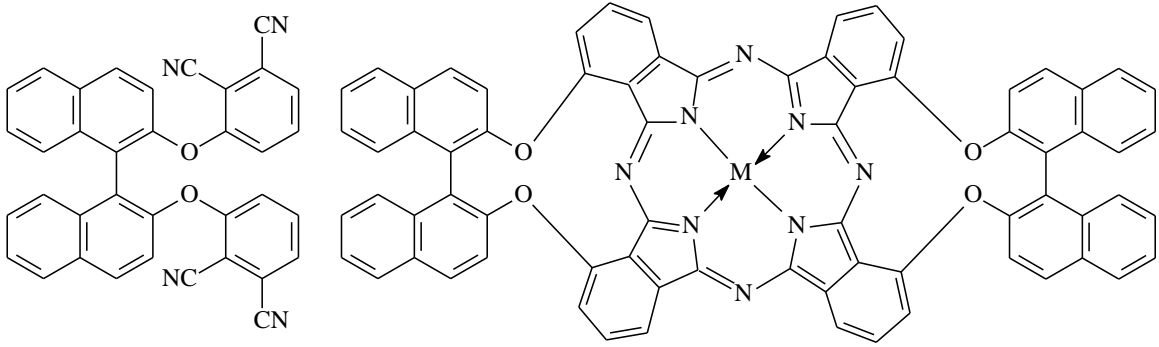
Ftalosiyanimlerin diğeri bir türevidir de naftaftalosiyanimlerdir (Nc). Naftaftalosiyanimler herbir izoidol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli soğurma piki verirler. Naftaftalosiyanimler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanimlerin 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyanimler (Nc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi Nc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [56, 57].

1.5.9. Kiral Ftalosiyanimler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyanimlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyanimler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyanimlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlülüdür. Ancak, bazı durumlarda kiral ftalosiyanimler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyanimler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyanimlerin sirküler dikroizm (CD) oluşum

mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyanimler üzerinde yoğunlaşmıştır [75].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanim ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri (Şekil 20)'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanim sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kiral ftalosiyanimler elde edilmektedir [76].



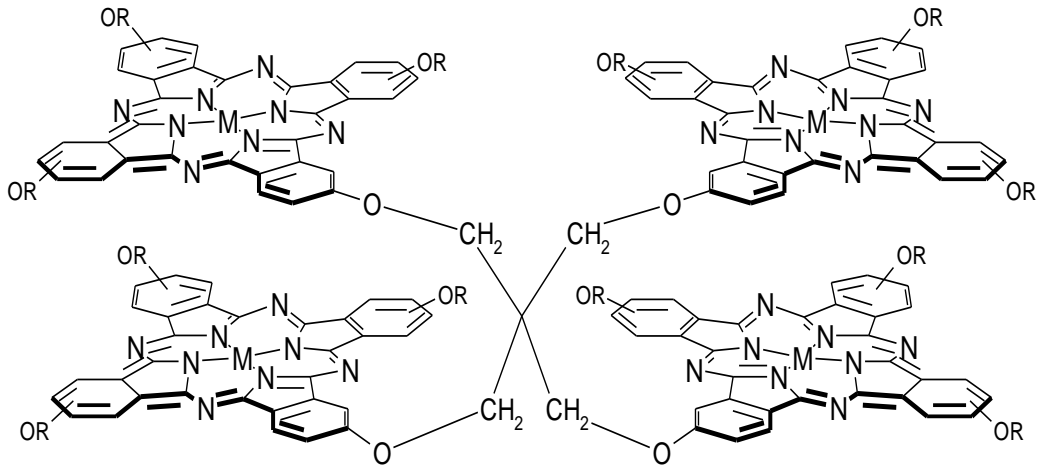
Şekil 20. Kiral ftalosiyanim sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanim

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanimlerin, CD spektrumu bu ftalosiyanimlerin elde edilen UV-vis spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

1.5.10. Çok Çekirdekli Ftalosiyanimler

Metaloftalosiyanimler, bir yakıt (fuel) hücre katodunda genellikle oksijen indirgemede kullanılmaktadır. Dimerik ve polimerik ftalosiyanim türevleri, oksijen

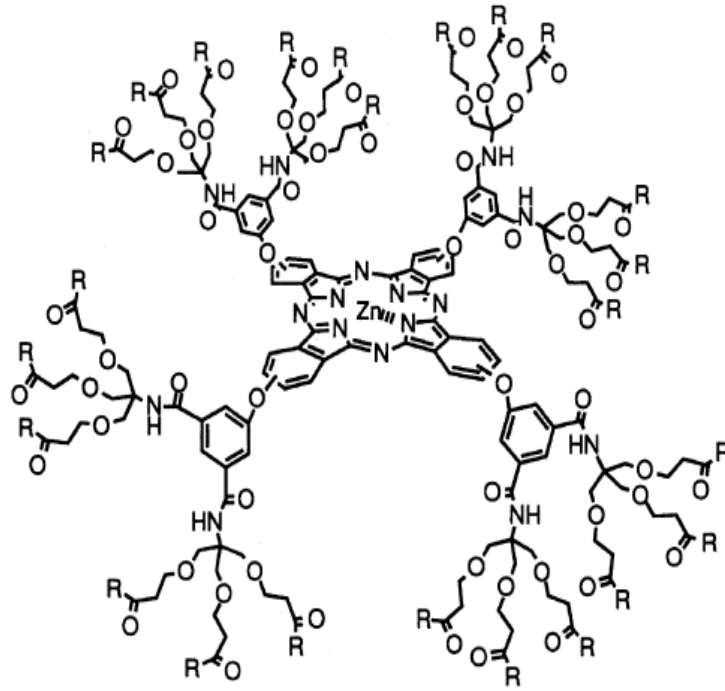
indirgemedede mono nükleer türevlerine göre daha etkilidir. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanın türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili bir biçimde kullanılabilceği düşünülmektedir. W. A. Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanın halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile polinükleer ftalosiyanın sentezini gerçekleştirdiler (Şekil 21). Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaeritrol gurubunun ftalosiyanın merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyanın merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu düzenlenme sayesinde oksijen indirgenmesinde etkili olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)-Co(I) sistemi bu yapı içerisinde daha etkili olmaktadır [77].



Şekil 21. Çok çekirdekli ftalosiyanın

1.5.11. Ağaç Şeklinde Dallanmış Ftalosiyanınlar

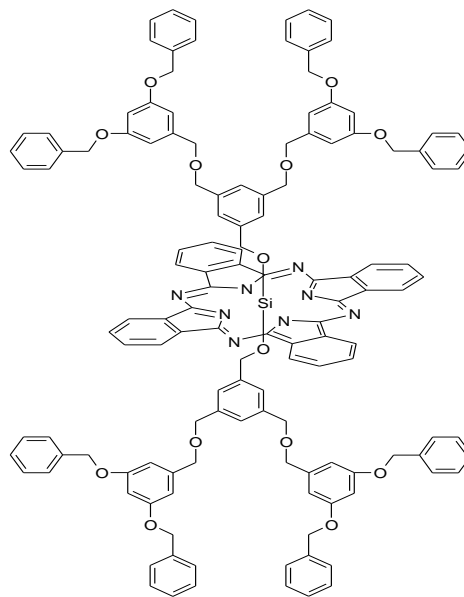
İlk ağaç şeklinde dallanmış ftalosiyanın türevi, Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlendi. Öncelikle [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyanın sentezlendi. Bu ftalosiyanın içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su karışımı içerisinde LiOH ile hidroliz edildi. Bu reaksiyonun tekrarlanmasıyla ikinci nesil dallanmış ftalosiyanın elde edildi. İkinci nesil dallanmış ftalosiyanın hidroliz edilmesiyle, ilk suda çözünebilir ağaç şeklinde dallanmış ftalosiyanın (Şekil 22) elde edildi [78].



R = -OEt, -OLi, -NHC(CH₂OCH₂CH₂CO₂Et)₃, -NHC(CH₂OCH₂CH₂CO₂Li)₃

Şekil 22. İlk ağaç şeklinde dallanmış ve suda çözünebilir ftalosiyanın

İkinci ağaç şeklinde dallanmış ftalosiyanın örneği silisyum ftalosiyanıdır (Şekil 23). Bu bileşik yukarıdaki ftalosiyanın türevidir. Burada dallanmış substituentler direkt olarak ve aksiyal pozisyonlarda merkez atomuna bağlanmıştır [79].



Şekil 23. Aksiyal ligandlı ağaç şeklinde dallanmış ftalosiyanın

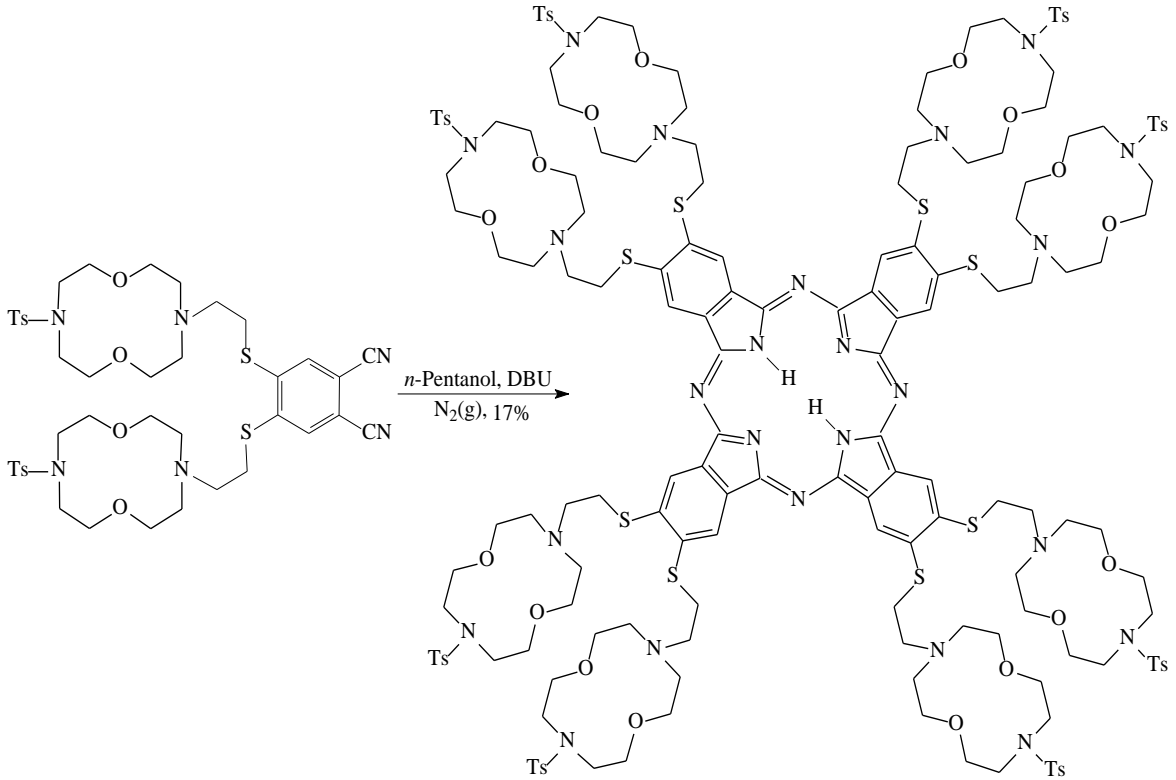
1.6. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

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

1.6.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Substitüentsiz ftalosiyeninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril'in erime noktasında gerçekleştirilir [80].

Bu sentezlerde, kinolin (bazikliğinden dolayı) ve 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [59].



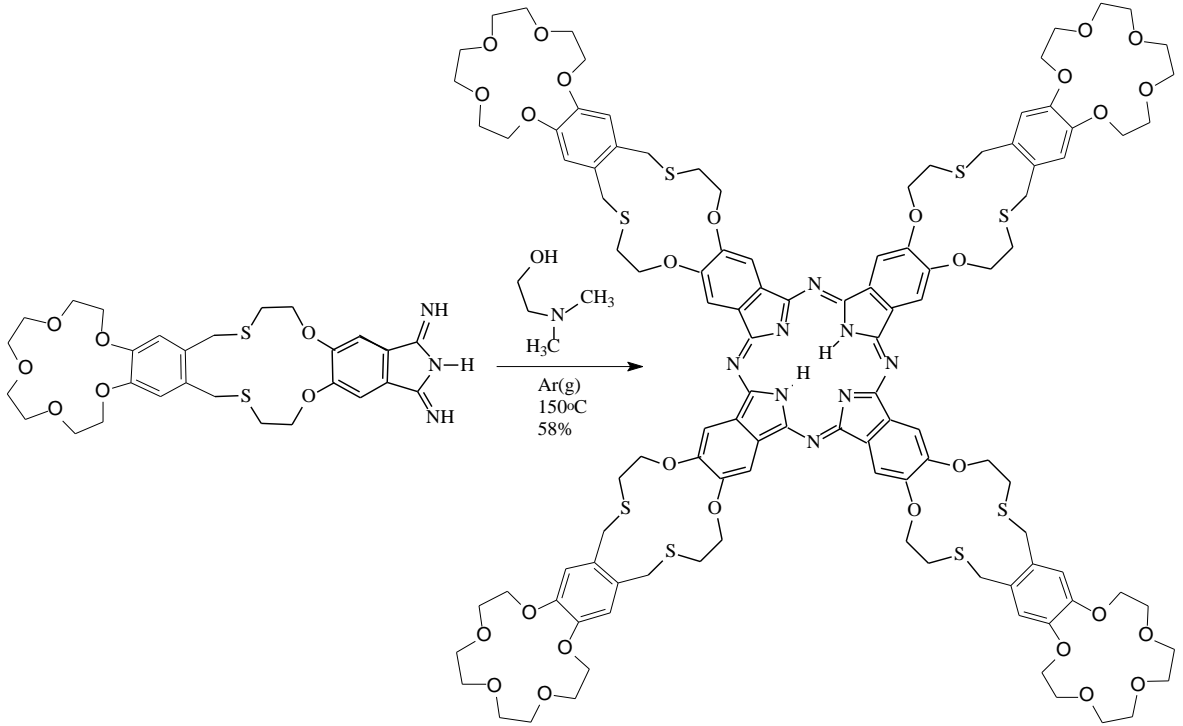
Şekil 24. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyenin eldesi

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 kullanılan reaksiyonlardır. Bu tarz reaksiyonlara, Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği

diazadioksa makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyanın türevi örnek 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 [81]. Bu sentezle ilgili reaksiyon (Şekil 24)’te verilmiştir.

1.6.2. 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden

Diiminoizoidol, ftalonitril türevlerinden sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak gazı geçirilerek elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir [82]. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizoidollerden ftalosiyanın elde etmek için, metal tuzları, kinolin, 2-(dimetilamino)etanol (DMAE), 1,2-etoksietanol (DBU’lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.



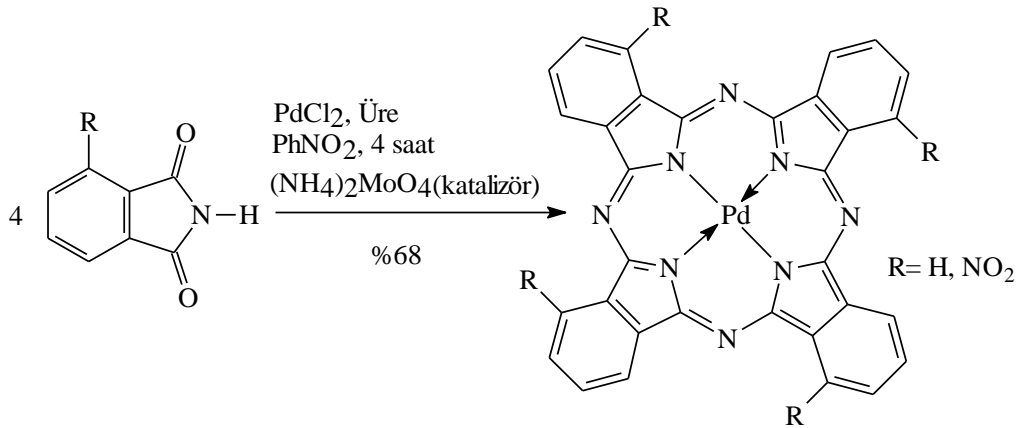
Şekil 25. 1,3-Diiminoizoidol türevlerinden ftalosiyanın eldesi

Bu sentez yöntemine Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği diloop ftalosiyanın türevi örnek verilebilir. Bu sentezde, 1,3-diiminoizoidol türevi, kuru 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) argon gazı atmosferinde 150°C’de 48 saat süreyle

reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyanın türevi elde edilmiştir [83]. Bu sentezle ilgi reaksiyon (Şekil 25)'te verilmiştir.

1.6.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallere oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır [48]. Reaksiyon denklemi aşağıda (Şekil 26'da) verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), (NH₄)₂MoO₄ katalizöründe PhNO₂ içerisinde 4 saat kaynatılır. 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 palladyum ftalosiyanın türevi konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [84].

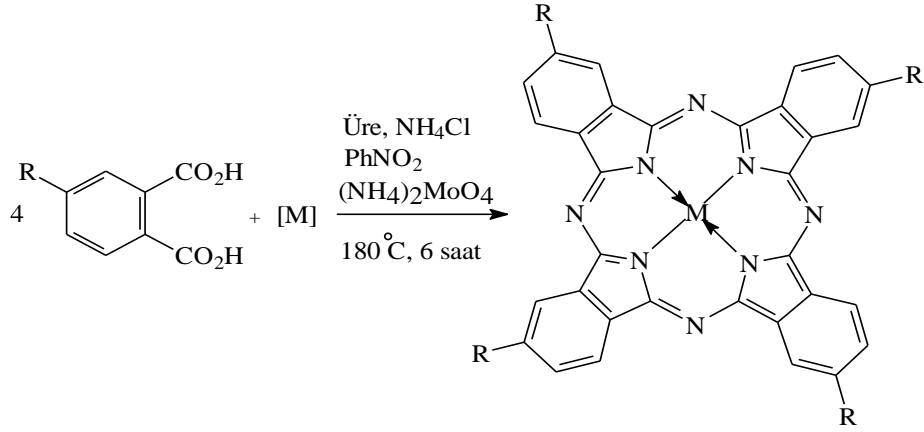


Şekil 26. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.4. 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 katı kısım NaCl ile doyurulmuş 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 gazı çıkışı tamamlanmaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Bu

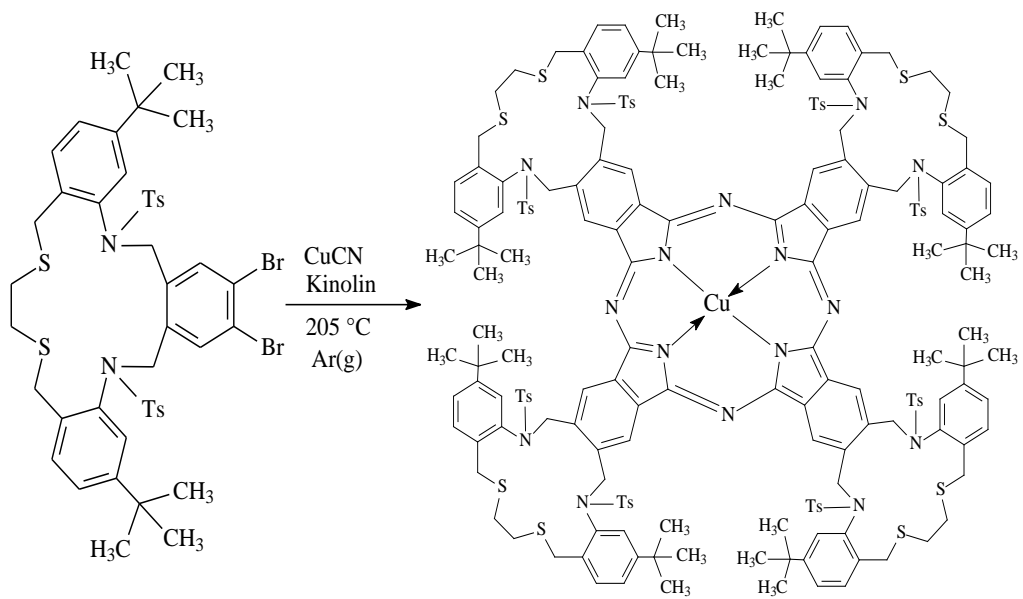
yöntemle benzer şekilde diğer metalofalosiyaninler de sentezlenebilir [85, 86]. Reaksiyon (Şekil 27)'de gösterilmiştir.



Şekil 27. 4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanin eldesi

1.6.5. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitril sentezlerken bazen doğrudan doğruya bakır(II) ftalosiyanin elde edilebilmektedir. Bu yan ürün, bazen ana ürün olarak da sentezlenebilir. Bu sentezlerde, dibromo türevi ve CuCN yanında kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre de kullanılmaktadır [87, 88].

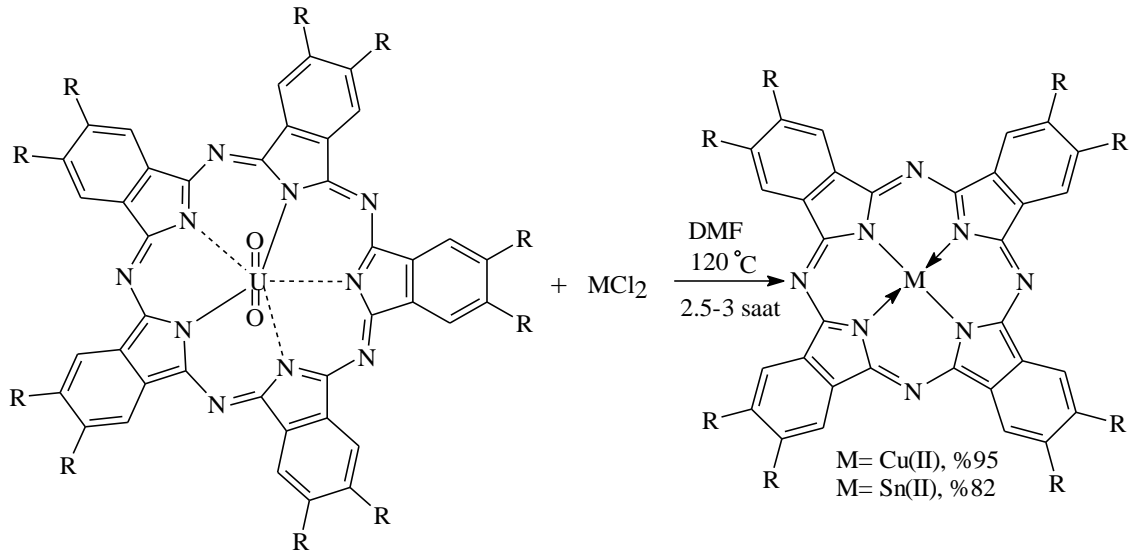


Şekil 28. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

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 28)’de verilmiştir [89].

1.6.6. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyanimler Üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanim türevi, metaloftalosiyanimler 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 °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 [55]. Reaksiyon denklemi (Şekil 29)’da gösterilmiştir.

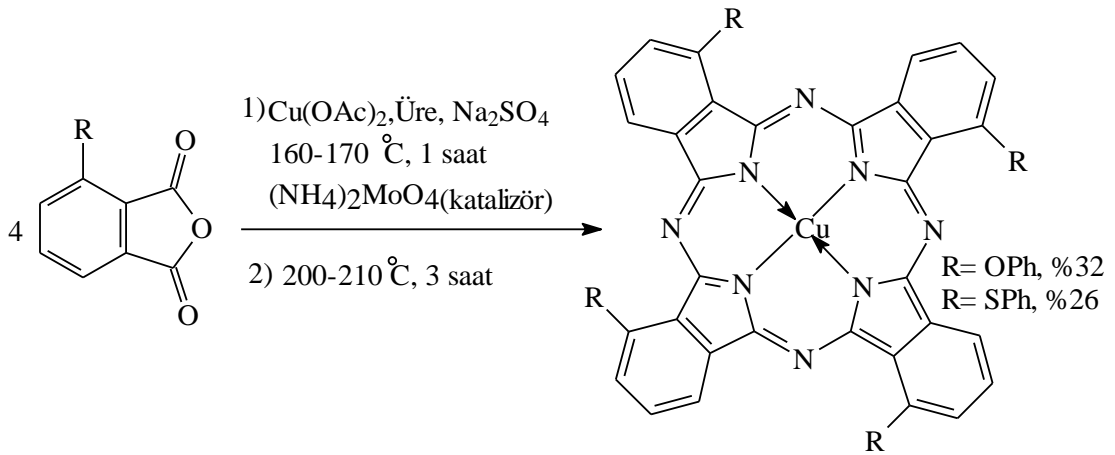


Şekil 29. Süperftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanimin eldesi

1.6.7. 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.

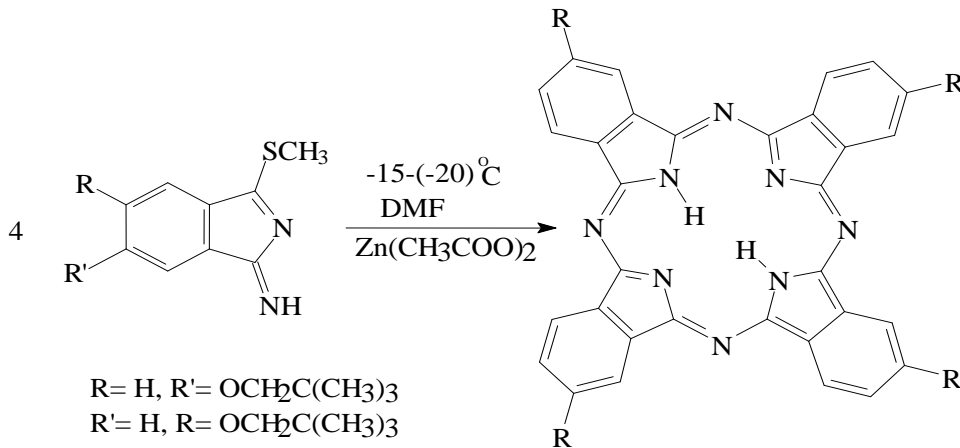
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C'de triklorobenzen içerisinde 1 saat ve takiben 200-210 °C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C'de % 3'lük HNO_3 ile muamele 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. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [90]. Reaksiyon denklemi (Şekil 30)'da verilmiştir.



Şekil 30. 3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.6.8. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20 °C'ye varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebilece-

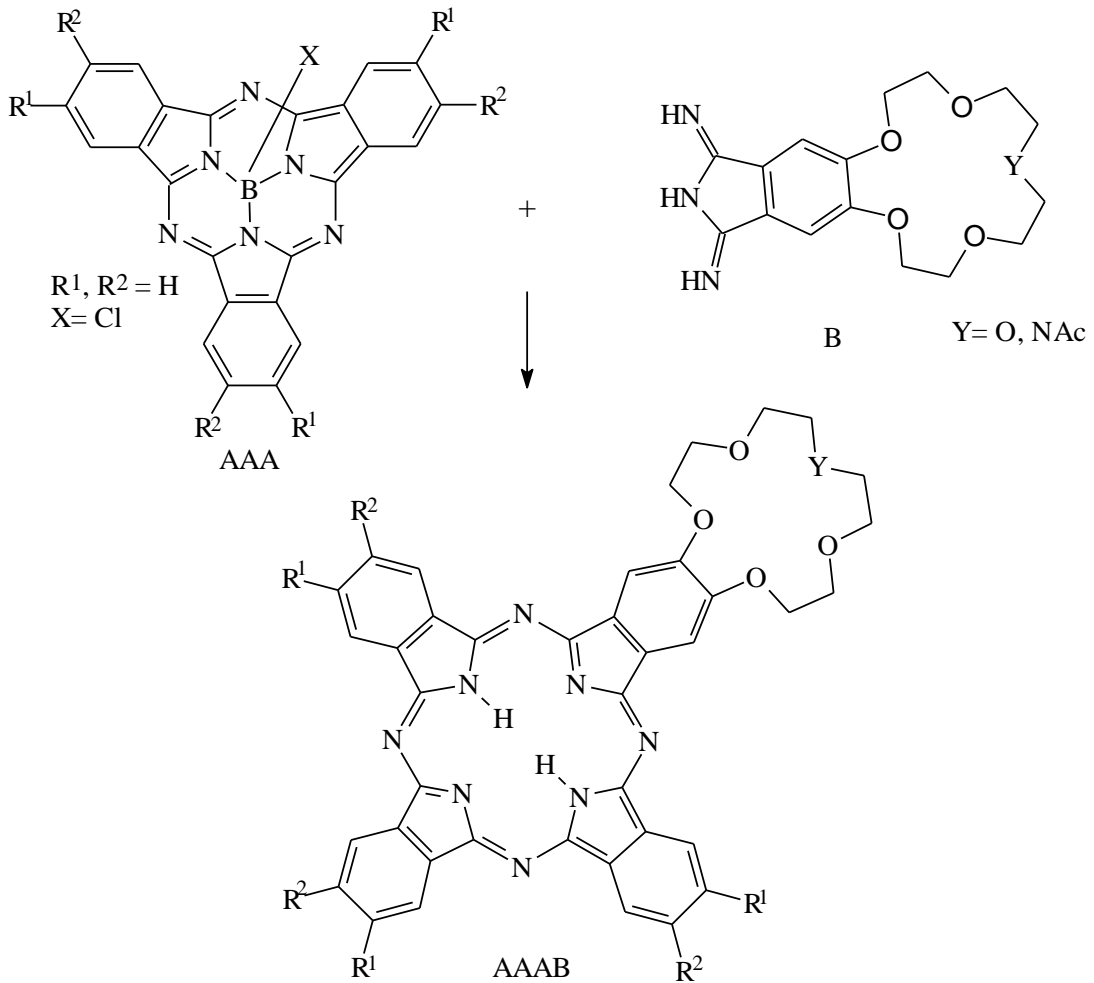


Şekil 31. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın eldesi

ği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoidolin veya 1- imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoidolin'in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyenin, % 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-tetraneopentoksiftalosiyenato $\text{Zn}(\text{II})$ elde edilir (Şekil 31) [91].

1.6.9. Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyeninler Üzerinden

Klor substitue bor subftalosiyenin (AAA), izoidolindiimin (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

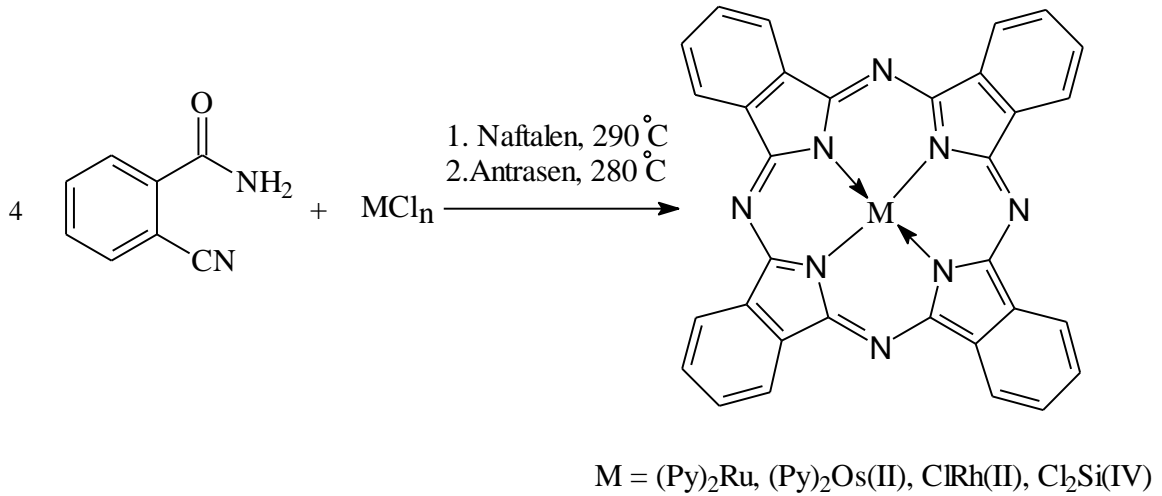


Şekil 32. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin eldesi

ayrılır. Elde edilen katı madde, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [64]. Reaksiyon denklemi (Şekil 32)'de gösterilmiştir.

1.6.10. 2-Siyanobenzamid Üzerinden

Bilindiği gibi ilk ftalosiyanın CuPc, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Fakat yine de substituentsiz ftalosiyaninler 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 metaloftalosiyaninler sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışımı 1 saat kaynatılır. Elde edilen mavi renkli katı, glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında sıcak ekstraksiyona tabi tutulur. Asetik asit fazlası $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurutulurak giderilir. İlgili reaksiyon denklemi (Şekil 33)'te gösterilmiştir [92, 93].



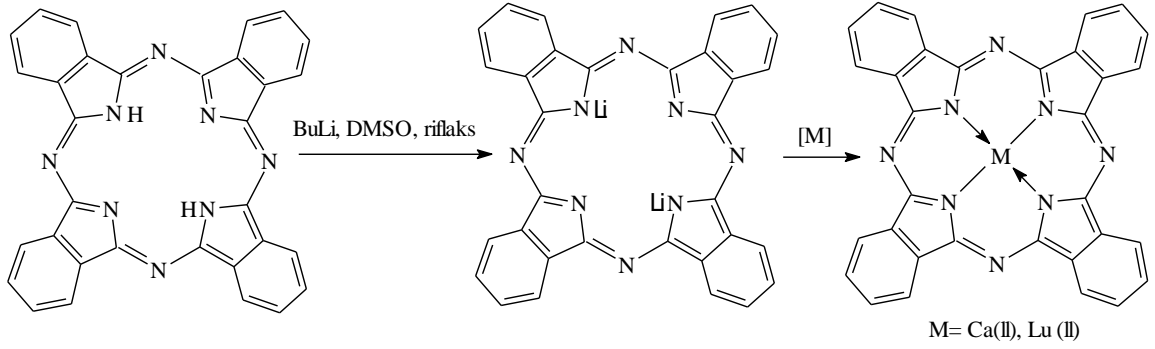
Şekil 33. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.6.11. Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyaninler Üzerinden

Alkali-metal ftalosiyaninler, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde Lityum ile uygun bir ftalosiyaninin 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 metalo-ftalosiyanın-2'yi vermek üzere kaynatılır.

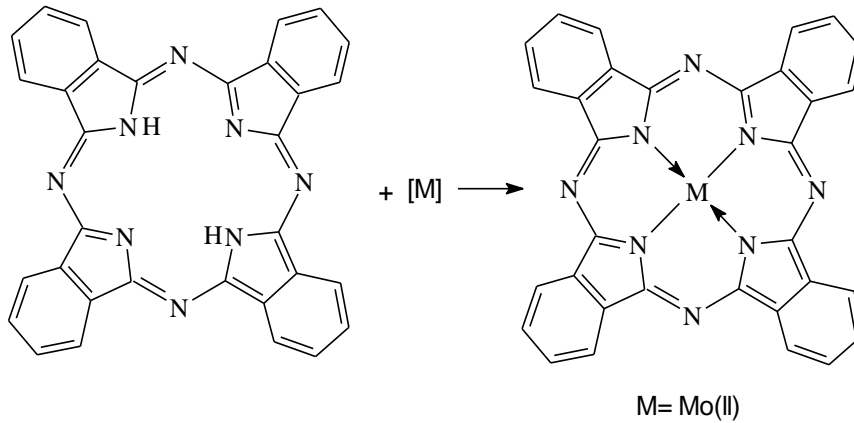
Metalsiz ftalosiyanın (PcH_2), susuz DMSO ve BuLi'dan oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Butan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanın dianyon-1 çözeltilisine DMSO içerisindeki $Ca(OAc)_2$ ve $Lu(OAc)_3$ ilave edilir. Karışım bir dakika daha kaynatılır, soğutulup su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur [94].



Şekil 34. Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

1.6.12. Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyanın Üzerinden

Metalofталosiyanın, metalsiz ftalosiyanınin uygun bir metal tuzu ile hidrojen atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanın ve klorobenzen içerisinde MoO_2 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi çökelek süzülür, birkaç kez sıcak klorobenzen ile yıkanır ve vakumda kurutulur [94].



Şekil 35. Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

1.7. Ftalosiyeninlerin Safılaştırma Yöntemleri

Substitüentsiz ftalosiyenin türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya derişik sülfirik asitte hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle safılaştırılır. Ancak bu yöntemler, substitue ftalosiyeninler için pek kullanılmaz. Çünkü bu bileşiklerin çoğu yüksek sıcaklıklarda veya sülfirik asitli ortamda bozunmaktadır [95]. Üstelik bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile safılaştırılmaları da pek mümkün değildir. Ayrıca, substitue ftalosiyeninlerin moleköl ağırlığında meydana gelecek artış, substituent gruplar arasındaki dipol etkileşimin artmasına sebep olacaktır. Bu etkileşimin artması, bu tür ftalosiyeninlerin süblimasyon tekniğı ile safılaştırılmasını mümkün kılmamaktadır [70]. Substitue ftalosiyeninler için zaman zaman uygulanan sülfirik asit ile safılaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyeninlerin bazıları sülfirik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Diğer bir husus, sülfirik asit varlığında bazı substitue metaloftalosiyeninlerin sülfirik asit içerisinde çözünmüyor olmasına rağmen fenil halkalarının sülfolanmasıdır [96]. Bu sebeplerden dolayı, substitue ftalosiyeninlerin sülfirik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir safılaştırma metodudur.

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü artırıcı periferel grupların eklenmesiyle çeşitli safılaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler, derişik HCl'de çözülür daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklar da çözünebilmektedir;
- 2) Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle;
- 3) Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla;
- 4) Jel-permisyon yöntemi ile;
- 5) Çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle;
- 6) Sıcak ekstraksiyonla;
- 7) Süblimasyon tekniğıyle;
- 8) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) safılaştırılabilirler.

Çözünebilen ftalosiyeninler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile safılaştırma yapmak mümkündür [70]. Çözünebilir substitue ftalosiyeninler için kromatografik safılaştırma yöntemi de oldukça sık kullanılan bir methodur. Fakat ftalosiyeninlerin oldukça

kuvvetli agregasyon göstermesinden dolayı [77], kolon kromatografisinde elüe edilen bant, saf substitue ftalosiyanın türevi sanılsa da, substitue olmayan türevi de içerisinde bulundurabilir. Bu sebeple, TLC’de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek bant olarak toplanan fraksiyonların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Ayrıca, kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır ve saflaştırma işlemini zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biri olmasına rağmen, yorucu ve elüasyon zamanı da son derece yavaştır [63]. Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte elüe edilmiş ya da polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkamış olabilir. Bundan dolayı, safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silika jel veya alümina kolon ile saflaştırma yapılmalıdır [77].

Amino substitue ftalosiyanınlar, HCl asit içerisinde çözüldükten sonra sulu baz içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünebilir hem de yeniden ftalosiyanınle birlikte çökebilir. Çözünür olmayan substitue ftalosiyanınlar, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geri de kalacaktır. Çözünür substitue ftalosiyanınlar de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığın ftalosiyanın ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyanın saflaştırılabilir. Ancak TLC’den saflaştırılmış ftalosiyanıni geri kazanmak oldukça zahmetlidir [77].

1.8. Ftalosiyanınların Reaksiyonları

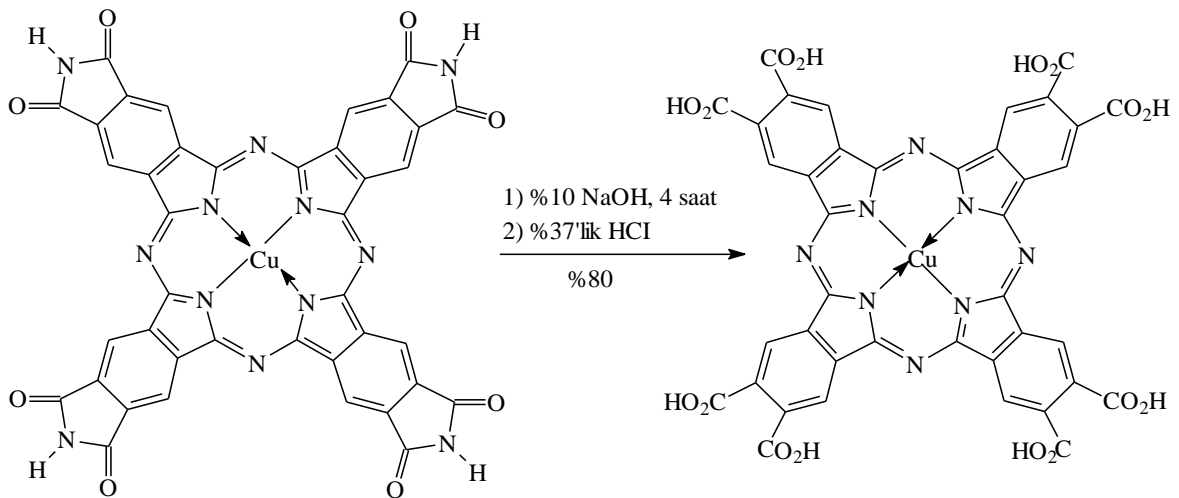
Ftalosiyanınlar, yapı bakımından oldukça kararlı bileşikler olduğu için kimyasal reaksiyonlar sırasında makrosiklik yapıları korunur. Ftalosiyanınların reaksiyonlarına genelde diğer ftalosiyanın bileşiklerinin senteziymiş gibi bakılır.

1.8.1. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler sahip oldukları düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve sitokrom P450'ye benzer. Bu nedenle hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyel ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlemelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [97-99].

1.8.2. Substituentlerle Olan Reaksiyonlar

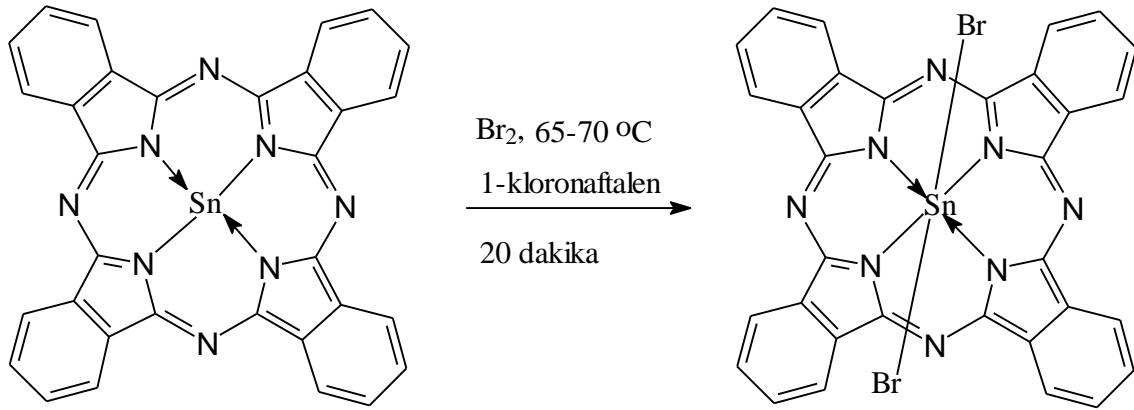
Ftalosiyanim bileşikleri, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona uğrar. Normalde yan gruplar ile olan reaksiyonlar eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor ya da reaksiyon ftalosiyanimini ikinci bir moleküle katmak için kullanıyorsa başarılı olmuştur. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyanim önce NaOH ve daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanma ile okta karboksilik asit ftalosiyanim elde edilir (Şekil 36) [85].



Şekil 36. Ftalosiyanimlerin substituentlerle olan reaksiyonları

1.8.3. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanın bileşiklerinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferik substitüentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bantlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn(II) ve Br_2 karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn(IV) elde edilir (Şekil 37) [100].



Şekil 37. Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

1.8.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanın birleştirilmesi ya da bir polimer içerisine bir ftalosiyanın yerleştirilmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif yöntem vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir [101, 102]. Diğer bir alternatif yöntem ise ftalosiyanın düzlemsel makrosiklikleri yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da

makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasındır [103].

1.9. Ftalosiyanın Kullanım Alanları

Ftalosiyanın metal-iyon kimyası, hem çok ilginç hem de çok fonksiyonludur. Örneğin, özgün (spesifik) ftalosiyanınlar yarı iletken özellik gösterebildikleri gibi, kimyasal transformasyonların değişiminde de katalitik etki sergiler. Ayrıca biyokimyasal sistemlerin aydınlatılması için yapılan model çalışmaları da incelenmektedir. Ftalosiyanın temel kullanım alanlarından bir tanesi de endüstriyel renklendiricilerdir. Renk vericiler, başlıca boyalar (dyes) ve pigmentler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Boya (dye) ile pigment arasındaki temel fark şudur; Boya çözünebilir (su veya organik çözücülerde) organik renk vericilerdir. Pigment ise çözünmeyen organik veya inorganik renk vericilerdir. Boyalar ile pigmentler arasındaki diğer farklar (Tablo 1)'de verilmiştir [104].

Tablo 1. Boyalar ile pigmentler arasındaki farklar

Boyalar	Pigmentler
Çözünbilir organik renklendiriciler	Çözünmeyen organik veya inorganik renklendiriciler
Düzlemsel değildirler	Düzlemseldirler
Çözünmeyen gruplar içerirler	Hidrojen bağlayabilen gruplar içerirler
Simetrik olmayan moleküllerdir	Simetrik moleküllerdir
Molekül ağırlıklarında sınır yoktur	Molekül ağırlıkları sınırlıdır (300-1200 g/mol)
Kararsız kristallerdir ↓Çözücü Çözelti	Kararlı kristallerdir ↓Çözücü Çözünmez

Her bir renklendiricinin avantajı ve dezavantajı vardır. Pigmentlerin avantajı, özellikle ışığa, ısıya veya H_2SO_4 'e karşı dayanıklı olmaları iken, boyaların temel avantajı yüksek renk koyuluğuna (parlak renkler) sahip olmalarıdır. Boyalar parlak renkli, işlenebilir,

sentetik kolaylıklara, şeffaflık ve çeşitlilik gibi genel özelliklere sahiptir. Pigmentler ise dayanıklılık, donuk renkli olma, beyaz renkli (örneğin TiO_2 ftalosiyanimlerde olduğu gibi) olma ve masraflılık gibi özelliklere sahiptir.

Ftalosiyanimler renklendiricilerin ikinci en önemli sınıfıdır ve bakır ftalosiyanimin en geniş ölçekli satılan tek renklendiricidir. Ftalosiyanimlerin ticari önemi üç temel faktöre bağlıdır:

- a) Maviden yeşile kadar uzanan hoş berrak renklere sahip olmaları;
- b) Kimyasal yönden son derece kararlı olmaları;
- c) Işığa karşı mükemmel dayanıklılıklarıdır.

Diğer renklencilerde bu özelliklerin tümünü bir arada bulmak güçtür. Klorofil ve hemoglobin gibi doğal boyalarla karşılaştırıldıklarında, klorofil ve hemoglobin ışıkla, ısıyla ve ılımlı koşullarda bile kimyasallarla kolaylıkla bozunmaktadırlar. Ftalosiyanimler eşsiz özelliklere sahiptirler. Çok pahalı olmalarına rağmen bunların renk koyulukları ve özellikle dayanıklı olmaları maliyetlerini azaltmaktadır. Günümüzde, spor arabalar başta olmak üzere, arabaların boyanmasında mavi ve yeşil pigmentler kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanimler başlı başına mavi pigmentlerdir. Bilindiği gibi bunlar pek çok polimorfik formlara sahiptirler. Bunlardan α - ve β -formları daha önemlidir. Orta derecede kararlı kızıl mavi α -formu daha çok yağlı boyamada tercih edilirken, daha kararlı yeşilimsi mavi β -formu bandrollerde kullanılan mürekkeplerde tercih edilmektedir [104]. Ftalosiyanimlerin kullanıldığı diğer alanlar şunlardır:

- ✓ Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında lazer boyalarında,
- ✓ Enerji üretiminde ve fotovoltaik pil üretiminde,
- ✓ Fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak,
- ✓ Doğadaki atık kükürdü kontrol katalizörlerinde,
- ✓ Kanseri tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak,
- ✓ Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,
- ✓ Elektronik görüntüleyici türlerinde,
- ✓ Sıvı kristal ekran olarak,
- ✓ Kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanılmasında ve moleküler metaller ile iletken polimerlerinde [48, 57, 104-106].

Ftalosiyanimlerde büyük ve rijit makrosiklik grupların bulunması selüloz (pamuk ve kâğıt) gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine olanak sağlamaktadır. Ancak suda çözündüklerinden yıkamada giysilerin solmasına neden olmaktadır. Zamanla farklı substitue gruplar bağlanarak solmayan boyalar elde edilmektedir.

Ftalosiyanimler mavi ve yeşil renklerle sınırlıdır. Kırmızı renkli bor subftalosiyanimler de mümkün olabilir, fakat bunlar dayanıklı değildir. Bununla birlikte, soğurma yakın kızılötesi bölgeye kaydırılabilir. Bu işlem uygun periferel gruplar ftalosiyanim çekirdeğine eklenerek ve merkez iyonunun değiştirilmesiyle gerçekleştirilir. Oksijen substitue ftalosiyanimler kükürt veya kükürt-azot substitue ftalosiyanimlerden daha düşük dalga boylarında absorbands verirler. Örneğin, heksadekafenoksi ftalosiyanim yaklaşık 725 nm'de absorbands verirken, kükürt analogu 800 nm civarında ve kükürt-azot analogu ise 900 nm'e civarında absorbands verir. Ftalosiyanim çekirdeğindeki benzen halkalarına kükürt veya azot atomları bağlandığında ftalosiyanimlerin bantları yayvanlaşmıştır. Bu nedenle kükürt ve kükürt-azot substitue ftalosiyanimler ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, enerji dönüşüm proseslerinde, optik uygulamalarda ve parmak izinin tespiti gibi güvenlik uygulamalarında kullanılırlar. Oksijen substitue metalsiz, çinko, magnezyum ve alüminyum ftalosiyanimler, özellikle ariloksiftalosiyanimler mükemmel özellikler sergilerler. Örneğin, çinko ariloksiftalosiyanimler fotodinamik terapide anti kanser tedavisinde, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar. En yüksek hipsokromik metal demirden, en yüksek batokromik metal mangana doğru dalga boyunda kaymalar gözlenir (yaklaşık 100 nm'lik kaymalar). Örneğin, Fe^{+2} 681 nm'de, Cu^{+2} 726 nm ve Mn^{+2} 788 nm'de maksimum absorbands verirler [105].

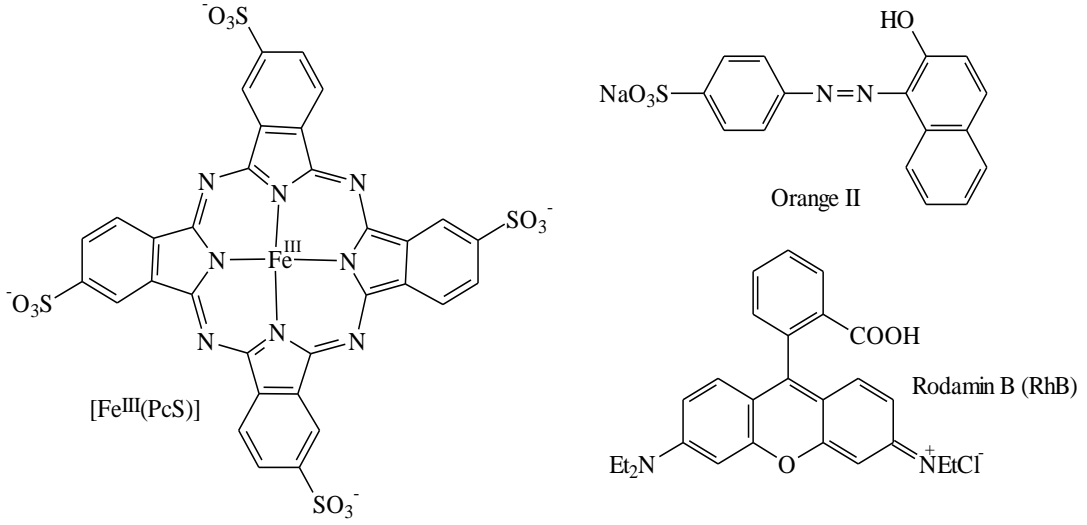
Günümüzde optik iletişim alanında, optik sinyallerin çözümlenmesinde ve optik sinyallerle ilgili diğer uygulamalarda non-lineer optik (NLO) materyallere olan ilgi yadsınamayacak düzeye ulaşmıştır. Bu yeni materyaller yüksek hızlı elektro-optik ve tam optik düzenleyicilere ve diğer ilgili araçlara ihtiyaç duyarlar. Organik non-lineer materyaller yüksek yoğunluktaki verilerin saklanması, faz konjugasyonu, halografi ve uzayla ilgili ışık modülasyonu için kullanılabilir. Üstelik ftalosiyanimler dalga yönlendiricilerin ve tümler optik araçların fabrikasyonunda inorganik materyallere oranla daha ekonomiktir ve kullanım kolaylığına sahiptir.

Non-linear optik uygulamaları arasında yer alan optik sınırlandırıcılarla ilgili çalışmalar da ümit vadetmektedir. Shirk ve arkadaşlarınca bildirilen [(CP)₄PcPb] ftalosiyanın ile Perry ve çalışma grubunca sentezlenen tetra-*tert*-butil substitue gruplar içeren kloroindiyum(III) ftalosiyanın optik sınırlandırıcı olarak oldukça iyi materyallerdir. Son zamanlarda M. Hanack ve arkadaşları optik sınırlandırıcı özelliğe sahip indiyum ftalosiyanınleri optimize etmek için yeni bir yaklaşımla farklı aksiyel ve periferel substituentler ile naftaftalosiyanın türevlerini kullanmaktadırlar [107].

Ftalosiyanınlerin tıp alanındaki uygulamaları da oldukça geniştir. Ftalosiyanın türevi bileşikler bazı kanser türlerinin fotodinamik terapisinde (FDT) kullanılmaktadırlar. Kanser fotodinamik terapisi, kırmızı ışığa duyarlılık gösteren neoplastik dokuların ışığa duyarlı bileşiklerin sistemli ve günün koşullarına uygun bir biçimde hazırlanması ve uygulanmasını içerir. Hematoporfirin türevlerinin dimer ve oligomerlerince zenginleştirilmiş karışımı birçok ülkede 1993 yılından beri bazı kanser türlerinin fotodinamik terapisinde kullanım için uygun bulunmuştur. Klinik gelişmelere paralel olarak FDT için geliştirilmiş ikinci nesil ftalosiyanınlerin biyolojik özellikleri geniş bir biçimde araştırılmaktadır. FDT için ilaç geliştirme çalışmaları da büyük bir hızla devam etmektedir [111].

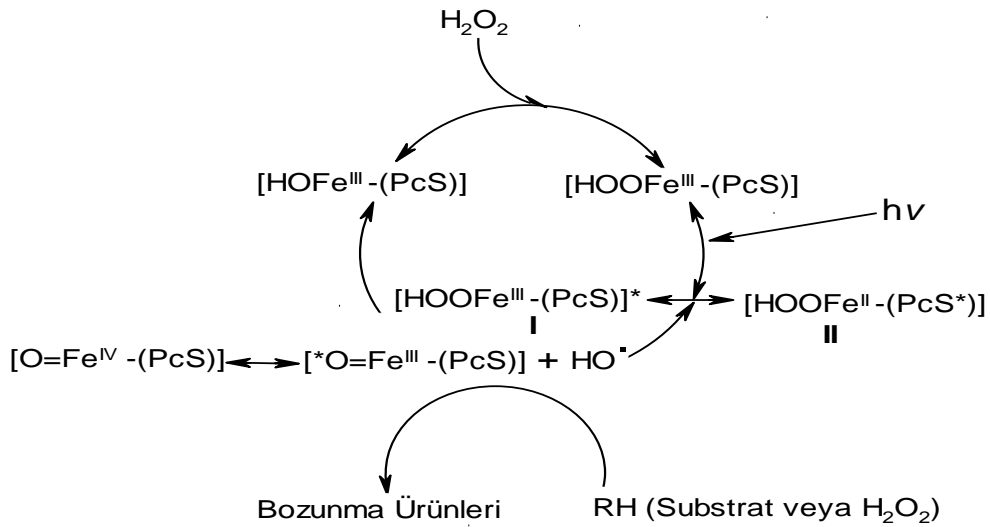
Fotodinamik terapi için geliştirilen ikinci nesil ışığa duyarlı malzemeler (photosensitiser) arasında ftalosiyanınler, ışık spektrumunun infrared bölgesinde (640-710 nm) yüksek molar soğurma katsayısına ($\epsilon \cong 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sahiptir. Böylece aktive edilmiş ışığın çok sayıda dokuya nüfuz etmesini sağlamaları ftalosiyanınlere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bu tarz ftalosiyanınlerin biyolojik etkinlikleri ayrıntılı bir biçimde incelenmektedir [108].

Günümüzde çevre kirliliği, canlı yaşamını tehdit eden en önemli problemlerden biridir. Organik atıkların tabiattan uzaklaştırılması uzun bir zaman almaktadır. Bunların kısa sürede tasfiyesi ile ilgili projelere çok miktarda ödenek ayrılmaktadır. Zhao ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları makalelerinde toksik organik kirliliklerin bozunması için etkin bir yöntem geliştirdiklerini ve bununla ilgili patent aldıklarını bildirdiler. Bu çalışmada, Rodamin B (RhB), salisilik asit (SA) ve Orange II görünür ışık altında tetrasülfonilftalosiyanın ([Fe(PcS)]) ve H₂O₂ varlığında ışıkla parçalanması (fotodegradable) incelenmiştir. Yukarıda ([Fe(PcS)]), Rodamin B ve Orange II'nin formülleri (Şekil 38)'de gösterilmiştir. Organik kirlilikler, ([Fe(PcS)])/H₂O₂ sisteminde ve görünür ışınlama altında hızlı bir şekilde parçalanmış, fakat ([Fe(PcS)])'nin derişimi hemen hemen



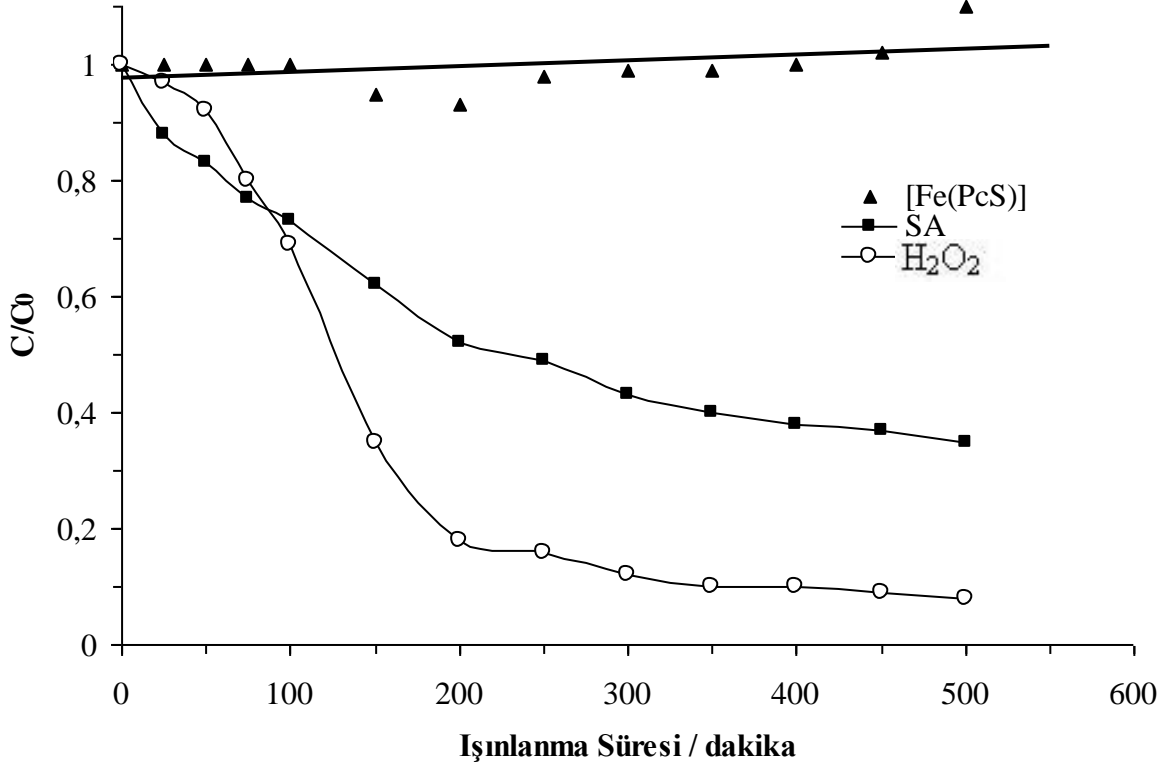
Şekil 38. [Fe^{III}(PcS)], Orange II ve rodamin B'nin formüllerinin gösterimi

hiç değişmemiştir. Bu da ([Fe(PcS)])'nin iyi bir katalitik etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Elektron paramnyetik rezonans (EPR) sonuçları ve diğer deneysel veriler, görünür ışınlama prosesinde HO[•] radikallerinin oluşması ve reaksiyona katılması gerekliliğini göstermektedir. Bu prosede oluşan HO[•] radikalleri ile [Fe(PcS)] hidrojen peroksit varlığında reaksiyona sokularak organik kirliliklerin mineralizasyonu ve bozunması için gereken nükleofilik demir(III)perokso kompleksi [HOOF^{III}(PcS)] oluşturulur. Bu reaksiyonun mekanizmasının (Şekil 39)'daki gibi olduğu tahmin edilmektedir [109].



Şekil 39. Sulu ortamda [Fe(PcS)]/H₂O₂ sisteminde görünür ışınlama ile organik kirliliklerin ışıkla bozunması ile ilgili önerilen mekanizma

Fotoreaksiyonda ($[\text{Fe}(\text{PcS})]$)'nin rolünü daha iyi anlayabilmek için görünür bölgede soğurma yapmayan küçük bir organik molekül olan salisilik asidin (SA) bozunması HPLC'de incelenmiştir. Bozunma gerçekleştikçe salisilik asidin pik yoğunluğunda azalma gözlenmiş ve ($[\text{Fe}(\text{PcS})]/\text{H}_2\text{O}_2$ sulu çözeltisinden 520 dakika ışık geçirildikten sonra salisilik asidin yaklaşık % 70'i bozunmuştur. HPLC analizinden, H_2O_2 ve çözücü aynı alıkonma zamanına sahip olduklarından H_2O_2 'nin miktarındaki değişimler belirlenememiştir. Bu nedenle salisilik asidin fotobozunmasında H_2O_2 'nin derişim değişimi *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamin metodu kullanılmıştır. Bu yöntemle salisilik asidin parçalanmasıyla birlikte H_2O_2 'nin derişiminde de aynı anda azalma olduğu gözlenmiştir. Işınlama süresine karşı SA, $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ve H_2O_2 'nin derişim değişimleri ile ilgili grafik (Şekil 40)'da gösterilmiştir [109].



Şekil 40. $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ (1.7×10^{-5} M), H_2O_2 (1×10^{-3}) ve pH=3'de Salisilik asidin fotobozunması (SA, 1×10^{-4}) sırasında ışınlanma süresine karşı SA, $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ve H_2O_2 'in derişimlerindeki değişim grafiği

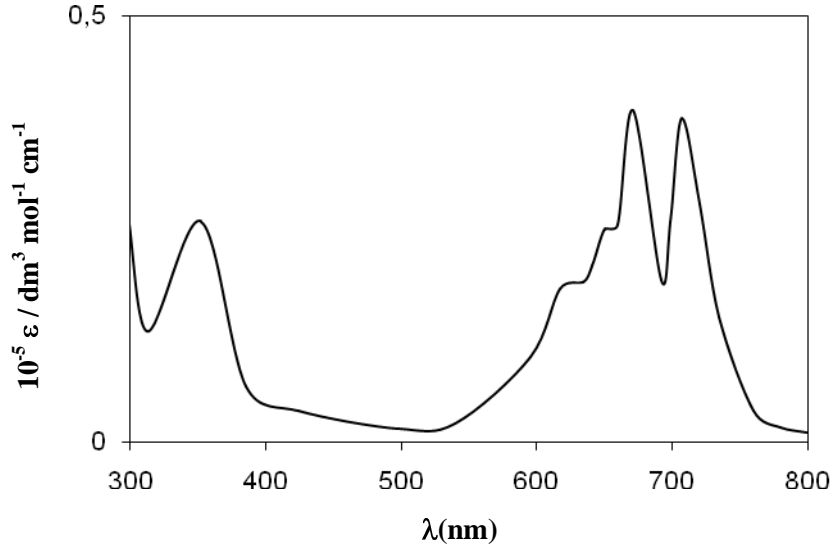
Bu deneyleri kontrol için aynı işlemler sadece $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ veya sadece H_2O_2 varlığında ve karanlıkta yapılmış, fakat salisilik asit hiçbir bozunmaya uğramamıştır [109].

1.10. Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri

1.10.1. UV-vis Spektroskopisi

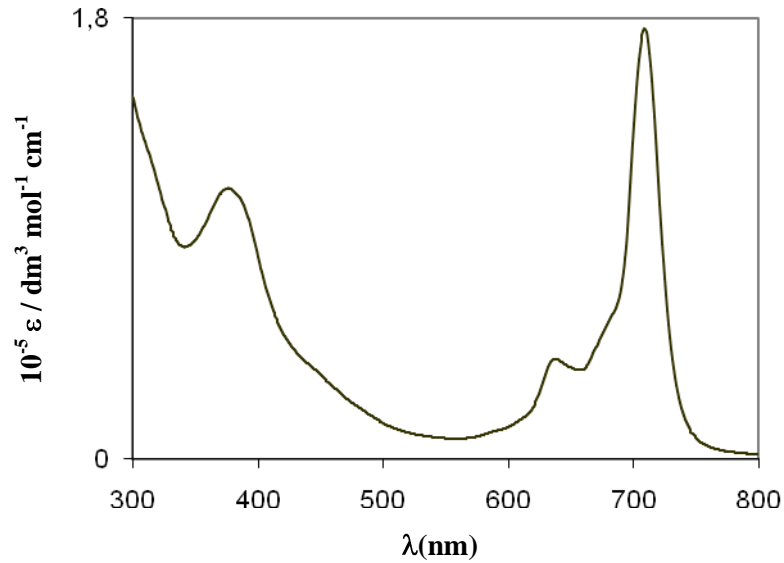
Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik spektrumunda (UV) iki adet karakteristik pik gözlenir. Hatta bu işlem basitçe ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı veya Soret bandı adını alır. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyenin bileşiğinin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir. Ftalosiyeninler için UV-vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifik ve molar soğurma katsayısı genellikle $\epsilon \cong 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir soğurma 340 nm civarındadır ve bu bant B (Soret) bandı olarak adlandırılır [110]. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumu 10^{-5} M'lık çözeltileriyle alınır. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda liganddan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bantlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubunun bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara neden olur [111]. Çeşitli bilimsel makale ve kitaplarda, ftalosiyeninlere ait kristal, ince film, çözelti ve buhar fazı deneylerinden elde edilmiş UV-vis spektrumlarına yer verilmiştir. Şimdi bu kaynaklardan elde edilen bilgiler ışığında, ftalosiyeninler ve metal kompleksleri için geçerli olan UV-vis spektrumlarını genel hatlarıyla açıklayalım.

Metalsiz ftalosiyeninler için, azalan D_{2h} molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu nedenle, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Tüm temel belirgin geçişler x veya y yönlerinde polarize olmaktadır. (Şekil 41)'de bu tür geçişlerin görüldüğü metalsiz ftalosiyenin türevleri için örnek UV-vis spektrumuna yer verilmiştir.



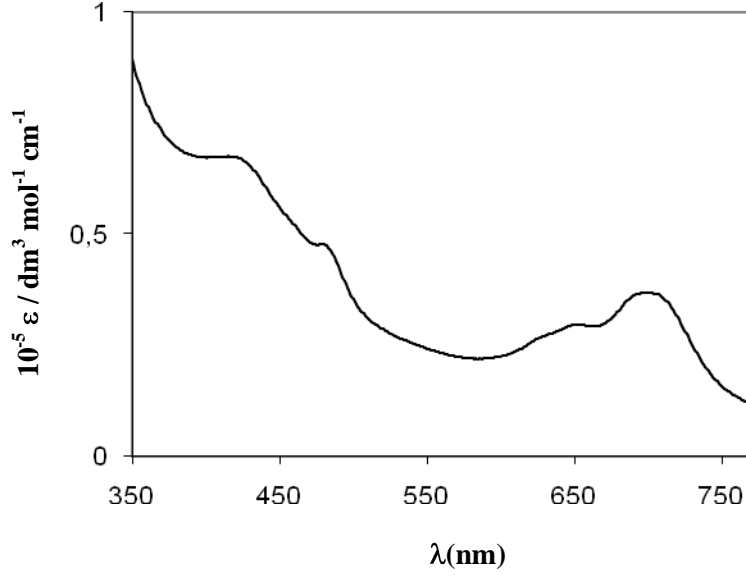
Şekil 41. Metalsiz ftalosiyanin için beklenen UV-vis spektrumu

D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanin kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca π - π^* geçişlerinden meydana gelen bantlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir bant ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki metaloftalosiyaninin spektrumunda yoğun Q bandı, E_u ($a_{1u}^1 e_g^1$) simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile A_{1g} (a_{1u}^2) temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir. π - π^* geçişine imkân sağlayan ikinci bant (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır. [112]. Metaloftalosiyaninlere ait örnek bir UV-vis spektrumu (Şekil 42)'de gösterilmiştir.



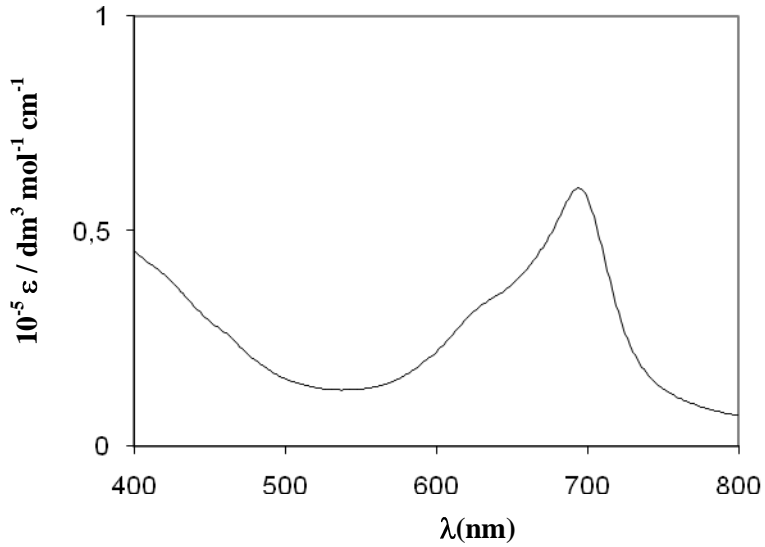
Şekil 42. D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanin için beklenen genel UV-vis spektrumu

Ftalosiyenin halkasının π - π^* geçişlerinin gözleendiği ve genellikle yük transfer bantları olarak adlandırılan metal-ligand veya ligand-metal yük geçişlerine ait ilave bantları içeren UV-vis spektrumları da gözlenmiştir. Yük geçişlerinden meydana gelen bu bantlar daha çok 450-600 nm bölgesinde ortaya çıkmaktadır [110]. Yük geçişlerinin gözleendiği bir metaloftalosiyenin için UV-vis spektrumu (Şekil 43)'te verilmiştir.



Şekil 43. Yük geçişlerinin gözleendiği bir metaloftalosiyenin UV-vis spektrumu

Çözelti içerisinde ftalosiyenin bileşiklerinin dimerik türler oluşturduğu, UV-vis spektrumunda 620 nm civarında gözlenen güçlü bir absorpsiyon piki ile karakterize edilir.



Şekil 44. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu

Bu iki π sistemi arasında meydana gelen etkileşim sonucu Q bandının maviye kayması ile ortaya çıkar. Çözeltideki dimerik türlerinin varlığını gösteren bir UV-vis spektrumu (Şekil 44)'te gösterilmiştir.

Ftalosiyanın türlerinin katı fazda ince film halinde alınan UV-vis spektumları, çözelti halinde alınanlardan farklılık göstermektedir. Katı halde Q bandı çok yayvan bir şekilde yaklaşık 500-750 nm arasında gözlenmektedir. Katı halde ftalosiyanınlerin spektrumları, bant durumlarında da kaymalara neden olan “uyarılma kapling”i etkilerinden dolayı genişlemektedir.

1.10.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyanınler, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [113]. Ftalosiyanınlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma değeri göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyanınlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı derişim ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [58]. Şayet agregasyon, ilave aksiyel ligandlar veya 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenebilirse, bu etki azaltılabilir.

1.11. Ftalosiyanınlerde Agregasyon

Ftalosiyanınler kendi yapısal özelliklerine, çözüdükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine “agregasyon” adı verilir.

Ftalosiyanınlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bu faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyel konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyanınin metalsiz ya da metaloftalosiyanınin oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik soğurma spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait soğurma pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa, metalsiz ftalosiyenler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyenlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki soğurma bandı Q_y ve Q_x olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [114]. Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır.

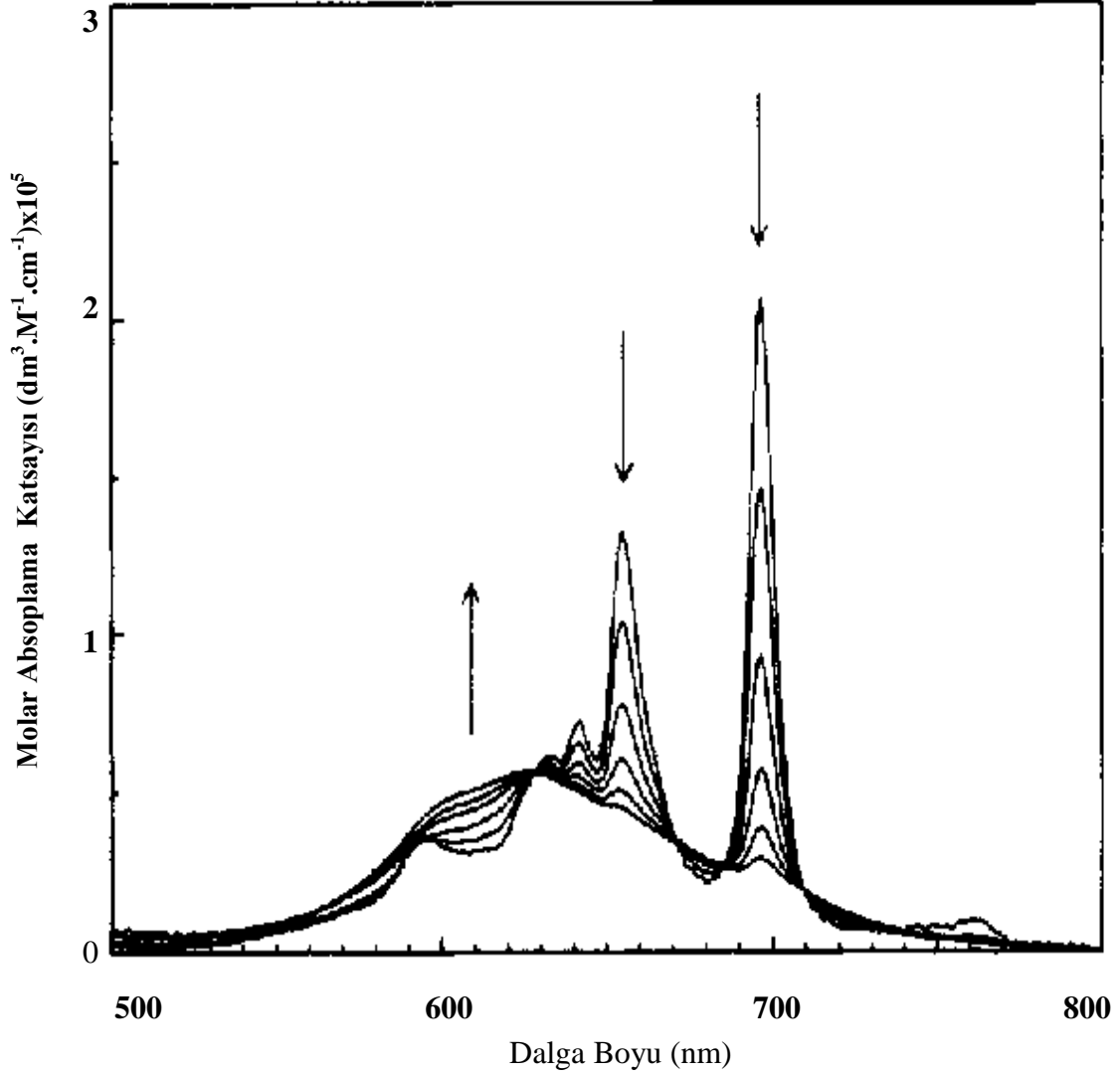
Metaloftalosiyenler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metaloftalosiyenlerin elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metaloftalosiyenlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [115].

Ftalosiyenlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [115, 116]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyenlerin UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıdaki ftalosiyenlerin 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı (broad) artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktaksi)ftalosiyenin (PcH_2) dodekan çözeltilisinde farklı derişimlerde soğurma spektrumu incelenmiştir (Şekil 45).

Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözücünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyenin çözeltilisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin

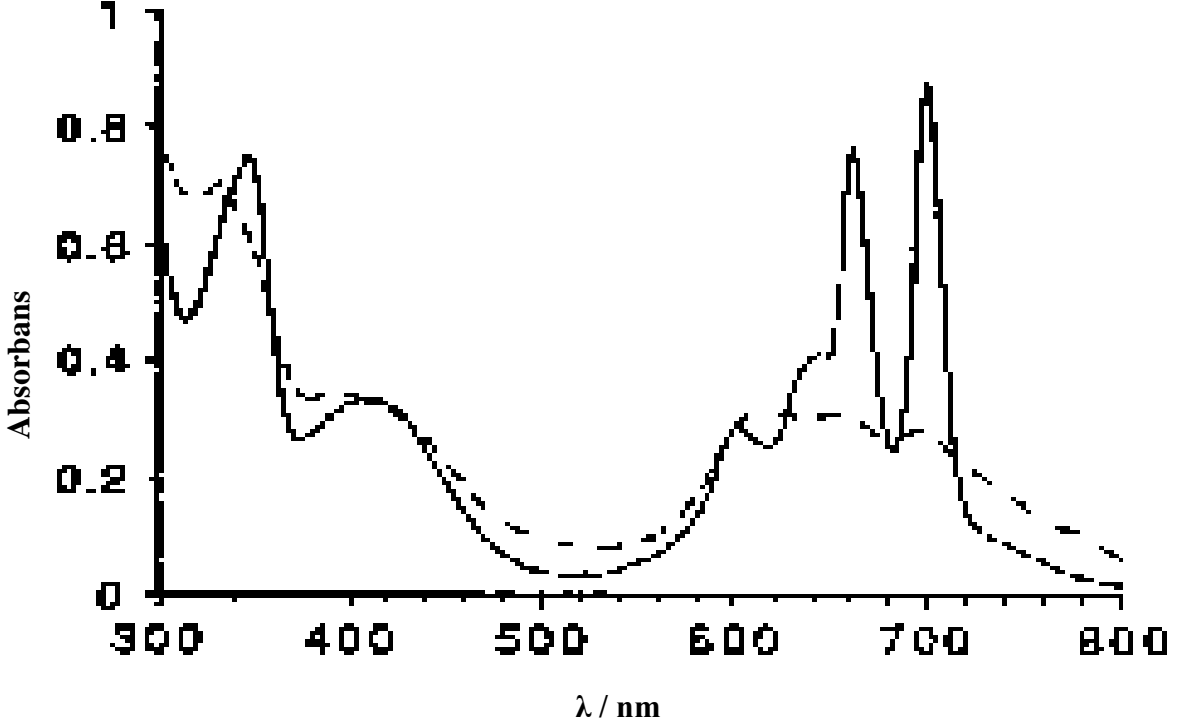
şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [117]. Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



Şekil 45. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde derişime bağı UV-vis spektrumu (Derişim aralığı 7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). Okların yönü derişim artışını göstermektedir.

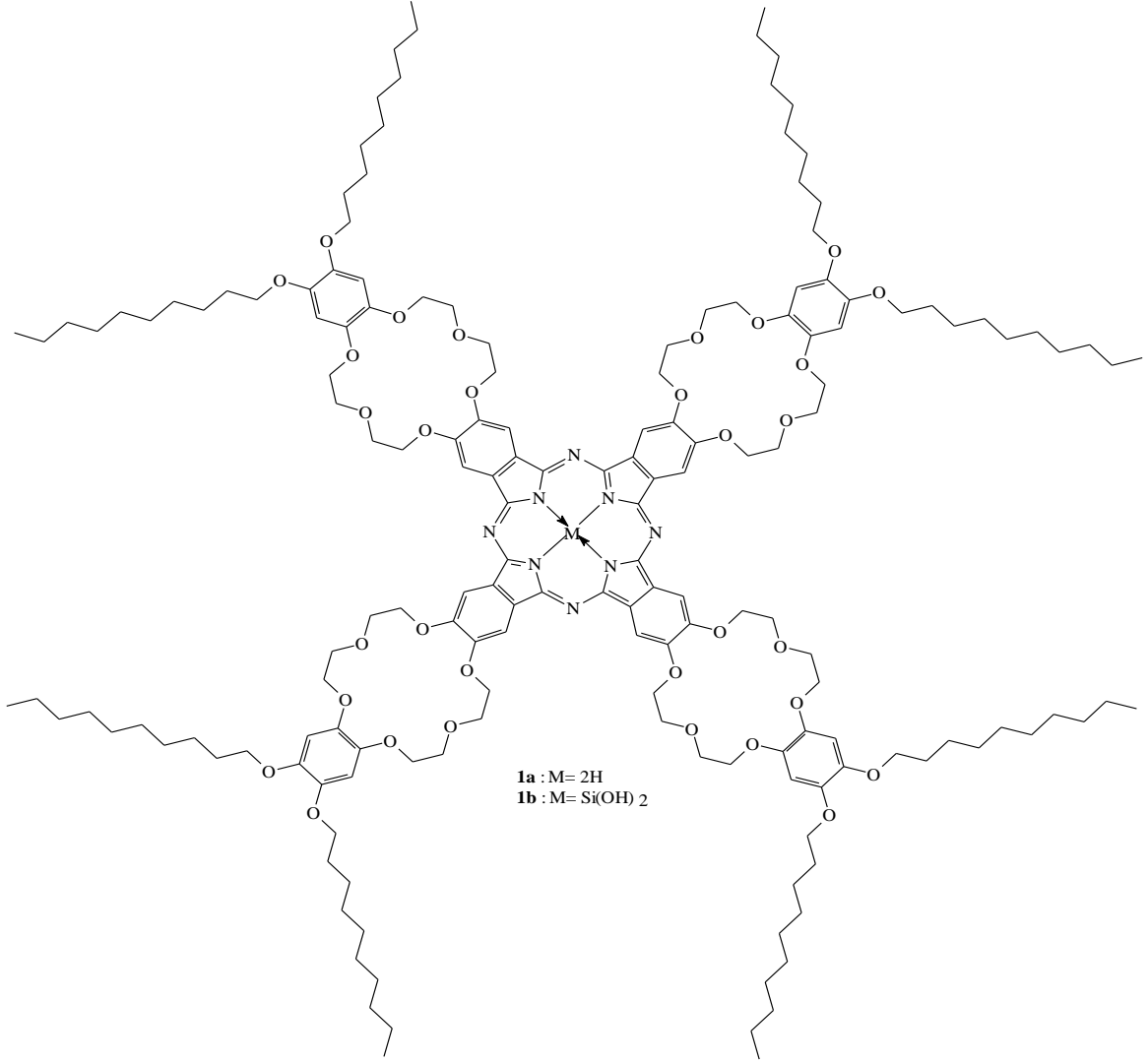
Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı ftalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanın agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verirler [59, 115, 118].

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bantlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuttuklarında bu bantları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [114].



Şekil 46. PcH_2 'nin kloroformda ($11\ \mu\text{M}$) farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (—) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elektronik soğurma spektrumu

Ftalosiyanın agregasyon özelliklerinin incelenmesiyle ilgili diğer bir çalışma Nolte ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Yaklaşık $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sentezledikleri 1a maddesinin UV-vis spektrumunda 614 nm yayvan bir bant gözlemişlerdir. Bu da maddenin dimer halinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartarak bu maddenin tekrar UV-vis spektrumunu almışlar ve 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlemişlerdir. Bu da sıcaklık arttığı zaman agregasyonun azaldığını ve monomer forma dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 46) [119]. 1a maddesinin agregasyonunun sadece sıcaklığa değil aynı zamanda derişime de bağlı olduğunu göstermişlerdir. Burada agregasyona neden olan kuvvetler, π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri ve özellikle hidrofobik etkilerdir. Bu etkileşimler sadece ftalosiyanın çekirdeğinden değil aynı zamanda periferel benzenlere bağlı elipsoid moleküllerden de kaynaklanmaktadır (Şekil 47).

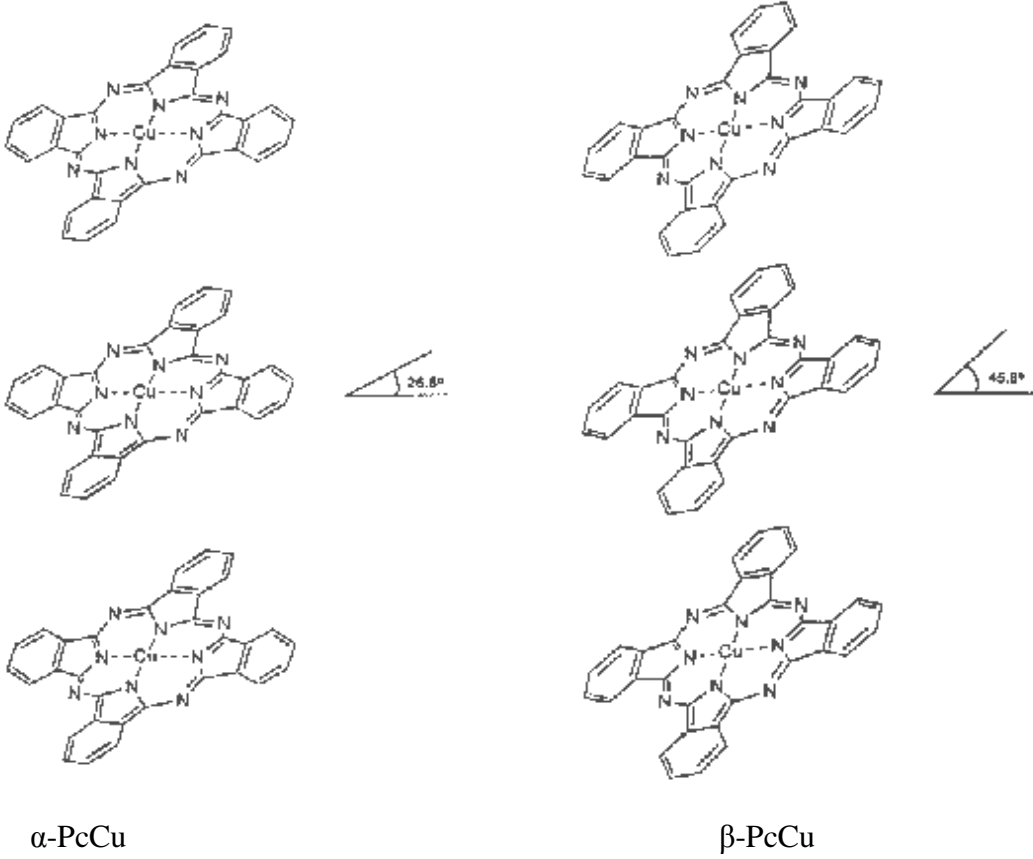


Şekil 47. Metalsiz ftalosiyenin 1a ve silisyum ftalosiyenin 1b'nin formülleri

1.12. Ftalosiyenlerin Kristal Yapıları

Substitüentsiz ve halojen substitue ftalosiyenlerin organik çözücülerde çözünürlükleri son derece düşüktür. Bu nedenle endüstrinin değişik alanlarında katı halde kullanılmaktadırlar. Bu durum araştırmacıları, katı haldeki formların özelliklerini araştırmaya yöneltmiştir. Katı halde, substitüentsiz ftalosiyenler genellikle düzlemsel moleküler tek boyutlu istiflenme eğilimi gösterirler. Metalsiz ve metalofthalosiyenlerin en az 10 poliformik yapısı vardır [120]. Bunlar α , β , γ , π , ϵ , η , τ , η , i ve χ formlarıdır. Bunlardan α , β ve x-formları en iyi bilinenlerdir. Metalsiz ftalosiyenin polimorfik yapıları vakumla biriktirme, direkt sentez, öğütülme ve organik çözücü muamelesi gibi

farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir [121]. Diğer formlar arasındaki farkların derecesi ile ilgili bazı belirsizlikler söz konusudur. α -Formu ile diğer formlar arasındaki farklar daha belirgindir. PcCu'nun α - ve β -formları (Şekil 48)'de gösterilmiştir.



Şekil 48. Bakır(II) ftalosiyanın'ın α -ve β -formları

Termodinamik yönden en kararlı olan kristaller β -formundaki kristallerdir ve inert atmosferde yüksek sıcaklıklarda süblimasyon tekniğiyle kristallendirilirler. Farklı geçiş metalleri ftalosiyanınların tek (single) kristalleri ile ilgili X-ışını kırınım çalışmaları, kolonlardaki moleküler istiflenme ile molekül düzlemleri, kolon eksenleri boyunca eğilmiş olduğunu göstermektedir. Eğilmenin yönü, pek çok aromatik halkanın bulunduğu çapraz bir düzenleme için kolondan kolona değişmektedir. Ftalosiyanın halkası düzleminin normali ile kolon ekseni yaklaşık 48° lik açı oluşturur.

α -Formuna sahip filmler, bir substrat üzerine oda sıcaklığında ve yüksek vakumda süblimasyon tekniğiyle biriktirmeye hazırlanabilir. PtPc'nin α -formunun tek (single) kristal X-ışını kırınım çalışması, ve Cu, Co, Ni, Fe, Pt ve metallsiz ftalosiyanınların ince

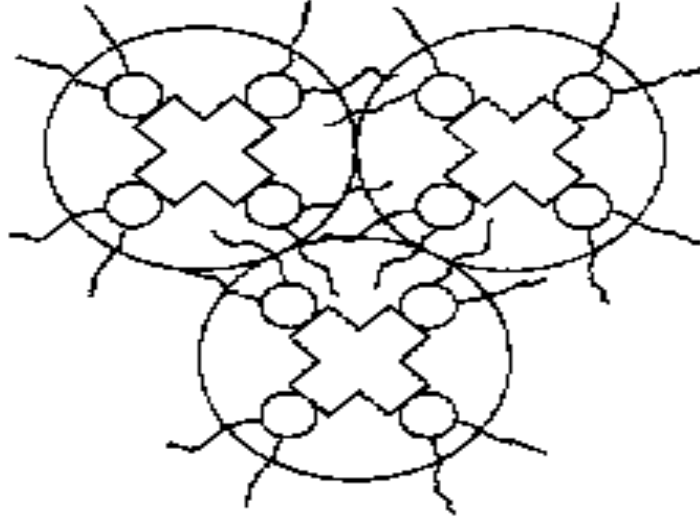
filmlerinin elektron kırınım çalışmaları, kolon eksenine ile halkaların bükülme açısının yaklaşık 26° olduğunu göstermektedir. α -Formundaki bükülme β -formundakinden daha azdır. α -Formu, β -formu içerisinde dimorfik değişimle elde edilir. Bu form değişikliği ısı veya çözücü etkisiyle kolayca gerçekleştirilebilir. x-Poliformu elde etmenin metodlarından biri, α -formunun düzenli olarak öğütülmesiyle gerçekleştirilirken, β -formunun döğülmesi ise α -formunun oluşmasıyla sonuçlanır [122].

Kristal formların her biri, görünür bölgede Q-bandı olarak bilinen karakteristik soğurma bantları oluştururlar. Bu bantlar, çözelti halinde alınanlardan daha karmaşıktır. Metalsiz komplekslerde, düşük simetrik sistem bozulmayı artırır ve Q-bandı iki bileşene ayrılır. Ancak katı halde, PcM ve PcH₂'lerin spektrumları bantların yerlerinde kaymaya neden olan çiftleştirme (coupling) etkilerinden dolayı yayvanlaşmıştır. Bunlar moleküler istiflenmeye bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyanın α -formu yaklaşık 600 nm'de maksimum ve yaklaşık 690 nm'de daha düşük yoğunlukta bantlar sergilerken, β -formu yaklaşık 660 ve 700 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte ve yoğunlukta iki banda sahiptir. λ_{\max} değerleri formüle ve parçacık büyüklüğüne bağlı olarak kısmen değişir. Bunların aksine, x-formu 560-660 nm ve 780-800 nm bölgelerinde soğurma bantlarına sahiptir. Bu farklılıklar, söz konusu olan bileşiklerin pigment, optik bilgi toplama ve elektrofotografi gibi ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [123].

1.13. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

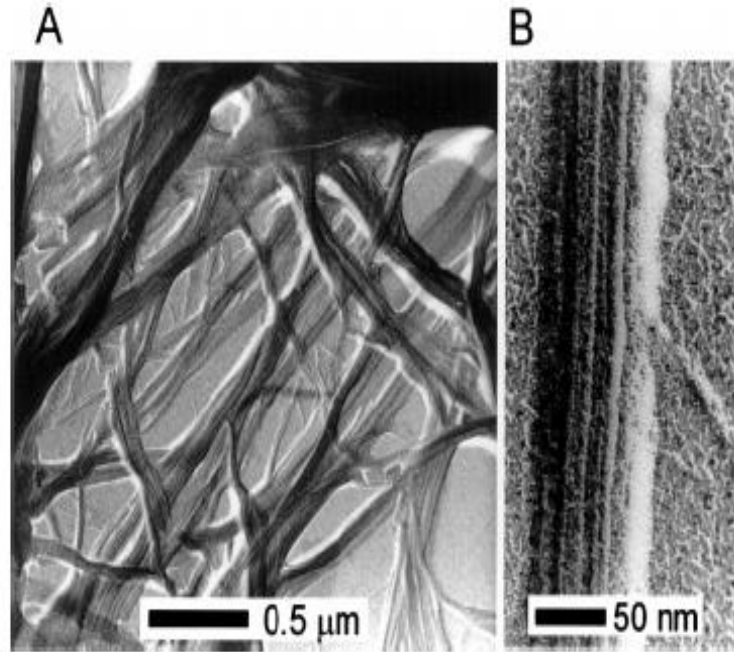
Çeşitli uygulama alanları için, moleküler yapıları ftalosiyanın malzemelerin dizilimi aydınlatılmalıdır. Bu amaçla, ftalosiyanın moleküllerine taç eter gruplarının eklenmesi, alkali metal iyonlarının katılması veya polimerleştirme gibi işlemler uygulanır. Uygulanabilecek diğer bir yaklaşım ise Simon ve çalışma arkadaşlarınınca 1982 yılında belirlenmiştir [124]. Bu çalışmada ftalosiyanın molekülüne, sıvı kristal dizilimine olanak sağlayan sekiz tane alkoksümetil zinciri periferik grup olarak bağlanmıştır. O tarihten günümüze, alkil, alkilkarboniloksi ve alkoksümetil zincirleri ihtiva eden birçok sıvı kristal ftalosiyanın türevleri sentezlenmektedir.

Sıvı kristal taç eter ftalosiyanın (12), 148°C 'den bozunma sıcaklığına (320°C) kadar çok geniş sıcaklık aralığında mezofaz gösterir [119,125]. Kristal faz ve mezofaz yapıları X-ışını kırınım ölçümleriyle belirlendi. Bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın



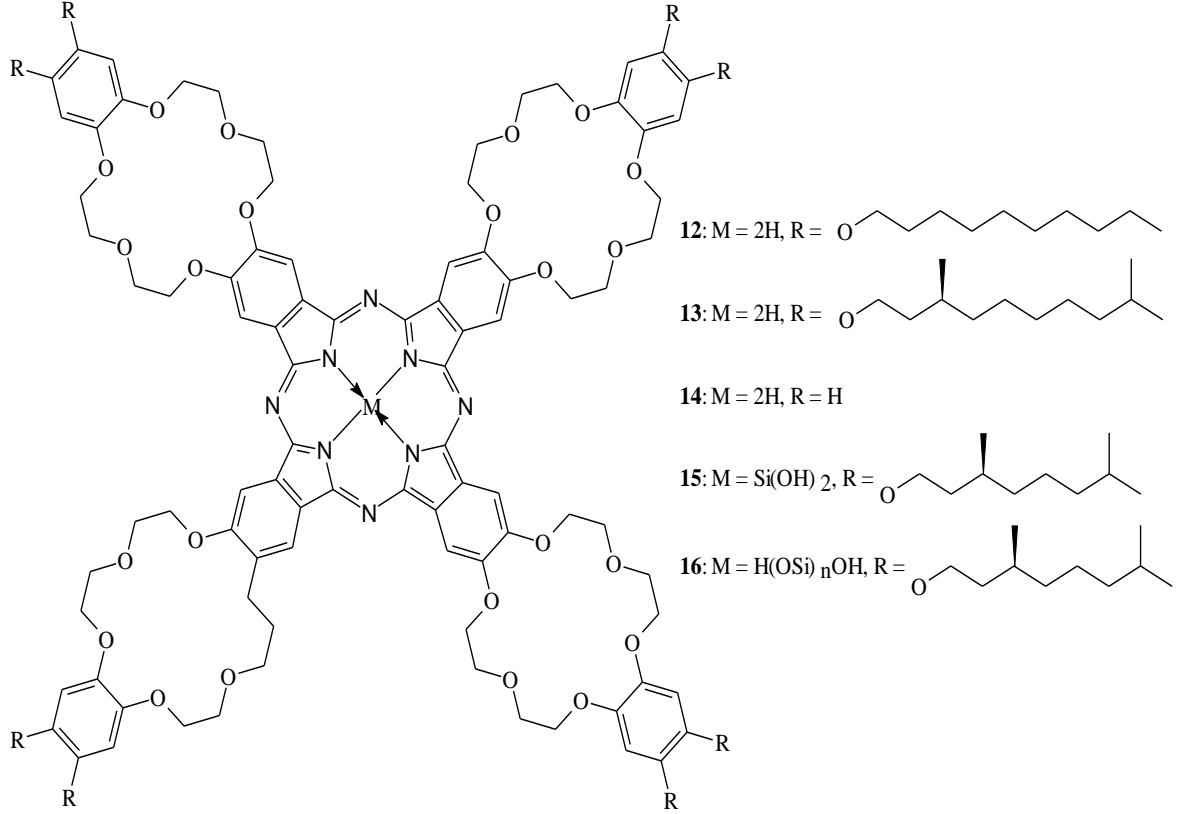
Şekil 49. Mezofaz 12' nin önerilen yapısının şematik gösterimi

molekülleri, birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyondadır. Mezofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmiştir. Mezofaz 12'nin önerilen yapısı (Şekil 49)'da gösterilmiştir. Sürpriz olarak ftalosiyanın (12) kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluş-



Şekil 50. Kloroformda 12 nolu jelin transmisyon elektron mikrofilmleri

turarak kendiliğinden düzenlenmektedir. Kloroformlu ortamda bu agregatların elektron mikroskopları birbirine karışmış çok uzun lifler olduğunu göstermektedir (Şekil 50). Oluşan lifli ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durum, büyük ftalosiyanın diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel bir dengenin sonucudur.

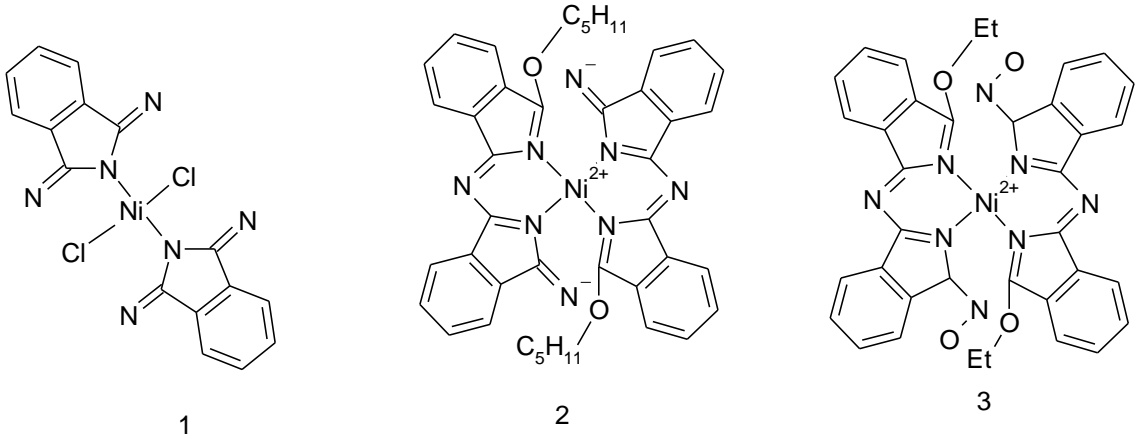


Şekil 51. 12-16 Nolu ftalosiyanınların formülleri

Oluşum ısısı -125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ki sadece π - π istiflenmesine dayanan etkileşimler için fevkalade büyüktür. Hidrokarbon zincirleri içermeyen 14 bileşiği organik çözücülerde tamamen çözünmemektedir. 12 Nolu bileşik kuvvetli agregasyon gösterir (Şekil 51) [126]. 12 Nolu bileşikte olduğu gibi, ftalosiyanın molekülüne periferik olarak ilave aromatik grupların eklenmesi agregasyonu artırmaktadır. Bu etki, benziloksietoksi grupları ihtiva eden ftalosiyanınları kullanarak O'Brien ve arkadaşlarınca da gösterilmiştir [127]. Bu bileşik ekstra π - π etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluşturur.

1.14. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi

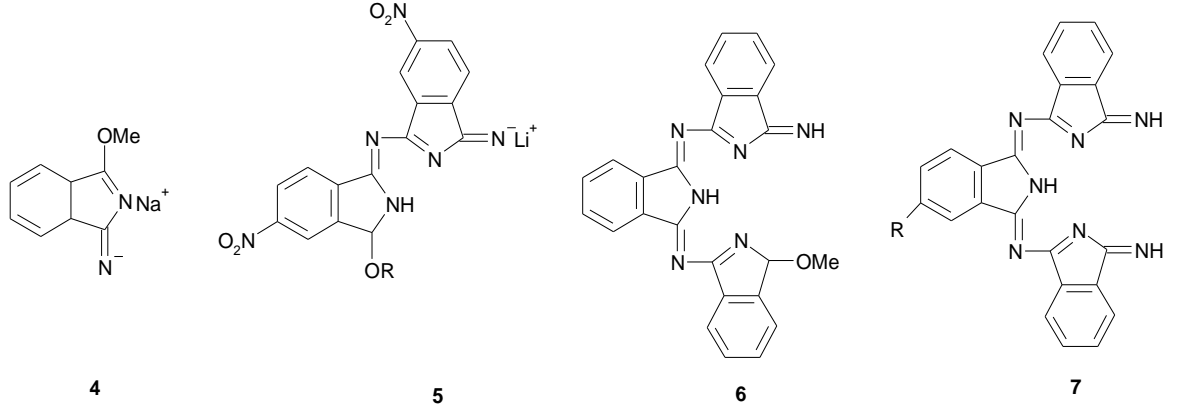
Reaksiyon şartlarının ve başlangıç maddelerinin karmaşıklığı ve ayrıca yüksek sıcaklık nedeniyle ftalosiyeninlerin reaksiyon mekanizmalarını ayrıntılı bir biçimde belirlemek oldukça zordur. Üre ile ftalik anhidridin ftalonitril benzeri ftalik aside dönüşümü üzerinden yürüyen ftalosiyenin oluşumu mekanizması için yapılan bir öneri doğrulanmasına rağmen, tamamen anlayışlamamıştır [128]. Ftalosiyeninler çok farklı yöntemlerle elde edilebilir. Bu sentetik yöntemlerin bazıları bilinen ara ürünler üzerinden yürütmesine rağmen; bütün yöntemlerin aynı mekanizma ile ilerlemesi gerekmez. Örneğin, izoindolindüimin ile nikel(II) klorürün 1-pentanol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen 1 ve 2 ara ürünleri veya elektrokimyasal metotlarla varlığı belirlenen 3 ara ürünü tüm sentezler için geçerli olmayabilir.



Şekil 52. Metaloftalosiyenin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezinde, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez reaksiyonlarında herhangi bir template merkez söz konusu olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır [129]. Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden ancak bazıları izole edilebilmiştir.

Metalsiz ftalosiyenin ve metaloftalosiyenin türevlerinin oluşum mekanizmalarındaki fark, ancak uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında ftalosiyenin oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır [130]. Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir [56]. Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan



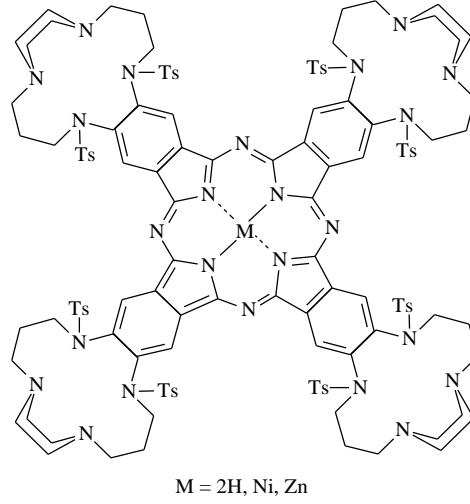
Şekil 53. Metalsiz ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

ilk dimer ara ürünü için koordinasyon merkezi olarak hareket ederek ftalonitril moleküllerine saldırır ve reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar. Template etki, ayrıca son zamanlarda, çok büyük substituentler içeren asimetric ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyanın senteziyle oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamada yardımcı olmaktadır. Örneğin, 3,5-di-tert-butylftalonitril, metal iyonu varlığında beklenen istatistiksel izomer karışımını meydana getirirken, metal yokluğunda yalnızca en küçük sterik engelli izomer meydana gelmektedir.

1.15. Ftalosiyanın İlgili Son Gelişmeler

Ftalosiyanın ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bundan sonra da yapılmaya devam edilecektir. Bu bileşiklerin çok geniş kullanım alanlarının olması patent çalışmalarını da beraberinde getirdi. Bugün kimyasal madde ve malzeme üretimi yapan çok sayıdaki firmanın (Fluka, Aldrich, Merck gibi) kataloğunda bu tür bileşiklerle ilgili başlangıç maddeleri ve hatta bazı ftalosiyanın ve kriptand türevleri yer almaktadır. Bu alanda yayınlanan bilimsel makalelerin sayısında son yıllarda büyük artış olmuştur.

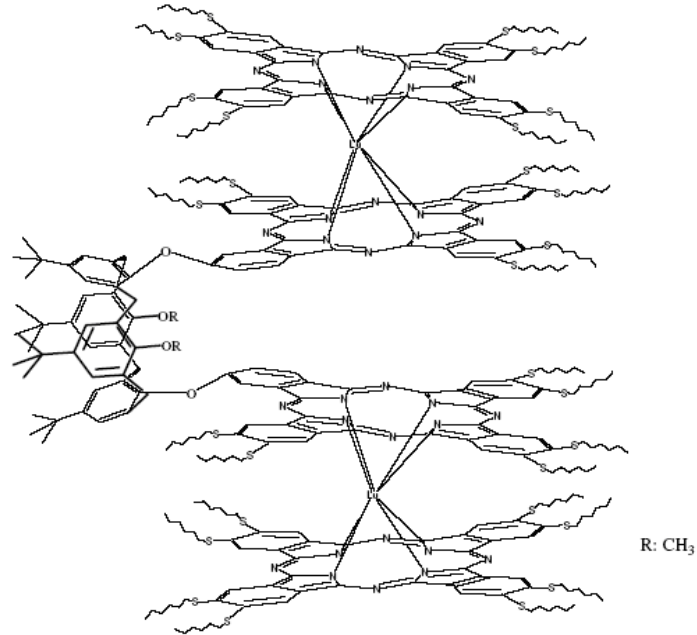
Ftalosiyanın türevi bileşiklerinin önemi günümüzde her geçen gün artmakta ve bu bileşiklerin sentezleri için alternatif sentez yöntemleri araştırılmaktadır. Mikrodalga ışınlar kullanarak sentezlenen 14-üyelî tetraaza makrosiklik grup taşıyan yeni bir ftalosiyanın türevi Zekeriya Bıyıklıoğlu ve arkadaşlarınca sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın türevinin formülü (Şekil 54)'te gösterilmiştir [131].



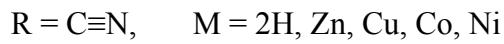
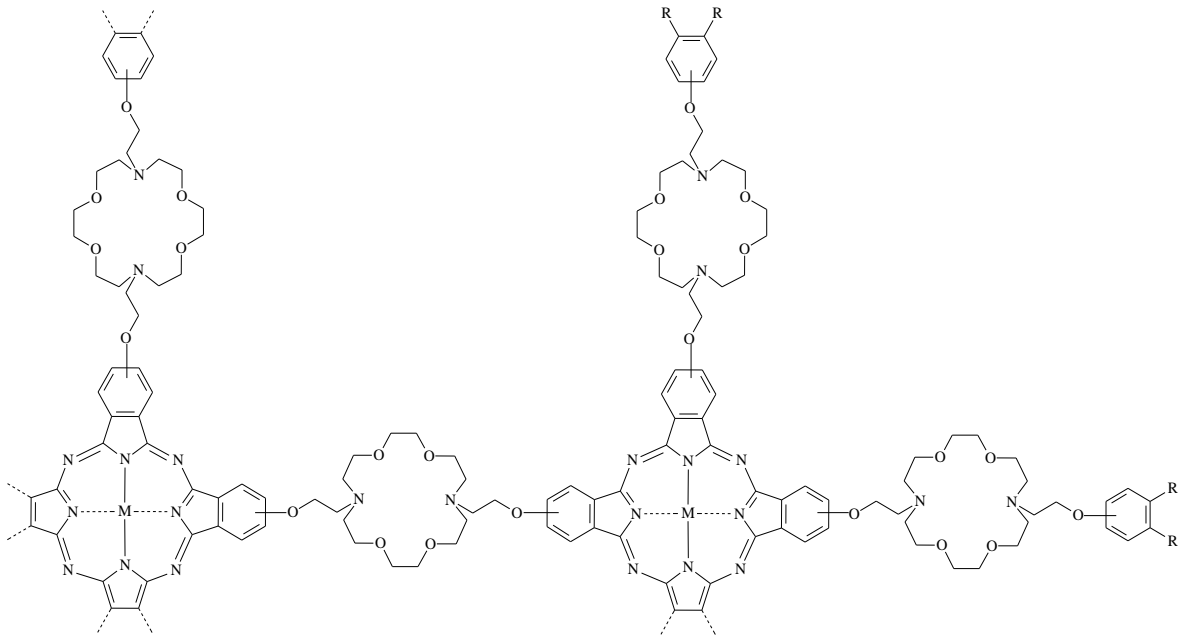
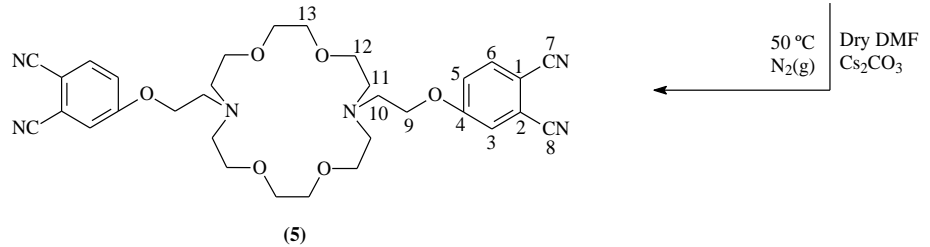
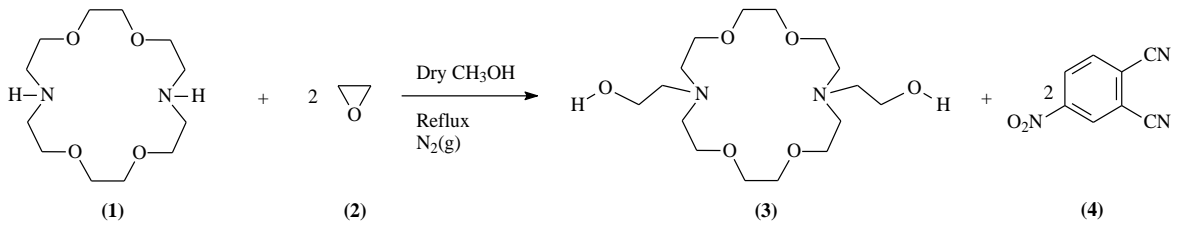
Şekil 54. Mikrodalga ışınlar kullanarak sentezlenen 14-üyeli tetraaza makrosiklik grup taşıyan ftalosiyanın türevi

Son zamanlarda sentezlenen en ilginç ftalosiyanın türevlerinden biri de Özer Bekaroğlu ve arkadaşlarınca sentezlenen *tert*-butilcalix[4]aren köprüsüyle ftalosiyanın birimlerini birbirine bağlayan çift katlı lutenyum ftalosiyanın türevidir (Şekil 55) [132].

Son zamanlarda sentezlenen polimerik ftalosiyaninlere güzel bir örnek Ahmet Bilgin ve arkadaşlarınca sentezlenen diaza-18-taç-6 makrosiklik birimlerinin etilenoksi köprüleriyle biribine bağlandığı metallsiz ve metalli polimerik ftalosiyanın türevlerinin sentez reaksiyonu (Şekil 56)'da gösterilmiştir [133].



Şekil 55. *tert*-Butilcalix[4]aren köprülü çift katlı lutenyum ftalosiyanın



Şekil 56. Diaza-18-taş-6 makarosiklik birimleri taşıyan polimer ftalosiyanın türevi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer SO FT-IR Spectrophotometer ve Shimadzu FTIR-8201 PC (K.T.Ü. Kimya Bölümü ve Kocaeli Üniversitesi)
NMR Spektrofotometresi	: Varian XL-200 NMR Spectrophotometer ve Varian Mercury Plus 300MHz Spectrometer (K.T.Ü. Kimya Bölümü ve Sakarya Üniversitesi)
UV-vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spectrophotometer ve Shimadzu 1601 UV-Vis Spectrometer (K.T.Ü. Kimya Bölümü ve Kocaeli Üniversitesi)
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS / MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: LECO Elementel Analyzer ve Unicam 929 AA Spektrofotometresi (ODTÜ ve K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Analitik Terazî	: Gec Avery VA304-IAA2M13AAE (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Metalik sodyum, 1,3-propanditiyol, 2-kloroetanol, tiyoüre, hidroklorik asit (% 37), potasyum hidroksit, dietil eter, magnezyum sülfat, bis(2-kloroetil)amin hidroklorür, sodyum hidroksit, di-*tert*-butil dikarbonat, etil asetat, sezyum karbonat, dimetil formamit, diklorometan, silika jel (70-230 Mesh), trifloroasetik (% 50), sodyum karbonat, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion, formamid, fosfor pentaoksit (P₂O₅), amonyak (% 25'lik ve % 33'lük), tiyonil klorür, metanol, 2-merkaptioetanol, piridin, *p*-toluensülfonil klorür, sodyum sülfat, katehol, mavi bant süzgeç kağıdı, kloroform, benzen, petrol eteri, glasiyal asetik asit, bor triflorür dietileter kompleksi, brom, aseton, sodyum iyodür, potasyum karbonat, asetonitril, *n*-butanol, sodyum metoksit, amonyak gazı, *n*-pentanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 2-(dimetilamino)-etanol, nikel(II) klorür, çinko asetat, nötral alümina, bakır(II) klorür, bakır(I) siyanür, kinolin ve sodyum siyanür Merck,

Fluka ve Aldrich firmalarından ve etanol iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [134].

2.3.1. 1,11-Dioksa-4,8-ditiyaundekan Sentezi [135]

Azot atmosferinde (11.5 g, 0.5 mol) metalik sodyum, 500 mL mutlak etanolde çözüldü. Bu karışım hafifçe ısıtılarak 25 mL (27 g, 0.25 mol) 1,3-propanditiyol yavaş yavaş ilave edildi. Son çözeltiye 34 mL (40.25 g, 0.25 mol) 2-kloroetanol dikkatli bir şekilde damlatılıp, karışım birkaç saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım soğutulmuş olarak süzülür ve süzüntüden etanol evaporatörde buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan açık turuncu renkli viskoz madde 0.5 mm Hg vakum altında 179-181.5 °C sıcaklık aralığında destillenerek yağimsı halde 1,11-dioksa-4,8-ditiyaundekan elde edildi. Verim: 39 g (% 80).

2.3.2. 1,4,8,11-Tetratiyaundekan Sentezi [135]

Bir litrelik bir balona (30.5 g, 0.4 mol) tiyoüre, (39 g, 0.2 mol) 1,11-dioksa-4,8-ditiyaundekan ve 105 mL %37'lik derişik HCl konularak 12 saat kaynatıldı. Soğutulan karışıma 67 g KOH'ın 400 mL saf sudaki çözeltisi dikkatli bir şekilde ilave edildi. Daha sonra balon içeriği 3 saat daha kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan iki fazlı reaksiyon karışımından organik faz ayrıldı. Sulu faz seyreltik HCl ile asitlendirilip (4x50 mL) dietil eterle ekstrakte edildi. Eter fazı reaksiyon karışımından elde edilen organik faz ile birleştirilerek kuru MgSO₄ üzerinden kurutulup süzülür ve daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı madde düşük basınç altında (0.5 mm Hg basınç altında 145-180 °C sıcaklık aralığında) destillendi. Elde edilen yağimsı madde tekrar 0.5 mm Hg basınçta 159-161 °C sıcaklık aralığında destillenerek hedeflenen 1,4,8,11-tetratiyaundekan elde edildi. Verim: 23.4 g (% 50).

2.3.3. N-tert-butoksikarbonilbis(2-kloroetil)amin Sentezi [136]

Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür (36.0 g, 202 mmol), (32.34 g, 807 mmol) NaOH'in 500 mL saf sudaki soğuk çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon karışımına (48.42 g, 222 mmol) di-tert-butil dikarbonat dikkatli bir şekilde 30 dakikayı aşan bir sürede ilave edilip ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ürün (3x300 mL) etil asetat ile ekstrakte edilip kuru MgSO₄ ile kurutuldu. Etil asetat evaporatörde düşük basınç altında

buharlaştırılarak açık sarı renkte yağimsı halde *N-tert*-butoksikarbonilbis(2-kloroetil)amin elde edildi. Verim: 45.16 g (% 93).

2.3.4.4-*tert*-Butoksikarbonil-1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan Sentezi [136]

Üç boyunlu 500 mL'lik bir balona (5.99 g, 18.37 mmol) Cs₂CO₃'ün 70 mL kuru DMF'deki süspansiyonu ilave edilerek 100 °C'de argon atmosferinde karıştırıldı. Bu karışıma (3.74 g, 16.40 mmol) 1,4,8,11-tetratiyaundekan ve (3.97 g 16.40 mmol) *N-tert*-butoksikarbonilbis(2-kloroetil)amin maddelerinin 50 mL kuru DMF' deki çözeltisi mikro kontrollü şırınga pompasıyla 10 saati aşan bir sürede damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon 10 saat daha argon atmosferinde 100 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı süzülerek DMF evaporatörde düşük basınç altında buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ham ürün 50 mL diklorometan ile ekstrakte edilip kuru MgSO₄ ile kurutulup süzüldü. Sarı renkli çözeltinin hacmi 25 mL'ye kadar buharlaştırılarak silika jelle doldurulmuş bir kolona yüklenip diklorometan ile elüe edildi. Çözücü uzaklaştırılarak saf halde *4-tert*-butoksikarbonil-1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan elde edildi. Verim: 2.33 g (%36).

2.3.5. 1,7,10,14-Tetratiya-4-azasikloheksadekan Sentezi [136]

Bir litrelik bir balona (5.90g, 14.88 mmol) *4-tert*-butoksikarbonil-1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan, 100 mL diklorometan ve 33 mL %50'lik trifloroasetik asit çözeltisi konularak 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Diklorometan ve trifloroasetik asidin fazlası evapore edildikten sonra ortama 50 mL saf su ilave edildi. Daha sonra sırayla Na₂CO₃ ve NaOH ilave edilerek pH = 12'ye ayarlandı. Elde edilen ürün (5x50 mL) diklorometan ile ekstrakte edilip kuru MgSO₄ ile kurutulup süzüldü. Süzüntü evapore edilince açık sarı renkte yağimsı 1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekan elde edildi. Verim: 3.94 g (% 90).

2.3.6. 5,6-Dikloro-1 *H*-izoindol-1,3 (2H)-dion Sentezi [137]

Tek boyunlu 250 mL'lik bir balona (24.36g, 0.11 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion ve 33 mL formamid ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak süzüldü. Katı madde su ile yıkanıp vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n. 193-195 °C. Verim: 21.2 g (% 98).

2.3.7. 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Sentezi [137]

İki litrelik bir erlene (22 g, 0.1 mol) 5,6-dikloro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion ve 300 mL % 25'lik NH₃ ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 100 mL % 33'lük NH₃ ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü. Katı madde yıkama suları nötral oluncaya dek saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60 °C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n. 245-247 °C . Verim: 16.8 g (% 72).

2.3.8. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi [137]

Çift cidarlı kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutulmuş 70 mL SOCl₂ ve 100 mL kuru DMF ilave edilerek argon gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda ortama (20 g, 0.086 mol) 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid küçük kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 0-5 °C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında argon gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 1500 mL'lik bir erlene aktarılıp üzerine 700 g çok ince kırılmış buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Süzülüp bol miktarda su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. Katı madde vakumda desikatörde kurutuldu. E.n. 182-184 °C. Verim: 12.3 g (% 75).

2.3.9. 1,2-Bis (2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [138]

Üç boyunlu 200 mL'lik bir balona (4.46 g, 57.08 mmol) 2-merkaptetanol, 32 mL kuru DMF ve (5g, 25.40 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ilave edilerek azot gazı atmosferinde 50 °C'de 15 dakika karıştırıldı. İyice ezilip toz haline getirilmiş kuru Na₂CO₃ küçük kısımlar halinde 2 saati aşan bir sürede ilave edildi. Reaksiyon karışımının çözünmüş oksijeni vakumla uzaklaştırıldıktan sonra, azot gazı atmosferinde 50 °C'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda kırmızı-kahverengi karışım oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Çökelek 50 mL diklorometanla yıkandı. Süzüntü vakum pompasıyla düşük basınçta evapore edildi. Elde edilen yağmsı maddeye 15 mL diklorometan ilave edilip bir gece buzdolabında bekletildi. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metanolden kristallendirilip vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n. 179-180 °C. Verim: 5.18 g (% 72).

2.3.10. 1,2-Bis (2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [138]

Çift cidarlı 250 mL'lik bir kriyostat hücreesine (2.55 g, 9.10 mmol) 1,2-bis (2-hidroksimetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen 11 mL kuru piridinde çözülerek argon gazı atmosferinde -5 °C'ye soğutuldu. (3.87 g, 20.30 mmol) *p*-toluensülfonil klorür 7 mL kuru piridinde çözülerek 125 mL'lik damlatma hunisinden sıcaklık +2 °C'yi geçmeyecek şekilde yarım saatte damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 4 °C'de 14 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 60 g buza dökülerek karıştırıldı. Kısmen çöken ditosilat bileşiği (4x25 mL) diklorometanla ekstrakte edildi. Turuncu tabaka, 0 °C'ye soğutulmuş % 15'lik HCl çözeltisiyle yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile kurutularak evapore edildi. Böylece beyaz renkli katı bir madde elde edildi. Metanolden kristallendirildi. E.n. 139 °C. Verim: 3.87 g (% 72).

2.3.11. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi [139]

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 mL etil alkol ilave edilerek Schlenk sisteminde çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı ile doyuruldu. Azot atmosferi altında iken (55 g, 0.5 mol) katehol ilave edilip ve 50 °C'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye (50.5 g, 1.26 mol) sodyum hidroksit ilave edildi. Sodyum hidroksidin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 mL saf su ilave edilip çözünme tamamlanincaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra vakuma bağlanarak tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon içeriğine (96 g, 1.2 mol) 80 mL 2-kloroetanol bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlanarak reaksiyon karışımının kaynaması sağlandı. Bu çözelti 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup oluşan tuz mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücüler evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 1.5 litre kloroformda çözülüp, 100 mL % 10' luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 mL'lik porsiyonlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Kloroformun evaporatörde uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edildi. E.n. 78-80 °C. Verim: 64 g (% 75). Gerekirse ürün benzen/petrol eteri karışımı ile kristallendirilir.

2.3.12. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi [140]

Bir litrelik üç boyunlu bir balona (31 g, 0.16 mol) 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen, (26.9 g, 0.34 mol) 28 mL piridin ve 142 mL benzen konuldu. Yağ banyosunda 86 °C' ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözüldü. Bu esnada kaynama başladı. Kaynamakta olan reaksiyon içeriğine (40.5 g, 0.34 mol) 24.6 mL tiyonil klorür, bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeleğin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, ilave işleminden sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3.55 mL % 37' lik HCl' in 14.2 mL saf sudaki çözeltisi 15 dakikada damla damla ilave edildi. Bu işlem sonunda oluşan çökelek kayboldu ve altta koyu kırmızı, üstte açık sarı olmak üzere iki faz meydana geldi. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alınıp evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yarı katı madde metanolde yeniden kristallendirildi. E.n. 63-64 °C. Verim: 30 g (% 82).

2.3.13. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [141]

Çift cidarlı 500 mL'lik bir kriyostat hücreğine (26.2 g, 111.5 mmol) 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen ve 125 mL glasiyal asetik asit ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti 0-5 °C'ye soğutularak 0.84 mL BF₃.O(C₂H₅)₂ kompleksi ilave edildi. Bu reaksiyon karışımına (35.64 g, 223 mmol) 11.54 mL Br₂ ve 83.5 mL glasiyal asetik asit bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla 4 saatte ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutularak 36 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu esnada turuncu- sarı granüller halinde katı bir madde oluştu. Reaksiyon içeriği 750 g buz içerisine dökülerek 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan beyaz renkli granüller halindeki madde süzülüp yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen madde vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n. 98-100 °C. Verim: 39.4 g (% 71.5).

2.3.14. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [141]

Tek boyunlu bir litrelik bir balona (20 g, 50 mmol) 1,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen ve 500 mL kuru aseton ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine (30.3 g, 200 mmol) kuru NaI ilave edilerek 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon başladıktan kısa bir süre sonra çözelti bulanmaya başladı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan

tuz mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuru asetonla yıkandı. Ana çözelti ve yıkama çözeltileri birleştirilerek kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı yeniden 300 mL kloroformda çözülüp organik faz (2x150 mL) saf su ile yıkandı. Organik faz susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzülüp ayrıldıktan sonra süzüntü hacmi 15 mL kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gece bekletildi ve yıldız şeklinde kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan kristaller süzülüp oda sıcaklığında desikatörde kurutuldu. E.n. 93-95 °C. Verim: 19.4 g (% 67.3).

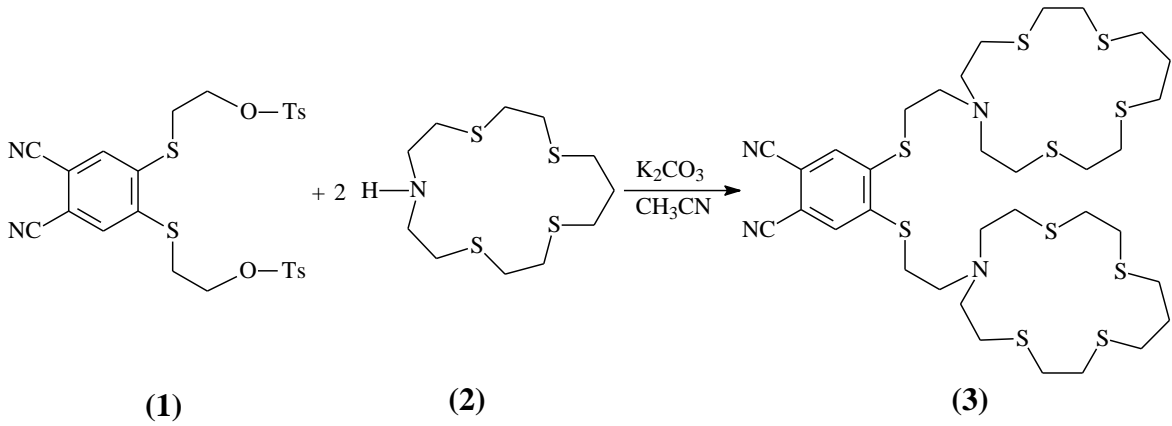
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4,5-Bis{[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}ftalo-nitril (3) Sentezi

Tek boyunlu 500 mL'lik bir balona (7.4 g, 24.94 mmol) (2), (7.326 g, 12.51 mmol) (1), (17.24 g, 125.1 mmol) K₂CO₃ ve 300 mL kuru asetonitril ilave edildikten sonra sistemin çözünmüş oksijeni vakumda giderildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 105 °C'de 7 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/petrol eteri/metanol (6:3:1) çözücü sistemiyle TLC metoduyla kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak evaporatörle vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen bakiyeye 350 g buz ilave edilerek buzlar eriyinceye dek karıştırıldı. 250 mL kloroform ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra (5x250 mL) kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak MgSO₄ ile kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen açık kahve renkteki çözelti evapore edilerek katı yağ karışımı bir madde elde edildi. Bu madde az miktarda kloroform ile çözülüp 15 mL etanol ilave edilerek 1 gece buzdolabında (-18 °C'de) bekletildi. Çöken açık kahve renkli katı madde süzülüp kurutuldu. Bu madde silika jel doldurulmuş bir kolona (3x20 cm) yüklenip kloroform/petrol eteri/metanol (6:3:1) çözücü sistemi ile TLC ile kontrol edilerek ayrıldı. TLC'de uygun olan fraksiyon (ilk fraksiyon) toplandı. Çözücüler vakumda evaporatörde buharlaştırılıp açık kahve renkli katı bir madde (3) elde edildi. Elde edilen katı madde süzülüp kurutuldu. E.n. 78-80 °C. Verim: 4.81 g (% 46). (3) Bileşiğinin elde edilme reaksiyonu (Şekil 57)'de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₃₄ H ₅₄ N ₄ S ₁₀
Hesaplanan (%)	: C: 48.37; H: 6.16; N: 6.89; S: 38.58
Bulunan (%)	: C: 48.65; H: 6.48; N: 6.67; S: 38.20

IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3078 (Ar-H), 2958-2850 (CH_2), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1588 ($\text{C}=\text{C}$), 1262-1223 (ter-N), 704 ($\text{C}-\text{S}$);
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 7.54 (s, 2H, ArH), 3.14 (t, 4H, ArSCH_2), 2.96- 2.84 (m, 12H, NCH_2), 2.80-2.67 (m, 32H, CH_2SCH_2), 1.90-1.80 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$);
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 144.2 (ArCS), 130.5 (ArCH), 115.4 (Ar $\text{C}\equiv\text{N}$), 112.5 (ArC), 51.7 (CH_2NCH_2), 49.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S-Ar}$), 32.8-32.7 ($-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2-$), 31.9 (CH_2SAr), 30.7-30.6 ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2-$), 29.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$);
MS (ES pozitif) m/z	: 839.5 [M] $^+$.



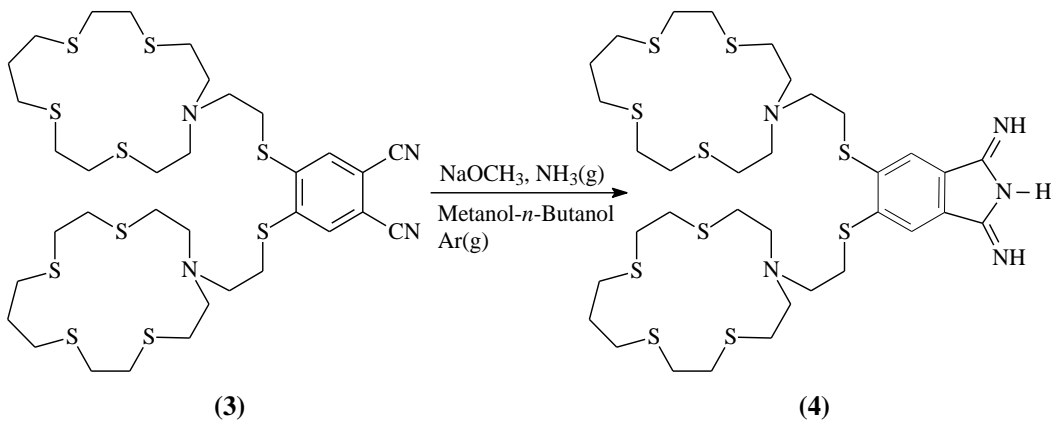
Şekil 57. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. 5,6-Bis[[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo]-1H-izoindol-1,3(2H)-diimin (4) Sentezi

Oda sıcaklığında bir litrelik üç boyunlu bir balonda (1.678 g, 2.0 mmol) (3) nolu ftalonitril türevi, 120 mL kuru metanol-kuru *n*-butanol (3:1, v/v) çözücü karışımında argon gazı atmosferinde çözülerek sistemin çözünmüş oksijeni uzaklaştırıldı. Bu çözeltiliye, (55 mg, 1 mmol) sodyum metoksidin 10 mL metanoldeki süspansiyonu ilave edildi. Karışımdan, önce oda sıcaklığında 2 saat, daha sonra kaynama sıcaklığında 8 saat kuru amonyak gazı geçirildi. Reaksiyonun rengi yarım saat sonra açık kahverenginden yeşile dönmeye başladı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC metoduyla metanol/kloroform (8:2) çözücü sistemi ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Çözücü vakumda düşük basınç altında kuruluğa kadar evapore edildi. Elde edilen yağimsı madde silika jel doldurulmuş (2x25 cm) bir

kolona yüklendi. Daha sonra metanol/kloroform (8:2) çözücü sistemiyle elüe edildi. Elde edilen çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geriye kalan kısma 25 mL metanol ilave edilerek bir gece buzdolabında (-18 °C'de) bekletilip çöken sarı-yeşil ürün süzülerek petrol eteriyle yıkandı. Metanolde argon atmosferinde yeniden kristallendirildi. Vakumda desikatörde P₂O₅ yanında kurutuldu. Bu madde sıcak *n*-butanol, sıcak metanol, piridin, asetonitril, *N,N'*-dimetilformamit ve dimetil sülfoksitde çözünür. Kloroformda ise kısmen çözünür. E.n. 215-217 °C (bozunma). Verim: 1.40 g (% 82). (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 58)' de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₃₄ H ₅₇ N ₅ S ₁₀
Hesaplanan (%)	: C: 48.01; H: 6.99; N: 8.01; S: 36.99
Bulunan (%)	: C: 47.68; H: 6.72; N: 8.18; S: 37.42
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3434 (N-H), 3248 (N-H), 3072 (Ar-H), 2942-2845 (CH ₂), 1624 (N-H, eğilme), 1587-1543 (C=C), 1278 (ter-N), 680 (C-S);
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), δ : ppm	: 8.24 (br, 3H, NH), 7.65 (s, 2H, ArH), 3.20 (t, 4H, ArSCH ₂), 2.90-2.82 (m, 12H, NCH ₂), 2.82-2.71 (m, 32H, CH ₂ SCH ₂), 1.91-1.84 (m, 4H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), δ : ppm	: 168.2 (C=NH), 143.6 (ArCS), 137.3 (ArC), 130.1 (ArCH), 53.1 (CH ₂ NCH ₂), 48.7 (NCH ₂ CH ₂ S- Ar), 32.9-32.7 (-N-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -), 30.9 (CH ₂ SAr), 30.6-30.4 (-S-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -), 29.3 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
MS (ES pozitif) m/z	: 856.5 [M] ⁺ .

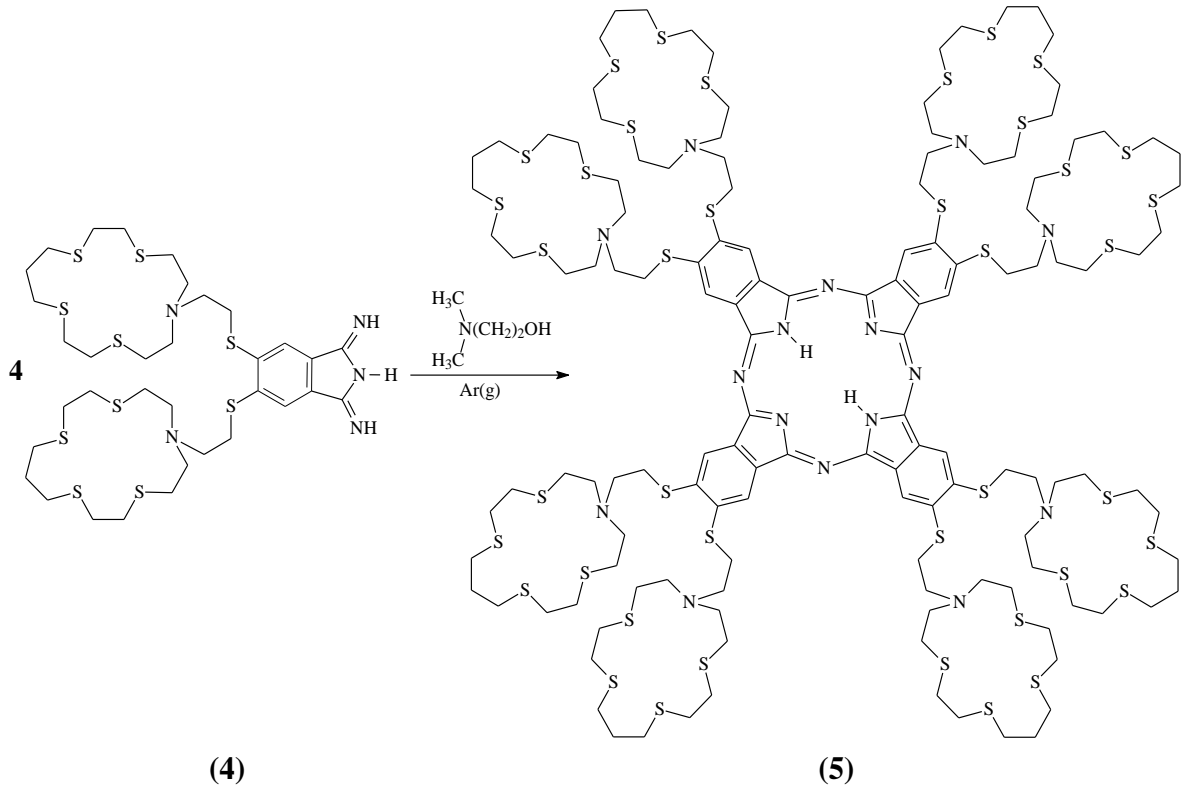


Şekil 58. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Diiminoizoidol Türevi (4) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (5) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (1.4 g, 1.64 mmol) diiminoizoidol türevi (4) ve 1.5 mL kuru 2-(dimetilamino)-etanol konulup sistemin çözünmüş oksijeni giderilerek argon atmosferinde sıcaklık önce 100 °C'ye çıkarılarak 1 saat kaynatıldı. Sistem tekrar vakumlandı ve reaksiyon karışımı argon atmosferinde 52 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup süzülde ve 50 mL sıcak etilasetatla yıkandı. Böylece koyu yeşil renkte katı bir madde elde edildi. Bu madde silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan kloroform/petrol eteri (6:4) çözücü sistemiyle elüe edildi. TLC kontrolü ile birleştirilen fraksiyonlar 10 mL kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli ürün süzülerek sırasıyla etilasetat, etanol ve dietil eterle yıkanıp desikatörde kurutuldu. Bu madde *N,N'*-dimetilformamit, dimetil sülfoksit, piridin, kloroform ve diklorometanda çözünür. E.n. > 300 °C. Verim: 0.87 g (% 63). (5) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu (Şekil 59)' da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₃₆ H ₂₁₈ N ₁₆ S ₄₀
Hesaplanan (%)	: C: 48.31; H: 6.89; N: 6.39; S: 38.41
Bulunan (%)	: C: 48.62; H: 6.54; N: 6.67; S: 38.17
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3268(N-H), 3066 (Ar-H), 2917-2849 (CH ₂), 1627 (C=N), 1595-1569 (C=C), 1268 (ter-N), 1123, 1040 (N-H), 752, 685 (C-S);
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), δ :ppm	: 7.92 (s, 8H, ArH), 3.12 (t, 16H, ArSCH ₂), 2.91-2.79 (m, 48H, NCH ₂), 2.75-2.69 (m, 128H, CH ₂ SCH ₂), 1.93-1.81 (m, 16H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), -4.20 (br, 2H, NH);
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), δ : ppm	: 153.2 (C=N), 140.6 (ArCS), 133.8 (ArC), 129.5 (ArCH), 52.7 (CH ₂ NCH ₂), 48.9 (NCH ₂ CH ₂ SAr) 33.2-32.9 (N-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -), 31.2 (CH ₂ SAr) 29.8-29.5 (S-CH ₂ -CH ₂ - S-CH ₂ -), 28.6 (CH ₂ - CH ₂ -CH ₂);
UV-vis(piridin), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 716 (4.72), 688 (4.71), 652 (4.34), 621 (4.15), 432 (4.40), 346(4.85), 330 (4.83);
MS (ES pozitif) m/z	: 3359.9 [M] ⁺ .

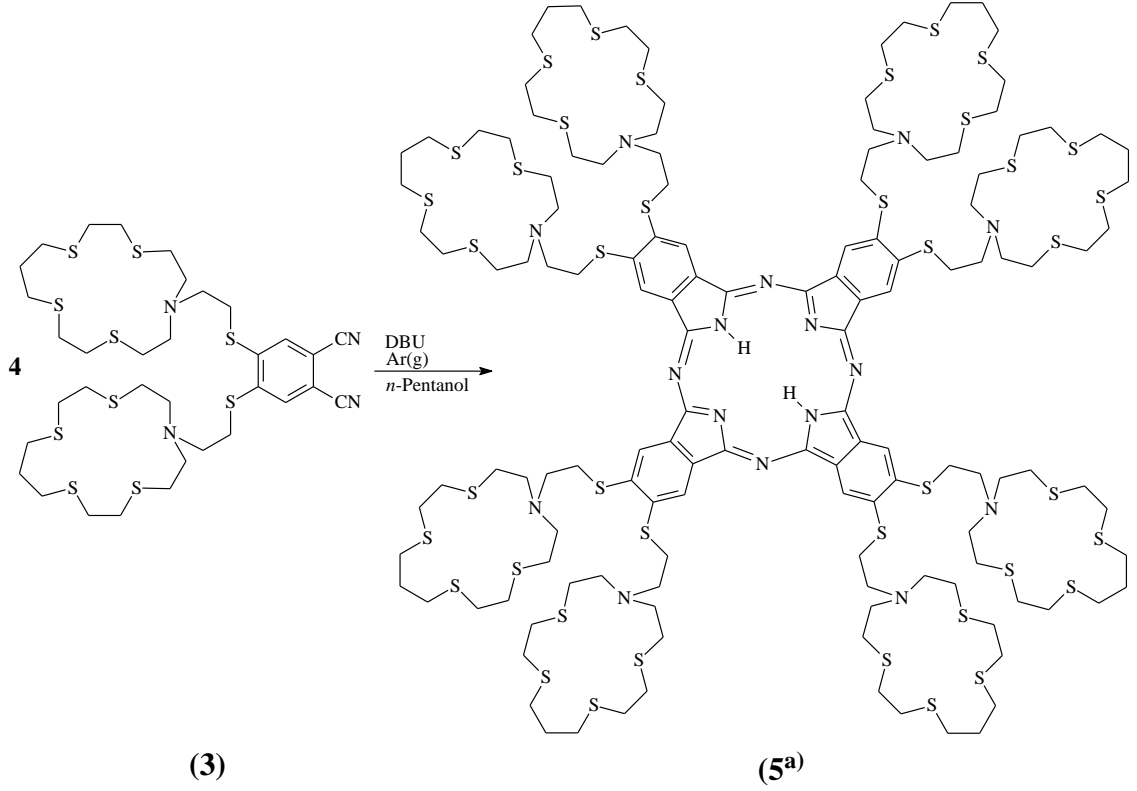


Şekil 59. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (5^a) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0.3 g, 0.358 mmol) (3) bileşiği, 1.5 mL kuru *n*-pentanol ve 3-5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ilave edilerek sistem 3-4 kez argon atmosferinde vakumlandı. Sıcaklık 90 °C'ye yavaş yavaş çıkarılıp sistem yeniden vakumlandı. Daha sonra sıcaklık 150 °C'ye çıkarılarak reaksiyon karışımı 24 saat kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-metanol (9:1) çözücü sistemiyle TLC ile kontrol edilip sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü dekante edilip geriye kalan kısma 10 mL metanol/dietil eter (1:1, v/v) ilave edilerek 45 dakika karıştırıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün süzülüp ve dietil eterle yıkandı. Bu madde silika jel ile doldurulmuş kısa bir kolona yüklenerek kloroform/metanol (9:1) çözücü sistemiyle elüe edildi. Elüentler birleştirilerek çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kalıntıya etil asetat ilave edilerek yarım saat karıştırıldı daha sonra süzülerek dietil eterle birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli bileşik (5^a) desikatörde kurutuldu. E.n. > 300 °C Verim: 0.147 g (% 49). (5^a) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Şekil 60)' ta gösterilmiştir.

5^a bileşiğinin analitik ve spektral verileri, (5) bileşiğinkiler ile aynıdır.



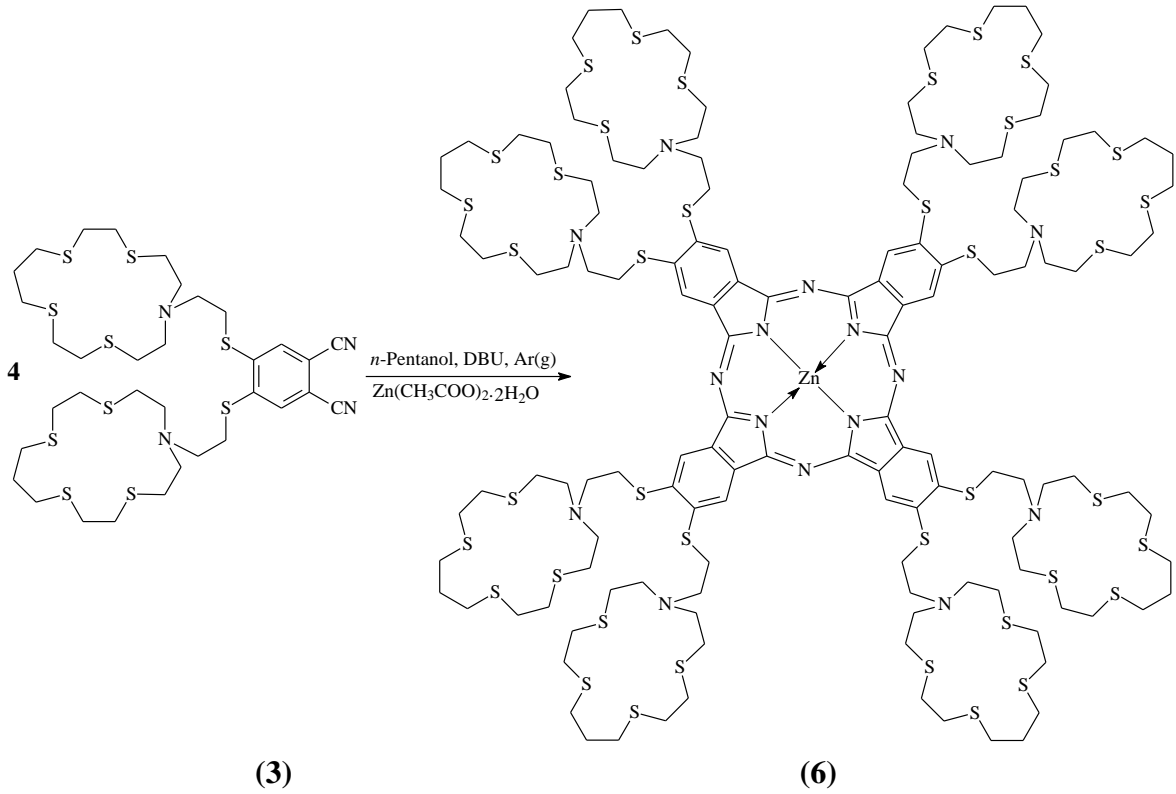
Şekil 60. (5^a) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0.839 g, 1 mmol) (3) bileşiği, (55 mg, 0.25 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 2 mL kuru *n*-pentanol ve 3-5 damla DBU ilave edilip sistem argon gazı atmosferinde birkaç kez vakumlanarak çözülmüş oksijen giderildi. Sıcaklık önce 90 °C'ye çıkarılıp tekrar vakumlandı. Daha sonra sıcaklık 150 °C'ye çıkarılıp 24 saat kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/metanol (100:1) çözücü sistemi ile ince tabaka kromatografisinde kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Bu karışıma 25 mL metanol/su (1:1) karışımı çökeltme tamamlanıncaya kadar ilave edilip 45 dakika karıştırıldı. Oluşan ürün süzülerek sırasıyla saf su, metanol ve dietil eterle birkaç kez yıkandı. Kurutulduktan sonra çok az miktarda dimetil formamitde çözümlenerek nötral alümina doldurulmuş bir kolona (2x30 cm) yüklenip kloroform/metanol (100:1) çözücü sistemi ile elüe edildi. Çözücü düşük sıcaklıkta vakum pompasıyla kuruluğa kadar evapore edildi. Geriye kalan kısma 5 mL metanol/dietil eter ilave edilip buzdolabında (-18 °C) bir gece bekletildi. Oluşan çimen yeşili kristalimsi ürün süzüldü. Vakumda desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. Bu madde

piridin, metilen klorür, *N,N'*-dimetilformamit, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran ve kloroformda çözünmektedir. Asetonda ise az çözünmektedir. Etil alkol, metil alkol, etil asetat, *n*-hekzan ve petrol eterinde çözünmemektedir. E.n. > 300 °C. Verim: 0.410 g (% 48). (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 61)' de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₃₆ H ₂₁₆ N ₁₆ S ₄₀ Zn
Hesaplanan (%)	: C: 47.38; H: 6.78; N: 6.81; S: 37.30; Zn: 1.73;
Bulunan (%)	: C: 47.72; H: 6.36; N: 6.55; S: 37.46; Zn: 1.91;
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3069 (Ar-H), 2923-2853 (CH ₂), 1616 (C=N), 1587-1558 (C=C), 1270 (ter-N), 1100, 956, 760, 680 (C-S);
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), δ : ppm	: 7.83 (s, 8H, ArH), 3.06 (t, 16H, ArSCH ₂), 2,87-2.79 (m, 48H, NCH ₂), 2.72-2.67 (m, 128H, CH ₂ SCH ₂), 1.94-1.85 (m, 16H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
UV-vis(piridin), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$: 695 (5.43), 664 (5.38), 617 (5.22), 382 (5.42), 354 (5.57), 324 (5.60);
MS (ES pozitif) m/z	: 3424.4 [M+1] ⁺ .

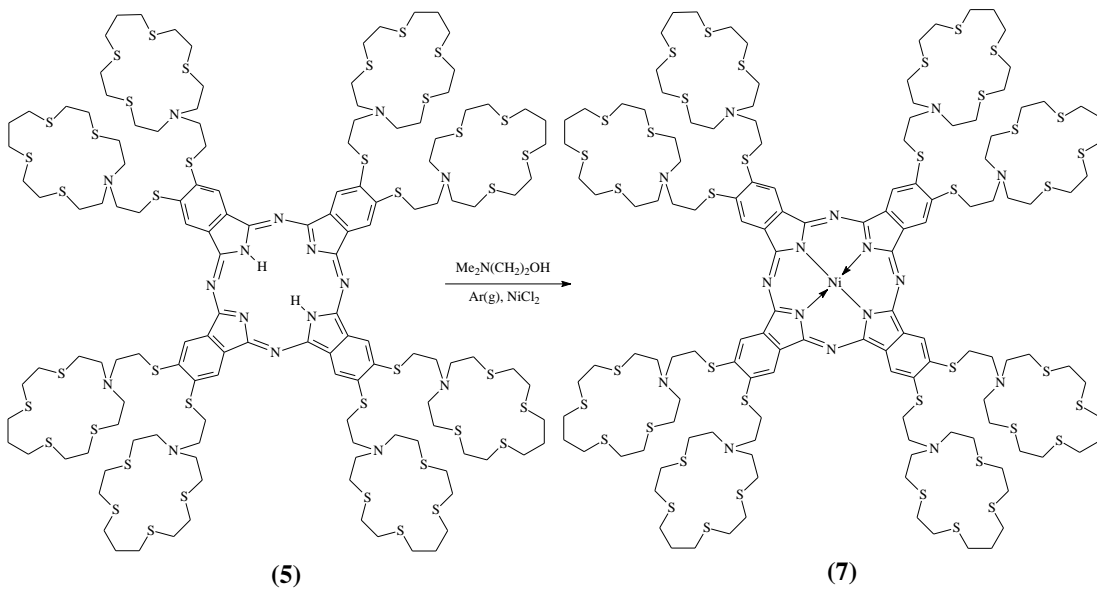


Şekil 61. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.6. Metallsiz Ftalosiyanın Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (510 mg, 0.152 mmol) (5) metallsiz ftalosiyanın bileşiği, (21 mg, 0.162 mmol) susuz NiCl₂ ve 2.5 mL kuru 2-(dimetilamino)-etanol ilave edilip sistem argon atmosferinde birkaç kez vakumlandı. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 2 gün kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulup üzerine 10 mL dietil eter ilave edilip çöktürüldü. Koyu yeşil renkli katı madde süzülüp sırasıyla alkol, az miktarda su ve dietil eterle yıkanıp vakumda desikatörde kurutuldu. E.n. > 300 °C. Verim: 0.317 g (% 61). (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 62)' de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₃₆ H ₂₁₆ N ₁₆ S ₄₀ Ni
Hesaplanan (%)	: C: 47.49; H: 6.68; N: 6.22; S: 38.12; Ni: 1.49;
Bulunan (%)	: C: 47.81; H: 6.37; N: 6.56; S: 37.54; Ni: 1.72;
IR (KBr tablet), ν/cm ⁻¹	: 3045 (Ar-H), 2922-2848 (CH ₂), 1616 (C=N) 1589-1506 (C=C), 1420 (C-H), 1297 (ter-N), 1120, 947, 750-675 (C-S);
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), δ: ppm	: 7.81 (s, 8H, ArH), 3.02 (t, 16H, ArSCH ₂), 2.85-2.77 (m, 48H, NCH ₂), 2.70-2.66 (m, 128H, CH ₂ SCH ₂), 1.91-1.83 (m, 16H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
UV-vis(piridin), λ _{maks} (logε)nm	: 685 (5.44), 640 (5.42), 611 (5.33), 386 (5.39), 354 (5.52), 322 (5.51);
MS (ES pozitif) m/z	: 3417.7 [M+1] ⁺ .

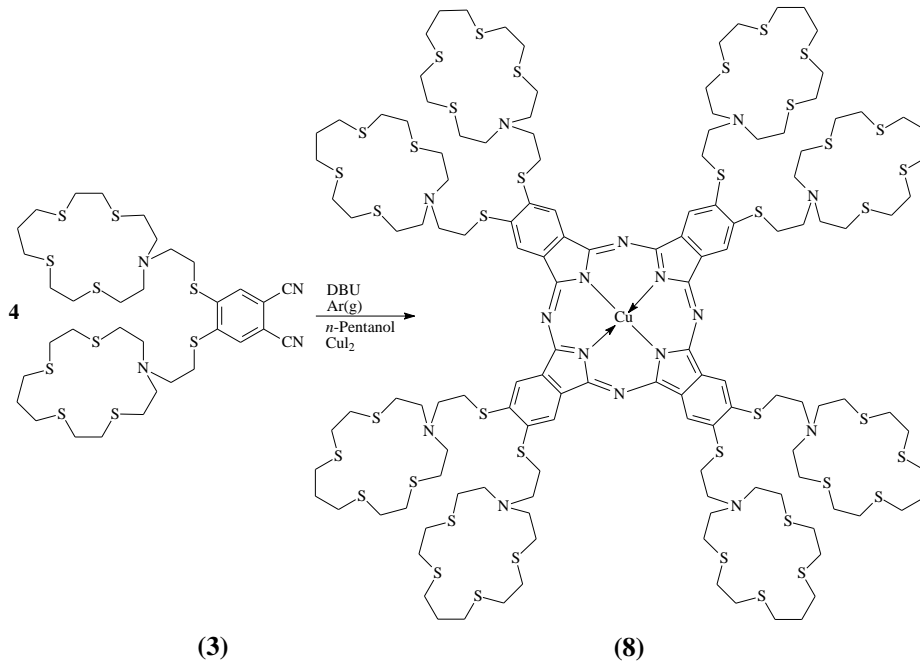


Şekil 62. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.7. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (8) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0.838 g, 1 mmol) (3) bileşiği, (26 mg, 0.26 mmol) CuCl_2 , 5 mL kuru *n*-pentanol ve 3-4 damla DBU ilave edilip sistem argon gazı atmosferinde birkaç kez degaz vakumlandı. Daha sonra sıcaklık 160 °C'ye çıkarılarak 12 saat kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulup oluşan çökelek süzüldü. Katı kısım sırasıyla metanol, su ve asetonla birkaç kez yıkandı. Daha sonra az miktarda DMF'de çözülerek nötral alümina ile doldurulmuş bir kolona yüklenip kloroform: metanol (1:1) çözücü sistemi ile elüe edildi. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde uzaklaştırılarak kalan kısma 5 mL etil asetat ilave edilip yarım saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli ürün süzülüp vakum altında desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n. > 300 °C. Verim: 0.36 g (% 42). (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Şekil 63)' te gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{136}\text{H}_{216}\text{N}_{16}\text{S}_{40}\text{Cu}$
Hesaplanan (%)	: C: 47.85; H: 6.37; N: 6.64; S: 37.33; Cu: 1.81;
Bulunan (%)	: C: 47.52; H: 6.63; N: 6.28; S: 37.50; Cu: 2.07;
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3058 (Ar-H), 2928-2857 (CH_2), 1616 (C=N), 1585-1557 (C=C), 1270 (ter-N), 1093,682 (C-S);
UV-vis(piridin), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 703 (4.87), 646 (4.26), 631 (4.20), 470 (4.11), 351 (4.82), 327 (4.80);
MS (ES pozitif) m/z	: 3422.5[M+1] ⁺ .

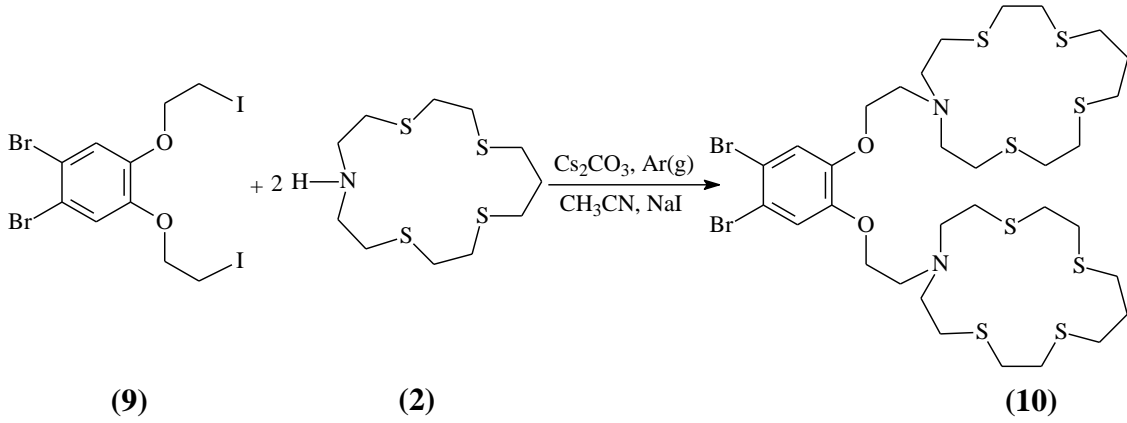


Şekil 63. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.8. 4,5-Bis{[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]oksi}-1,2-dibromobenzen (10) Sentezi

Üç boyunlu bir litrelik bir balona (13.07 g, 40.1 mmol) kuru Cs_2CO_3 , (7.97 g, 26.75 mmol) (2) , (0.6 g, 4.0 mmol) kuru NaI ve 400 mL kuru asetonitril konuldu. Reaksiyon ortamı birkaç kez vakumlanarak argon gazı atmosferinde 50 °C’de 1 saat karıştırıldı. Bu süspansiyona (9.62 g, 16.7 mmol, %25 fazlasını kullandık) 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen’in (9) 125 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi 3 saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra sıcaklık 100 °C’ye çıkarılarak 6 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/petrol eteri/metanol (6:3:1) çözücü sistemiyle TLC metoduyla kontrol edilip reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak oluşan tuz mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 200 mL diklorometan ilave edilerek madde tamamen çözülüp bir ayırma hunisine aktarıldı ve (2x15 mL) saf su ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulup süzüldü. Çözücü 4-5 mL kalıncaya kadar evapore edildi. Daha sonra silika jel doldurulmuş bir kolona yüklenip kloroform/petrol eteri/metanol (6:3:1) çözücü sistemiyle TLC tekniğiyle ayrıldı. Çözücü karışımı evaporatörde uçurularak krem renğinde dibromo türevi elde edildi. Bu madde metilenklorür, kloroform ve dimetil sülfoksitde çözünmektedir. E.n. 238-240 °C. Verim: 8.42 g (% 69). (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 64)’ te gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_8$
Hesaplanan (%)	: C: 42.00; H: 5.95; N: 3.06; S: 28.03
Bulunan (%)	: C: 41.68; H: 6.61; N: 2.81; S: 28.26
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3056 (Ar-H), 2977-2870 (CH_2), 1592-1581 (C=C), 1498 (C-H), 1234 (Ar-O-C), 645 (C-Br);
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 6.84 (s, 2H, ArH), 4.14 (t, 4H, ArOCH ₂), 3.06-2.92 (m, 12H, NCH ₂), 2.85-2.74 (m, 32H, CH ₂ SCH ₂), 2.07-1.93 (m, 4H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 148.3 (ArCO), 120.1 (ArCH), 114.2 (ArCBr), 71.2 (ArOCH ₂), 54.3 (CH ₂ NCH ₂), 50.2 (NCH ₂ CH ₂ O-Ar), 33.1-32.9 (-N-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂), 31.5-31.1 (-S-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -), 29.4 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂);
MS (ES pozitif) m/z	: 915.1 [M] ⁺ .



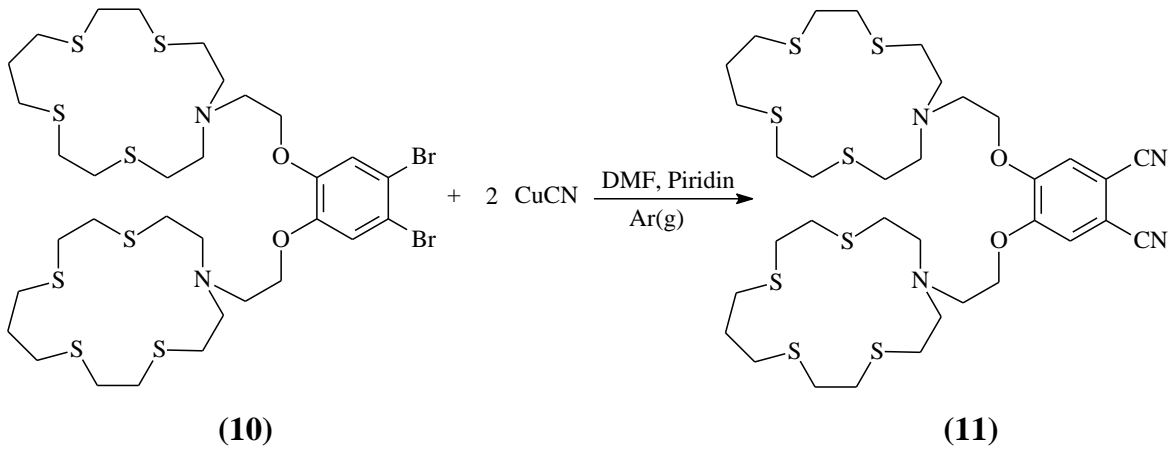
Şekil 64. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.9. 4,5-Bis{[2-(1,4,10,13-tetraaza-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]oksi}ftalonitril (11) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (8.29 g, 9.06 mmol) dibromo türevi (10), (2.43 g, 27.26 mmol) CuCN, katalitik miktarda piridin (4 damla) ve 40 mL kuru DMF konularak argon gazı atmosferinde sistem 2 kez vakumlanır. Sıcaklık yavaş yavaş 165 °C'ye çıkartılarak 24 saat argon gazı atmosferinde kaynatılır. Önce açık yeşil olan çözelti zamanla koyu kahve renge döndü. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/petrol eteri (7:3) çözücü sistemiyle (TLC) kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Sistem oda sıcaklığına soğutulup 250 mL %25'lik NH₃ çözeltisine döküldü. Daha sonra içerisinden 48 saat O₂(g) geçirildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi gece mavisine dönüştü. Katı kısım süzülüp yıkama çözeltileri nötral oluncaya kadar saf suyla yıkanıp desikatörde P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu. Daha sonra Soksilet ekstraktörüne yerleştirilerek 3 gün kloroformla ekstrakte edildi. Kloroformlu kısım vakumda kuruluğa kadar evapore edilip 25 mL mutlak etil alkol ilave edilerek birkaç saat buzdolabında bekletildi. Oluşan açık kahve rengi kristaller süzülerek desikatörde vakum altında kurutuldu. Bu madde kloroform, metilenklorür, asetonitril ve *N,N'*-dimetilformamitte çözünmektedir. E.n. = 226-227 °C. Verim: 3.22 g (% 44). (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Şekil 66)' da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₃₄ H ₅₄ N ₄ O ₂ S ₈
Hesaplanan (%)	: C: 50.58; H: 6.74; N: 6.94; S: 31.77
Bulunan (%)	: C: 50.93; H: 6.41; N: 7.23; S: 31.60
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3049 (Ar-H), 2920-2849 (CH ₂), 2234 (C≡N), 1596-1506 (C=C), 1255 (Ar-O-C), 1100, 960, 750, 685 (C-S);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 7.78 (s, 2H, ArH), 4.25 (t, 4H, ArOCH_2), 3.14-2.87 (m, 12H, NCH_2), 2.82-2.78 (m, 32H, CH_2SCH_2), 2.10-1.96 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$);
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 151.8 (ArCO), 118.4 (ArCH), 114.9 (Ar-C \equiv N), 109.6 (ArC), 71.9 (ArOCH $_2$), 53.6 (CH_2NCH_2), 51.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar}$), 32.7-32.4 ($-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$), 31.3-30.9 ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$) 28.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)
MS (ES pozitif) m/z	: 807.4 $[\text{M}]^+$.

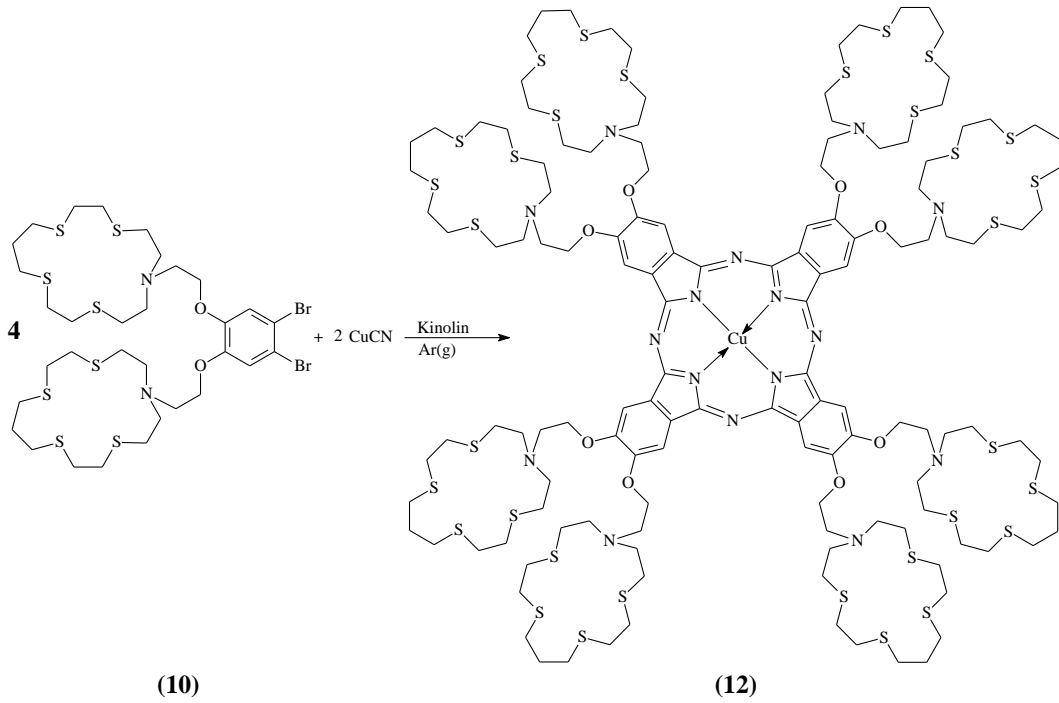


Şekil 65. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.10. Dibromo Türevi (10) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (12) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0.915 g, 1 mmol) *o*-dibromo türevi (10), (0.269 g, 3 mmol) CuCN ve 2.5 mL kuru kinolin konularak 215 °C'de 24 saat argon gazı atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 30 mL etanol ilave edildi. Oluşan ham ürün süzülüp reaksiyona girmeyen başlangıç bileşikleri etil alkol ve dietileterle yıkanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan kalıntı, 0.5 M NaCN'ün su/etanol (1:3) çözeltisiyle (75 mL) kaynatılarak CuCN'ün aşırısı uzaklaştırıldı. Daha sonra süzülerek sırasıyla sıcak su, etanol ve dietileterle yıkandı. Elde edilen ürün nötral alümina yüklenmiş kısa bir kolondan kloroform/metanol (100:1) çözücü sistemiyle elüe edildi. Elde edilen yeşil renkli bileşik desikatörde vakumda kurutuldu. E.n. > 300 °C. Verim: 0.272 g (% 33). (12) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 66)' da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₃₆ H ₂₁₆ N ₁₆ O ₈ S ₃₂ Cu
Hesaplanan (%)	: C: 49.61; H: 6.61; N: 6.81; S: 31.16; Cu: 1.93
Bulunan (%)	: C: 49.28; H: 6.35; N: 7.08; S: 31.70; Cu: 1.69
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3043 (Ar-H), 2923-2850 (CH ₂), 1620 (C=N) 1590-1502 (C=C), 1425 (C-H), 1293 (Ar-O-C) 1122 (C-O-C);
UV-vis(piridin), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 687 (4.73), 642 (4.06), 611 (3.93), 364 (4.59), 315 (4.75)
MS (ES pozitif) m/z	: 3293.9 [M+1] ⁺ .

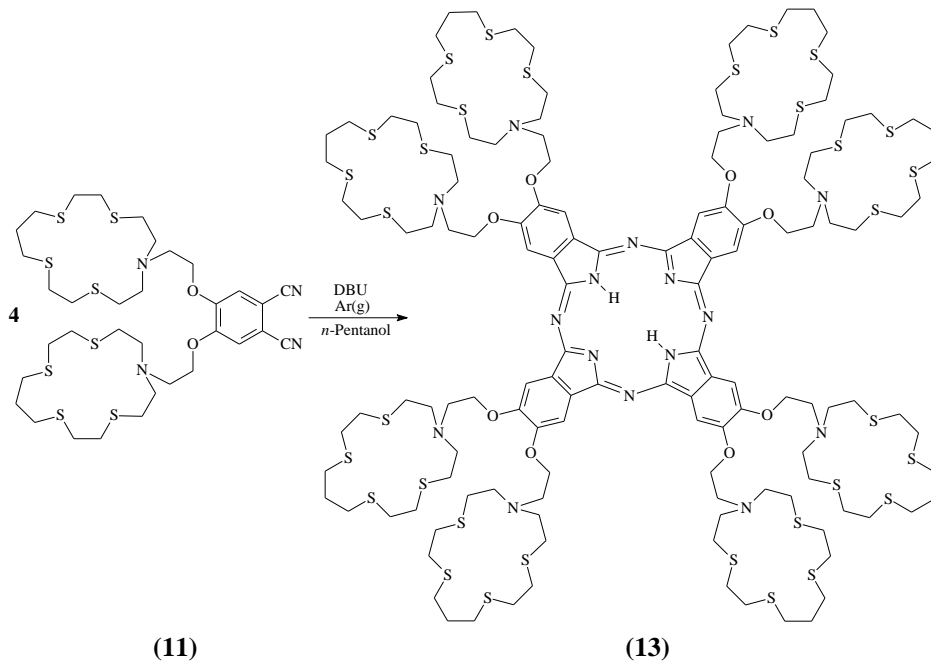


Şekil 66. (12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.11. Dinitril Türevi (11) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (13) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (1.91 g, 2.37 mmol) (11) bileşiği, 2.5 mL kuru *n*-pentanol ve 3-5 damla DBU ilave edilerek sistem argon atmosferinde birkaç kez vakumlandı. Sıcaklık önce yavaş yavaş 90 °C'ye çıkarıldı ve daha sonra 150 °C'ye ayarlanarak reaksiyon karışımı 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup 10 mL metanol/dietil eter (1:1, v/v) ilave edilerek 45 dakika karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli ürün süzülüp dietil eterle yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.n. > 300 °C Verim: 0.936 g (% 49). (13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Şekil 67)' de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: $C_{136}H_{218}N_{16}O_8S_{32}$
Hesaplanan (%)	: C: 50.55; H: 6.80; N: 6.94; S: 31.75
Bulunan (%)	: C: 50.87; H: 6.47; N: 6.65; S: 31.98
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3394 (N-H), 3066 (Ar-H), 2917-2849 (CH_2), 1634 (C=N), 1595-1569 (C=C), 1268 (ter-N), 1250 (Ar-O), 1030 (N-H), 960, 853, 757, 687 (C-S);
1H -NMR (DMSO- d_6), δ : ppm	: 8.17 (s, 8H, ArH), 4.10 (t, 16H, ArOCH $_2$), 3.02-2.93 (m, 48H, NCH $_2$), 2.90-2.69 (m, 128H, CH $_2$ SCH $_2$), 1.98-1.67 (m, 16H, CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$); -3.96 (br, 2H, NH);
^{13}C -NMR (DMSO- d_6), δ : ppm	: 152.4 (C=N), 150.3 (ArCO), 119.1 (ArCH), 106.8 (ArC), 70.3 (ArOCH $_2$), 52.3 (CH $_2$ NCH $_2$), 50.8 (NCH $_2$ CH $_2$ O-Ar), 32.3-31.9 (-N-CH $_2$ - CH $_2$ -S-CH $_2$ -), 30.7-30.4 (-S-CH $_2$ -CH $_2$ -S-CH $_2$ -) 28.2 (CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$);
UV-vis(CHCl $_3$), $\lambda_{maks}(\log\epsilon)nm$: 712 (4.82), 672 (4.70), 649 (4.45), 611 (3.78), 369 (4.63), 332 (4.75)
MS (ES pozitif) m/z	: 3231.4 [M] $^+$.

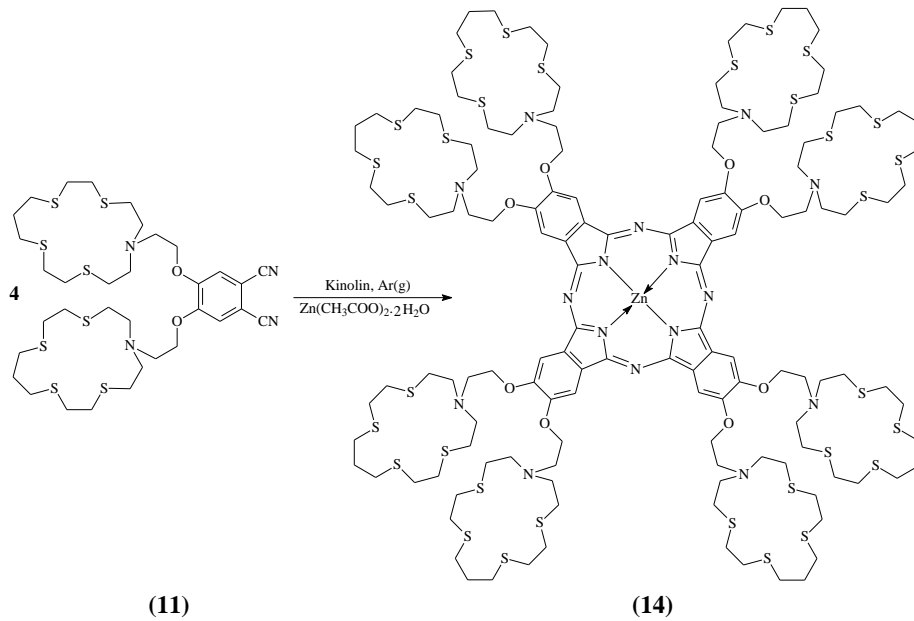


Şekil 67. (13) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.12. Dinitril Türevi (11) Üzerinden Çinko (II)Ftalosiyanın (14) Sentezi

Küçük bir Schlenk tüpüne (0.81 g, 1 mmol) dinitril türevi (11), (55 mg, 0.25 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 1.5 mL kinolin ilave edilip sistem birkaç kez vakumlandı. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 210 °C'de 8 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulup üzerine 10 mL etanol ilave edilip çöktürüldü. Koyu yeşil renkli katı madde süzülüp sırasıyla az miktarda su, alkol ve dietil eterle yıkanıp kurutuldu. E.n. > 300 °C. Verim: 0.512 g (% 62). (14) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 68)' de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: $C_{136}H_{216}N_{16}O_8S_{32}Zn$
Hesaplanan (%)	: C: 49.58; H: 6.61; N: 6.80; S: 31.15; Zn: 1.98;
Bulunan (%)	: C: 49.89; H: 6.33; N: 6.51; S: 31.77; Zn: 1.72;
IR (KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3032 (Ar-H), 2925-2857 (CH_2), 1618 (C=N), 1596-1555 (C=C), 1445 (C-H), 1380 (ter-N), 1224-1201 (Ar-O-C), 1121, 1048-1017 (CH_2 - O), 946, 658 (C-S);
1H -NMR (DMSO- d_6), δ : ppm	: 7.97 (s, 8H, ArH), 4.16 (t, 16H, ArOCH $_2$), 3.15- 2.89 (m, 48H, NCH $_2$), 2.86-2.68 (m, 128H, CH $_2$ SCH $_2$), 2.06-1.73 (m, 16 H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$);
UV-vis(piridin), λ_{maks} (log ϵ)nm	: 694 (4.66), 652 (4.28), 624 (4.03), 366 (4.57), 318 (4.67), 292 (4.75)
MS (ES pozitif) m/z	: 3295.8 [M+1] $^+$.



Şekil 68. (14) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 11 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 bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak piridin ve kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{maks} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşı gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca, elementel analizleri yapılan bu yeni bileşiklerin yapıları, Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS kütle spektroskopisi cihazıyla alınan kütle spektrumlarıyla desteklenmiştir.

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

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanınların UV-vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{maks} (log ϵ)				
(5) ^a	716 (4.72)	688 (4.71)	652 (4.34)	346 (4.85)	330 (4.83)
(6) ^a	695 (5.43)	664 (5.38)	617 (5.22)	354 (5.57)	324 (5.60)
(7) ^a	685 (5.44)	640 (5.42)	611 (5.33)	386 (5.39)	322 (5.51)
(8) ^a	703 (4.87)	646 (4.26)	631 (4.20)	351 (4.82)	327 (4.80)
(12) ^a	687 (4.73)	642 (4.06)	611 (3.93)	364 (4.59)	315 (4.75)
(13) ^b	712 (4.82)	672 (4.70)	649 (4.45)	369 (4.63)	332 (4.75)
(14) ^a	694 (4.66)	652 (4.28)	624 (4.03)	366 (4.57)	318 (4.67)

a = piridinde ; b = kloroformda

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri

				Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)					
Bileşik	Renk	e.n.(°C)	Verim (%)	C	H	N	Ni	Cu	Zn
(3)	Açık kahve	78-80	46	48.37 (48.65)	6.16 (6.48)	6.89 (6.67)	-	-	-
(4)	Sarı-Yeşil	215-217	82	48.01 (47.68)	6.99 (6.72)	8.01 (8.18)	-	-	-
(5)	Koyu yeşil	> 300	63	48.31 (48.62)	6.89 (6.54)	6.39 (6.67)	-	-	-
(6)	Çimen yeşili	> 300	48	47.38 (47.72)	6.78 (6.36)	6.81 (6.55)	-	-	1.73 (1.91)
(7)	Koyu yeşil	> 300	61	47.49 (47.81)	6.68 (6.37)	6.22 (6.56)	1.49 (1.72)	-	-
(8)	Koyu yeşil	> 300	42	47.85 (47.52)	6.37 (6.63)	6.64 (6.28)	-	1.81 (2.07)	-
(10)	Krem rengi	238-240	69	42.00 (41.68)	5.95 (6.61)	3.06 (2.81)	-	-	-
(11)	Açık kahve	226-227	44	50.58 (50.93)	6.74 (6.41)	6.94 (7.23)	-	-	-
(12)	Yeşil	> 300	33	49.61 (49.28)	6.61 (6.35)	6.81 (7.08)	-	1.93 (1.69)	-
(13)	Koyu yeşil	> 300	49	50.55 (50.87)	6.80 (6.47)	6.94 (6.65)	-	-	-
(14)	Koyu yeşil	> 300	62	49.58 (49.89)	6.61 (6.33)	6.80 (6.51)	-	-	1.98 (1.72)

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm⁻¹)

Bileşik	N-H	Ar-H	CH ₂	C≡N	C=N/(C=C)	N-H (eğilme)	C-H	ter-N	Ar-O-C	C-O-C	C-Br	C-S
(3)	-	3078	2958-2850	2230	(1588)	-	-	1262	-	-	-	704
(4)	3434,3248	3072	2942-2845	-	1587-1543	1624	-	1278	-	-	-	680
(5)	3268	3066	2917-2849	-	1627/1595-1569	-	-	1268	-	-	-	685
(6)	-	3069	2923-2853	-	1616/1587-1558	-	-	1270	-	-	-	680
(7)	-	3045	2922-2848	-	1616/1589-1506	-	1420	1297	-	-	-	675
(8)	-	3058	2928-2857	-	1616/1585-1557	-	-	1270	-	-	-	682
(10)	-	3056	2977-2870	-	1592-1581	-	1498	-	1234	-	645	-
(11)	-	3049	2920-2849	2234	1596-1506	-	-	-	1255	-	-	685
(12)	-	3043	2923-2850	-	1620/1590-1502	-	1425	-	1293	1122	-	-
(13)	3394	3066	2917-2849	-	1634/1595-1569	-	-	1268	1250	-	-	687
(14)	-	3032	2925-2857	-	1618/1596-1555	-	1445	1380	1224	1121	-	658

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ= ppm)

Bileşik	N-H	ArH	ArOCH ₂	ArSCH ₂	NCH ₂	CH ₂ SCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂
(3)	-	7.54 (s, 2H)	-	3.14 (t,4H)	2.96-2.84 (m,12H)	2.80-2.67 (m,32H)	1.90-1.80 (m,4H)
(4)	8.24 (br,3H)	7.65 (s,2H)	-	3.20 (t,4H)	2.90-2.82 (m,12H)	2.82-2.71 (m,32H)	1.91-1.84 (m,4H)
(5)	-4.20 (br,2H)	7.92 (s,8H)		3.12 (t,16H)	2.91-2.79 (m,48H)	2.75-2.69 (m,128H)	1.93-1.81 (m,16H)
(6)	-	7.83 (s,8H)	-	3.06 (t,16H)	2.87- 2.79 (m,48H)	2.72-2.67 (m,128H)	1.94-1.85 (m,16H)
(7)	-	7.81 (s,8H)	-	3.02 (t,16H)	2.85-2.77 (m,48H)	2.70-2.66 (m,128H)	1.91-1.83 (m,16H)
(10)	-	6.84 (s,2H)	4.14 (t,4H)	-	3.06-2.92 (m,12H)	2.85-2.74 (m,32H)	2.07-1.93 (m,4H)
(11)	-	7.78 (s,2H)	4.25 (t,4H)	-	3.14-2.87 (m,12H)	2.82-2.78 (m,32H)	2.10-1.96 (m,4H)
(13)	-3.96 (br,2H)	8.17 (s,8H)	4.10 (t,16H)	-	3.02-2.93 (m,48H)	2.90-2.69 (m,128H)	1.98-1.67 (m,16H)
(14)	-	7.97 (s,8H)	4.16 (t,16H)	-	3.15-2.89 (m,48H)	2.86-2.68 (m,128H)	2.06-1.73 (m,16 H)

s: singlet; d: dublet; t: triplet; m: multiplet; br: broad

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrum değerleri (δ= ppm)

Bileşik	C=NH	C=N	ArCO	ArCS	ArCH	ArCBr	ArC≡N	ArC	ArOCH ₂	OCH ₂	NCH ₂	SCH ₂
(3)	-	-	-	144.2	130.5	-	115.4	112.5	-	-	51.7	30.7
(4)	168.2	-	-	143.6	130.1	-	-	137.3	-	-	53.1	30.9
(5)	-	153.2	-	140.6	129.5	-	-	133.8	-	-	52.7	31.2
(10)	-	-	148.3	-	120.1	114.2	-	-	71.2	-	54.3	31.5
(11)	-	-	151.8	-	118.4	-	114.9	109.6	71.9	-	53.6	31.3
(13)	-	152.4	150.3	-	119.1	-	-	106.8	70.3	-	52.3	30.7

Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumu değerleri

Bileşik	Mol Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri MS (ES ⁺) (m/z)
(3)	839.5	839.5 [M] ⁺
(4)	856.5	856.5 [M] ⁺
(5)	3359.9	3359.9 [M] ⁺
(6)	3423.4	3424.4 [M+1] ⁺
(7)	3416.7	3417.7 [M+1] ⁺
(8)	3421.5	3422.5[M+1] ⁺
(10)	915.1	915.1 [M] ⁺
(11)	807.4	807.4 [M] ⁺
(12)	3292.9	3293.9 [M+1] ⁺
(13)	3231.4	3231.4 [M] ⁺
(14)	3294.8	3295.8 [M+1] ⁺

4. İRDELEME

Yapılan çalışmalar kısmında sentezi verilen 4,5-bis{[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}ftalonitril (3), 1,2-bis (2-tosiloksi-etilmerkapt)4,5-disiyanobenzen (1) [138] ile 1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekanın (2) [136], K₂CO₃ varlığında asetonitrilli ortamda 1:2 oranında reaksiyonundan elde edilmiştir. Kolon kromatografisiyle saflaştırma işleminden sonra % 46 verimle sentez gerçekleştirildi (E.n. = 78-80 °C). Bu bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında aromatik halkadaki proton ve karbon atomlarına ait sinyaller (1) bileşiğindekiyle benzerlikler göstermektedir. Katılma reaksiyonundan sonra (2) nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 2.44$ ppm deki N-H protonuna ait sinyal kaybolmuştur. ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 7.54$ ppm deki singlet pik aromatik halka protonlarının varlığını gösterir. (3) Nolu bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda Ar-S-CH₂, N-CH₂, CH₂-S-CH₂ ve CH₂-CH₂-CH₂ protonlarına ait sinyallerin sırasıyla $\delta = 3.14, 2.96-2.84, 2.80-2.67$ ve $1.90-1.80$ ppm değerlerinde çıkması hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. (3) Bileşiğinin yapısına ait detaylı veriler ¹³C-NMR spektrumundan elde edilmiştir. (3) Bileşiğinin karakteristik aromatik karbon ve disiyan karbon atomlarına ait karbon rezonansları sırasıyla $\delta = 130.5$ ve 115.4 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki diğer karbon atomlarına ait rezonanslar $\delta = 144,2$ (ArCS) ve $\delta = 112.5$ (ArC) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 51.7$ (CH₂NCH₂), $\delta = 49.3$ (NCH₂CH₂S-Ar), $\delta = 32.8-32.7$ (-N-CH₂-CH₂-S-CH₂-), $\delta = 31.9$ (CH₂SAr), $\delta = 30.7-30.6$ (-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-) ve $\delta = 29.8$ (CH₂-CH₂-CH₂) ppm'lerde gözlenmiştir. Sentezlenen (3) bileşiğinin IR spektrumunda, (2) bileşiğinin 3350 cm⁻¹ deki N-H titreşiminin kaybolması (3) nolu bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Yine tersiyer azot atomuna (ter-N) ait titreşimin 1262-1223 cm⁻¹'de ortaya çıkması bu bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca 1,2-bis (2-tosiloksi-etilmerkapt)4,5-disiyanobenzen (1) bileşiğinin C≡N fonksiyonel gruplarına ait 2220 cm⁻¹'deki titreşim, katılma reaksiyonundan sonra 2230 cm⁻¹'e kaymıştır. Tüm bunlara ilave olarak (3) bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z = 839.5 [M]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Ftalonitril türevinin (3) diiminoizoindolin türevine (4) dönüştürülmesinde Lowery'nin sentez yönteminden yararlanılmıştır [142]. Diiminoizoindol türevi (4), argon atmosferinde, kuru metanol- kuru *n*-butanol karışımında (3:1, v/v) (3) bileşiği içerisinde NaOCH₃ katalizörlüğünde kuru amonyak gazı geçirilmesiyle sentezlenmiştir. Kristallendirme işleminden sonra % 82 verimle yeni bileşik elde edilmiştir (E.n. = 215-217 °C bozunma). (3) Bileşiğinin infrared spektrumunda 2230 cm⁻¹'deki C≡N fonksiyonel gruplarına ait titreşimin kaybolması, bunun yerine (4) nolu bileşiğin infrared spektrumunda 3434 cm⁻¹ ve 3248 cm⁻¹'de N-H titreşimlerinin gözlenmesi bu bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca 1624 cm⁻¹'de N-H gruplarına ait eğilme titreşimlerinin gözlenmesi de (4) nolu bileşiğin oluşumunu işaret etmektedir. Diiminoizoindol bileşiği (4)'ün ¹H-NMR spektrumunda δ = 8.24 ppm'de N-H protonlarına ait singlet sinyalin gözlenmesi de bu yapıyı desteklemektedir. Aromatik ve alifatik protonlara ait piklerde hafif kaymalar olmakla beraber (3) bileşiğinkilere benzemektedir. (4) Nolu diiminoizoindolin türevinin ¹H-NMR spektrumuna ait diğer pikler δ = 7.65 (s, 2H, ArH), 3.20 (t, 4H, ArSCH₂), 2.90-2.82 (m, 12H, NCH₂), 2.82-2.71 (m, 32H, CH₂SCH₂), 1.91-1.84 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂) ppm değerlerinde ortaya çıkmıştır. (3) Nolu bileşiğin δ = 115.4 ppm'de gözlenen C≡N fonksiyonel gruplarına ait karbon rezonansının kaybolması ve bunun yerine diiminoizoindol türevinin (4) ¹³C-NMR spektrumunda δ = 168,2 ppm'de C=N-H fonksiyonel gruplarına ait karbon rezonansının gözlenmesi hedeflenen sentezin başarılı olduğunu göstermektedir. Aromatik karbonlara ait karbon rezonansları sırasıyla δ = 143.6 ppm (ArCS), δ = 137.3 ppm (ArC) ve δ = 130.1 ppm (ArCH) değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait rezonanslar ise sırasıyla δ = 53.1 ppm (CH₂NCH₂), δ = 48.7 ppm (NCH₂CH₂S- Ar), δ = 32.9-32.7 ppm (-N-CH₂-CH₂-S-CH₂-), δ = 30.9 ppm (CH₂SAr), δ = 30.6-30.4 ppm (-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-) ve δ = 29.3 ppm (CH₂-CH₂-CH₂) değerlerinde gözlenmiştir. Bu bileşiğe ait elementel analiz sonucu ve kütle spektrumu MS (ES⁺) (m/z) = 856.5 [M]⁺ sentezi gerçekleştirilen bileşiğin (4) yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın türevi iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Birinci yöntemde: 4 mol izoindolin türevinin (4) 2-(dimetil amino) etanollü ortamda argon gazı atmosferinde kaynama sıcaklığında tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın türevi (5) % 63 verimle sentezlenmiştir (E.n. > 300 °C). Kolon kromatografisiyle saflaştırma işleminden sonra koyu yeşil renkte (5) nolu bileşik elde edilmiştir. Diiminoizoindolin türevi (4), 2 tane diimino grubu içerdiğinden ftalonitril türevine kıyasla metalsiz ftalosiyanın sentezi için

daha uygun bir yöntemdir [136, 91]. (5) Bileşiğinin IR spektrumu başlangıç bileşiği olan (4) ile karşılaştırıldığında çok büyük farklılıklar gözlenmemiştir. Ancak diiminoizindolin türevine ait 3434 ve 3248 cm^{-1} 'deki N-H titreşimleri kaybolmuş, bunların yerine ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H gruplarına ait titreşimler 3268 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Metalsiz ftalosiyanın (5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ftalosiyanın çekirdeğinde yer alan protonlara ait kimyasal kayma değeri $\delta = -4.20$ ppm'de (br, 2H, NH) gözlenmiştir. Bu pik bize ftalosiyanın çekirdeğinde yer alan protonların rezonans halinde bulunduğunu gösterir. Ayrıca ftalosiyanın çekirdeğine ait iki protonun D_2O ilavesiyle döteryumla yer değiştirdiği belirlenmiştir. Aromatik ve alifatik protonlara ait diğer pikler başlangıç bileşiğinkilere önemli ölçüde benzemektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin en belirgin spektroskopik özelliklerinden biri olan ve UV-vis spektrumunda görünür bölgede sinyal veren $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları (5) bileşiğinde $\lambda_{\text{max}}/(\log \epsilon)$ nm = 716 (4.72), 688 (4.71), 652 (4.34), 621 (4.15) nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait pikler ise 346 (4.85), 330 (4.83) nm'de ortaya çıkmıştır. Elde edilen UV-vis spektrumu, sentezlenen ftalosiyanın bileşiği (5)'in monomer halinde olduğunu gösterir. Çünkü elde edilen spektrum, D_{2h} simetrisine sahip bileşiklerin spektrumuyla uyum halindedir [100, 115, 143-145]. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Bu bileşiğin C=N karbon atomuna ait rezonansı $\delta = 153.2$ ppm'de ortaya çıkmıştır. Aromatik ve alifatik karbonlara ait pikler başlangıç bileşiğinkilerle benzerlikler göstermektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki MS (ES^+) $m/z = 3359.9$ $[\text{M}]^+$ 'de ortaya çıkmıştır. Elementel analiz sonuçları da teklif edilen bileşik (5) ile uyum halindedir.

Metalsiz ftalosiyanın sentezi için uygulanan ikinci yöntem ise dinitril (3) türevi üzerinden ftalosiyanın sentezidir. Bu bileşiğin sentezinde, daha ılımlı şartlar içermesi sebebiyle Hanack'ın sentez yöntemlerinden yararlanılmıştır [146]. Burada protik çözücü olarak *n*-pentanol ve kuvvetli bir organik baz olan 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen bileşiğin (5^{a}) spektral verileri yukarıdaki ile uyum halindedir. Ancak verim daha düşüktür (% 49).

Dinitril bileşiğinden (3) başlanarak Çinko(II) ftalosiyanın kompleksi (6) % 48 verimle sentezlenmiştir (E.n. > 300 °C). Bu metaloftalosiyanın IR spektrumu incelendiğinde başlangıç dinitril türevinin (3) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel gruplarına ait 2230 cm^{-1} 'deki titreşimin kaybolduğu gözlenmiştir. Buna karşılık metaloftalosiyanın C=N grubuna ait titreşim 1616 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlara ait pik $\delta = 7.83$ ppm (s, 8H ArH)'de singlet olarak gözlenmiştir. Alifatik

protonlar ise sırasıyla $\delta = 3.06$ ppm (t, 16H, ArSCH₂), 2,87-2.79 ppm (m, 48H, NCH₂), 2.72-2.67 ppm (m, 128H, CH₂SCH₂), 1.94-1.85 ppm (m, 16H, CH₂-CH₂-CH₂) değerlerinde ortaya çıkmıştır. Zn(II) ftalosiyanın kompleksinin oda sıcaklığında piridinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bantlarına ait pikler $\lambda_{\max} /(\log) \text{ nm} = 695$ (5.43), 664 (5.38), 617 (5.22) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 382 (5.42), 354 (5.57), 324 (5.60) nm'de ortaya çıkmıştır. Metalsiz ftalosiyanın (5)'e göre dalga boylarında 20-25 nm daha kısa dalga boylarına kaymalar ve piklerde yayvanlaşma gözlenmiştir. Bu durum kompleksin agregasyona uğradığını gösterir [119]. LC-MS / MS (ES⁺) tekniğine göre alınan kütle spektrumunda [M+1]⁺ piki m/z = 3424.4'de ortaya çıkmıştır. Elementel analizden bulunan değerler, hesaplanan değerlerle uyum halindedir.

Metalsiz ftalosiyanın türevinden (5) başlanarak Nikel(II) ftalosiyanın kompleksi (7) sentezlenmiştir. Nikel(II) ftalosiyanın (7), metalsiz ftalosiyanın bileşiği (5) ve susuz NiCl₂'ün reaksiyonundan 2-(dimetilamino)-etanol varlığında argon atmosferinde % 61 verimle sentezlenmiştir (E.n. > 300 °C). Koyu yeşil renkteki bu bileşiğin (7) yapısı IR, ¹H-NMR, UV-vis, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu metaloftalosiyanın (7) IR spektrumu incelendiğinde, başlangıç metalsiz ftalosiyanın bileşiği (5)'in ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H gruplarına ait 3268 cm⁻¹'deki titreşimin kaybolduğu gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait pik $\delta = 7.81$ ppm (s, 8H ArH)'de singlet olarak gözlenmiştir. Alifatik protonlar ise sırasıyla $\delta = 3.02$ ppm (t, 16H, ArSCH₂), 2.85-2.77 ppm (m, 48H, NCH₂), 2.70-2.66 ppm (m, 128H, CH₂SCH₂), 1.91-1.83 ppm (m, 16H, CH₂-CH₂-CH₂)'de ortaya çıkmıştır. Ni(II) ftalosiyanın kompleksinin oda sıcaklığında piridinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bantlarına ait pikler $\lambda_{\max} /(\log) \text{ nm} = 685$ (5.44), 640 (5.42), 611 (5.33) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 386 (5.39), 354 (5.52), 322 (5.51) nm'de ortaya çıkmıştır. Tıpkı Zn(II) ftalosiyanın kompleksinde olduğu gibi Ni(II) ftalosiyanın kompleksinde de metalsiz ftalosiyanın (5)'e göre daha kısa dalga boylarına 20-25 nm'lik kaymalar ve piklerde yayvanlaşma gözlenmiştir. Bu da Ni(II) ftalosiyanın kompleksinin agregasyona uğradığını gösterir [119]. Kütle spektrumunda [M+1]⁺ piki m/z = 3417.7'de ortaya çıkmıştır. Elementel analizden bulunan değerler, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Cu(II) ftalosiyanın kompleksi (8), dinitril türevi (3) ve CuCl₂'ün kuru *n*-pentanol ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra % 42 verimle koyu yeşil renkli kompleks elde edilmiştir (E.n. > 300 °C). Bu kompleks (8)

paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda başlangıç dinitril bileşiğine (3) ait $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel gruplarına ait 2230 cm^{-1} 'deki titreşim kaybolmuş, buna karşılık 1616 cm^{-1} 'de Cu(II) ftalosiyanın kompleksine (8) ait $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri ortaya çıkmıştır. Cu(II) ftalosiyanın oda sıcaklığında piridine alınan UV-vis spektrumunda Q bantlarına ait $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri $\lambda_{\text{max}}/(\log\epsilon)$ nm = 703 (4.87), 646 (4.26), 631 (4.20); Soret bandına ait pikler ise 351 (4.82), 327 (4.80) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Bu bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 3422.5 [\text{M}+1]^+$ de gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyum halinde olması bu bileşiğin teklif edilen yapısıyla uyumlu olduğunu göstermektedir.

Deneysel kısımda sentezi verilen 4,5-bis{[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasiklohekzadekan-7-il)etil]oksi}-1,2-dibromobenzen (10) bileşiği, 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (9) [141], 1,7,10,14-tetratiya-4-azasiklohekzadekan (2) [136], Cs_2CO_3 ve NaI'ün asetonitrilli ortamda kaynama sıcaklığında % 69 verimle sentezlenmiştir (E.n. = $238\text{-}240\text{ }^\circ\text{C}$). Bu makrosiklik dibromo bileşiğinin (10) IR spektrumu incelendiğinde, başlangıç bileşiklerine ait 3350 cm^{-1} 'deki N-H ve 532 cm^{-1} 'deki C-I titreşim frekansları kaybolmuş ve yerine 645 cm^{-1} 'deki C-Br titreşim frekansı gözlenmiştir. İnfrared spektrumunda gözlenen bu değişim hedeflenen sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bileşiğin (10) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, başlangıç bileşiğinin (2) $\delta = 2.44$ ppm'deki N-H protonuna ait pik kaybolmuştur. (10) Nolu dibromo türevinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlara ait sinyal $\delta = 6.84$ ppm (s, 2H, ArH)'de singlet olarak, alifatik protonlara ait sinyaller ise sırasıyla $\delta = 4.14$ ppm (t, 4H, ArOCH_2), 3.06-2.92 ppm (m, 12H, NCH_2), 2.85-2.74 ppm (m, 32H, CH_2SCH_2), 2.07-1.93 ppm (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğin yapısına ait daha detaylı bilgi $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundan elde edilmiştir. Aromatik halkadaki karbonlar $\delta = 148.3$ ppm (ArCO), 120.1 ppm (ArCH) ve 114.2 ppm (ArCBr) ppm'de, alifatik karbon atomları ise $\delta = 71.2$ ppm (ArOCH_2), 54.3 ppm (CH_2NCH_2), 50.2 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar}$), 33.1-32.9 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2$), 31.5-31.1 ppm ($\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2$ -), 29.4 ppm ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)'de gözlenmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçlarıyla hesaplananlar uyum içindedir. Kütle spektrumunda (LC-ES MS/MS) moleküler iyon piki $m/z = 915.1 [\text{M}]^+$ de ortaya çıkmıştır. Bu veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Tetratiyamotoaza makrosiklik grup ihtiva eden dinitril türevi (11), nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonuyla (10) bileşiğinin DMF ve katalitik miktarda piridin

mevcudiyetinde CuCN'ün aşırısı ile (3 ekivalent) reaksiyona sokularak hazırlanmıştır. "Rosenmund-Von Braun" [147, 148] yöntemi olarak adlandırılan bu reaksiyonun otokatalitik olarak yürüdüğü bilinmektedir. Reaksiyon sırasında kullanılan CuCN'ün fazlasının uzaklaştırılması için, reaksiyon sonlandırıldığında ortama % 25'lik NH₃ ilave edilerek içerisinden oksijen gazı geçirilmiştir. Böylece Cu(I), Cu(II)'ye yükseltgenmiş ve tetramin Cu(II) kompleksi halinde çözeltiye alınarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra Soksilet ekstraktöründe kloroform ile ekstrakte edilerek saflaştırılmıştır (E.n. = 226-227 °C). Başlangıç bileşiğinin (10) IR spektrumunda 645 cm⁻¹ deki (C-Br) titreşiminin kaybolması, buna karşılık dinitril türevinin (11) IR spektrumunda 2234 cm⁻¹ de C≡N gruplarına ait gerilim titreşiminin ortaya çıkması nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. (11) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu beklendiği gibi (10) nolu başlangıç dibromo bileşiğinin ¹H-NMR spektrumundan çok farklı olmamakla birlikte aromatik protonlara ait kimyasal kayma değeri δ = 7.78 ppm (s, 2H, ArH)'de; alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla δ = 4.25 ppm (t, 4H, ArOCH₂), 3.14-2.87 ppm (m, 12H, NCH₂), 2.82-2.78 ppm (m, 32H, CH₂SCH₂), 2.10-1.96 ppm (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂) değerlerinde gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda ise aromatik halkaya bağlı nitril gruplarına ait karbon rezonansının δ = 114.9 ppm'de ortaya çıkması teklif edilen yapıyı desteklemektedir. (11) Nolu bileşiğin aromatik ve alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinde az da olsa kaymalar olmakla beraber (10) nolu dibromo bileşiğinin kimyasal kayma değerlerine benzemektedir. Söz konusu bileşiğin LC-ES MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin m/z = 807.4 [M]⁺ de ortaya çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Cu(II) ftalosiyanat kompleksi (12), *o*-dibromo türevi (10)'un aşırı CuCN ile yüksek kaynama noktalı kinolin mevcudiyetindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Reaksiyona girmeyen organik kısımlar etil alkolle yıkanarak uzaklaştırılmıştır. CuCN'nin fazlası ise NaCN çözeltisi ile kaynatılarak uzaklaştırılmıştır. Başlangıç bileşiğinin (10) IR spektrumunda 645 cm⁻¹'deki C-Br titreşiminin kaybolması, buna karşılık Cu(II) ftalosiyanat kompleksinin (12) IR spektrumunda 1620 cm⁻¹'de C=N gruplarına ait titreşimin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyanat kompleksi (12) paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır. Oda sıcaklığında piridinde alınan UV-vis spektrumunda π → π* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bantlarına ait pikler λ_{max}/(logε) nm = 687 (4.73),

642 (4.06), 611 (3.93) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 364 (4.59), 315 (4.75) nm'de çıkmıştır. Bu bileşiğin yapısının aydınlatılmasında en çok kütle spektrumundan (LC-ES MS/MS) yararlanılmış ve $m/z = 3293.9 [M+1]^+$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyum halinde olması bu bileşiğin teklif edilen yapıyla uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Metalsiz ftalosiyanın türevi (13), dinitril türevi (11) üzerinden kuru *n*-pentanol ve kuvvetli bir baz olan 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) mevcudiyetinde % 49 verimle sentezlenmiştir (E.n. > 300 °C). Başlangıç dinitril türevinin (11) IR spektrumunda $C\equiv N$ gruplarına ait 2234 cm^{-1} 'deki titreşiminin kaybolması ve koyu yeşil renkli metalsiz ftalosiyanın türevinin (13) IR spektrumunda N-H gruplarına ait 3394 cm^{-1} 'deki titreşimin gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, diğer ftalosiyaninler için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğine ait pik $\delta = -3.96\text{ ppm}$ 'de (br, 2H, NH) gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlara ait pik $\delta = 8.17\text{ ppm}$ 'de (s, 8H, ArH); alifatik protonlara ait pikler ise sırasıyla $\delta = 4.10\text{ ppm}$ (t, 16H, ArOCH_2), 3.02-2.93 ppm (m, 48H, NCH_2), 2.90-2.69 ppm (m, 128H, CH_2SCH_2), 1.98-1.67 ppm (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)'lerde ortaya çıkmıştır. Başlangıç dinitril türevinin (11) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\delta = 114.9\text{ ppm}$ 'deki $C\equiv N$ gruplarına ait karbon rezonansının kaybolması, buna karşılık metalsiz ftalosiyanın türevinin (13) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $C=N$ gruplarına ait karbon rezonansının $\delta = 152.4\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir. (13) Nolu metalsiz ftalosiyanın türevinin diğer kimyasal kayma değerlerinde az da olsa kaymalar olmakla beraber (11) nolu bileşiğinkilerle benzerlikler göstermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki diğer sinyaller ise sırasıyla $\delta = 150.3\text{ ppm}$ (ArCO), 119.1 ppm (ArCH), 106.8 ppm (ArC), 70.3 ppm (ArOCH_2), 52.3 ppm (CH_2NCH_2), 50.8 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar}$), 32.3-31.9 ppm ($-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2-$), 30.7-30.4 ppm ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2-$), 28.2 ppm ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) değerlerinde ortaya çıkmıştır. Metalsiz ftalosiyanın türevinin (13) oda sıcaklığında kloroformda alınan UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bantlarına ait pikler $\lambda_{\text{max}}/(\log \epsilon)\text{ nm} = 712 (4.82)$, 672 (4.70), 649 (4.45), 611 (3.78) nm'de ; Soret bandına ait pikler ise 369 (4.63), 332 (4.75) nm'de çıkmıştır. LC-ES MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin $m/z = 3231.4 [M]^+$ 'de çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir. Bunlara ilave olarak elementel analiz sonuçları arasındaki uyum da (13) nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir.

Zn(II) ftalosiyanın kompleksi (14), dinitril türevi (11) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kinolin ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonundan % 62 verimle elde edilmiştir (E.n. > 300 °C).

Başlangıç dinitril türevinin (11) IR spektrumunda $C\equiv N$ gruplarına ait 2234 cm^{-1} 'deki titreşimin kaybolması, buna karşılık koyu yeşil renkli Zn(II) ftalosiyanın kompleksinin (14) IR spektrumunda 1618 cm^{-1} 'de $C=N$ gruplarına ait titreşimin ortaya çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar $\delta = 7.97$ ppm (s, 8H, ArH)'de; alifatik protonlar ise sırasıyla $\delta = 4.16$ ppm (t, 16H, ArOCH_2), 3.15-2.89 ppm (m, 48H, NCH_2), 2.86-2.68 ppm (m, 128H, CH_2SCH_2), 2.06-1.73 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)'lerde gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyanın (14) oda sıcaklığında piridinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bantlarına ait pikler $\lambda_{\text{max}}/(\log\epsilon)$ nm = 694 (4.66), 652 (4.28), 624 (4.03) nm'de; Soret bandına ait pikler ise 366 (4.57), 318 (4.67), 292 (4.75) nm'de gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyanın kompleksinin (14) kütle spektrumu, (LC-ES MS/MS) $m/z = 3295.8$ $[\text{M}+1]^+$, teklif edilen yapıyı desteklemektedir. Elementel analiz sonuçlarının da aynı doğrultuda olduğu görülmektedir.

Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) ftalosiyanat kompleksleri (6, 7, 8) ile ftalosiyanın Cu(II) ve Zn (II) komplekslerinin (12, 14) UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q ve Soret bantlarına ait pikler sırasıyla $\lambda_{\text{max}} = 695, 685, 703, 687$ ve 694 nm ve $382, 386, 351, 364$ ve 366 nm'de gözlenmiştir. Bu sonuç görünür bölgede yüksek yoğunluklu tek bir pik ile gözlenen D_{4h} simetrisindeki substitue ve substitue olmayan metaloftalosiyanın UV-vis spektrumlarıyla uyumludur [149, 150]. Ayrıca (6, 7, 8, 12 ve 14) nolu ftalosiyanın komplekslerinin elementel analiz ve kütle spektrum değerleri oluşan komplekslerde metal:ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir [151-153].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 11 orijinal bileşiğin sentezi ve izolasyonu yapılmış, sentezlenen bileşikler yapılan çalışmalar ve bulgular bölümünde belirtilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

4,5-Bis {[2-(1,4,10,13-tetratiya-7-azasikloheksadekan-7-il)etil]tiyo}ftalonitril türevi (3), diiminoizindol, metallsiz ftalosiyenin ve metaloftalosiyenin sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşigidir ve 1,2-bis (2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (1) ile 1,7,10,14-tetratiya-4-azasikloheksadekanın (2), K_2CO_3 varlığında asetonitrilli ortamda 1:2 oranında reaksiyonundan % 46 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşik, makrosiklik halkada 8 tane yumuşak S donör atomu ve 2 tane sertlik-yumuşaklık sınırında yer alan N atomu içermesinden dolayı geçiş metallerinin çeşitli ortamlardan seçimli olarak ekstraksiyonunda kullanılabilir. Sentezlenen bileşiğin özellikle Ag^+ , Hg^{+2} ve Pb^{+2} katyonlarına karşı oldukça yüksek bir seçimlilik göstereceği düşünülmektedir. Ayrıca Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonları için de katyon bağlama özellikleri incelenebilir. Bu durumda 1 heteropentanükleer molekül farklı elektriksel bölgesi katyonlar ihtiva edeceğinden böyle bir yapı moleküler magnet olarak değerlendirilebilir.

Bazı sentezlerde daha kolay ve daha yüksek verimle ürün elde edilmesi düşüncesiyle makrosiklik ftalonitril türevi (3), diiminoizindol türevine (4) % 82 verimle dönüştürülmüştür.

Metallsiz ftalosiyenin türevi (5), hem ftalonitril türevi (3) hem de diiminoizindol türevi (4) üzerinden sentezlenmiştir. Her iki yöntemle elde edilen bu bileşiğin spektroskopik verileri aynıdır. Ancak (4) bileşigidinden başlandığında verimin % 10-15 daha fazla olduğu görülmüştür. Sözü edilen (5) bileşiği periferel substituent olarak 16-üyeli kükürt-azot karışık donörlü 8 tane S_4N makrosiklik kavite içerdiğinden iyon bağlama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Ayrıca esnek etilen oksijen veya etilen merkapt grupları da çözünürlüğü artırıcı yönde katkı sağlaması, sentezlenen bu bileşiğin çözünürlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır. Diğer taraftan, suda çözünen ftalosiyenler pek yaygın değildir. Buradan hareketle periferel gruplardaki tersiyer azot atomların protonlanması veya metillendirilmesiyle suda çözünebilir ftalosiyenler hazırlanabilir.

Çinko(II) ftalosiyenat kompleksi (6), makrosiklik dinitril türevi (3) ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın kuru *n*-pentanollü ortamda kondenzasyon reaksiyonundan % 48

verimle sentezlenmiştir. Metalofthalosiyeninlerin dezavantajlarından biri sınırlı çözünürlükleridir. Bu durum kullanım alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezlenen bu bileşiğin yaygın çözücülerde çözünmesi pek çok uygulama için olanak sağlayabilir.

Metalsiz ftalosiyenin türevi (5) ile susuz NiCl_2 'ün 2-(dimetilamino)-etanollü ortamda argon atmosferinde tetramerizasyonu ile koyu yeşil renkte nikel(II) ftalosiyenin kompleksi (7) % 61 verimle sentezlenmiştir.

Koyu yeşil renkli bakır(II) ftalosiyeninat kompleksi (8), makrosiklik ftalonitril türevi (3) ile CuCl_2 'ün kuru *n*-pentanol ve kuvvetli bir baz olan DBU ortamında argon gazı atmosferinde % 42 verimle sentezlenmiştir.

Makrosiklik dibromo türevi (10), yine (2) bileşiği ile (9) bileşiğinin reaksiyonundan % 69 verimle sentezlenmiştir. Böylece dinitril ve metalofthalosiyenin sentezleri için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir yeni bir makrosiklik dibromo türevi (10) elde edilmiştir. (10) Nolu bileşik bu amaçla Cu(II) ftalosiyenin türevinin (12) sentezinde kullanılmıştır. Bu orijinal bileşiğin özellikle geçiş metal katyonlarını seçimli olarak bağlayabileceği düşünülmektedir. Ancak brom atomlarının indüktif etkisi, benzene komşu oksijen atomlarının donör karakterini azaltacağından substitüentsiz makrosikliklere göre seçimliliğinin ve kararlılığının düşük olması beklenmektedir.

Makrosiklik dinitril türevi (11), dibromo türevi (10) ile CuCN 'ün DMF'li ortamda katalitik miktarda piridin eşliğinde aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu ile % 44 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen orijinal dinitril türevi (11), metalsiz ftalosiyenin türevi (13) ve çinko(II) ftalosiyenin (14) sentezlerinde kullanılmıştır.

Bakır (II) ftalosiyenin (12), makrosiklik *o*-dibromo türevi (10) ile CuCN 'ün yüksek kaynama noktalı kinolin ortamındaki reaksiyonundan % 33 verimle sentezlenmiştir. Bilindiği gibi günümüzde satılan en büyük ölçekli renklendirici bakır ftalosiyeninlerdir. Buradan hareketle sentezlenen orijinal bakır(II) ftalosiyenin (12), boyar madde sanayinde kullanılabilir.

Metalsiz ftalosiyenin türevi (13), dinitril türevi (11)'den kuvvetli bir baz olan DBU (nükleofil olmayan) ve kuru *n*-pentanollü ortamda % 49 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin periferik substituentlerindeki tersiyer azot atomlarının kuaterner amonyuma dönüştürülmesiyle hem suda çözünebilir ftalosiyenin türevi hazırlanabilir hem de anyon reseptör olarak davranabilir. Ayrıca alkoksü substitue ftalosiyeninler 600 ile 700 nm arasında maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı, havadaki toz, bakteri ve virüsler gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar. Yine aynı gerekçeden dolayı

fotodinamik terapide (FDT) bu tip ftalosiyanimlerden yararlanılmaktadır [104]. Bu tez çalışmasında sentezlenen çinko(II) ftalosiyanim kompleksi (6), nikel(II) ftalosiyanim kompleksi (7) ve Cu(II) ftalosiyanim türevi (12), UV-vis spektrumunda sırasıyla $\lambda = 695$, 685 ve 687 nm'de maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı bahsedilen alanlarda kullanım imkânı bulabilirler.

Çinko(II) ftalosiyanim (14), makrosiklik ftalonitril türevi (11) ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın kinolinli ortamda argon gazı atmosferindeki reaksiyonundan % 62 verimle sentezlenmiştir.

Ftalosiyanim bileşiklerinin periferik konumlarında –SR gibi elektron verici grupların varlığı, ftalosiyanim bileşiğinin UV-vis spektrumunda gözlenen şiddetli Q bandında batokromik kaymaya neden olur [137, 154]. Metallsiz ftalosiyanim bileşiği (5) diğer bir metallsiz ftalosiyanim bileşiği (13)' den farklı olarak periferik konumlarda -OR grubu yerine elektron verici özelliği daha fazla olan –SR grubu içermektedir. Makrosiklik halkadaki bu tek değişiklik bileşiğin UV-vis spektrumunda Q bandında gözlenen batokromik kaymayla hemen fark edilmektedir. Bu tarz bileşikler yarı iletken lazer uygulamaları için önem teşkil etmektedir [154].

Günümüzde çevre kirliliği, canlı yaşamını tehdit eden en önemli problemlerden biridir. Organik atıkların tabiattan uzaklaştırılması uzun zaman almaktadır. Bunların kısa sürede tasfiyesiyle ilgili projelere çok miktarda ödenek ayrılmaktadır. Özellikle Ti^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin, zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre felaketlerinin ve kirliliğinin önlenmesindeki rolü araştırılabilir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler bu alanda yapılacak yeni sentezler için model bileşikler olarak kullanılabilir.

Ftalosiyanimler ve makrosiklik bileşikler tezin giriş kısmında da bahsedildiği üzere, sahip oldukları farklı özellikler sebebiyle yukarıda bahsi geçen uygulama alanlarının dışında daha pek çok alanda kullanılabilirler. Bunun için amaca uygun materyallerin sentezinde ve üretiminde sürekli artış olmaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Kettle, S.F. A., Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New York, 1998.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Welcher, F.J., Organic Analytical Reagents, Vol. 1, Van Nostrand, New York, 1947.
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. Busch, D. H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
9. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1978.
10. Lindoy, L. F., The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
11. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
12. Lindoy, L. F. ve Busch, D. H., Preparative Inorganic Reactions, Vol. 6, Interscience, New York, 1971.
13. Curtis, N. F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 3-47.
14. Truex, T. J. ve Holm, R. H., Nontemplate Synthesis of an Unsaturated Tetraaza [14] Macrocyclic and Its Metal(II) Complexes, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 285-286.
15. 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.

16. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
17. Lehn, J. M., Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules, Pure and Appl. Chem., 50 (1978) 871-892.
18. Lehn, J. M., Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 89-112.
19. Lehn, J. M., Supramolecular Chemistry, VCH, New York, 1995.
20. Schill, G., Catenanes, Rotaxanes and Knots, Academic Press, New York, 1971.
21. Agam, G., Grovier, D. ve Zilkha, A., Studies on the formation of topological isomers by statistical methods, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 5206-5214.
22. Agam, G. ve Zilkha, A., Synthesis of a catenane by a statistical double-stage method, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 5214-5216.
23. Shen, Y. X., Xie, D. ve Gibson, H.W., Polyrotaxanes based on polyurethane backbones and crown ether cyclics. 1. Synthesis, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 537-548.
24. Martinez-Diaz, M. V., Rodriguez-Morgade, M. S., Feiters, M. C., van Kan, P. J. M., Nolte, R.J.M., Stoddart, J.F. ve Torres, T., Supramolecular Phthalocyanine Dimers Based on the Secondary Dialcylammonium Cation / Dibenzo-24-crown-8 Recognition Motif, Org. Lett., 2 (2000) 1057-1060.
25. Gutsche, C.D., "Calixarenes", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
26. Olmstead, M.M., Sigel, G., Hope, H., Xu, X. ve Power, P.P., Metallocalixarenes: syntheses and x-ray crystal structures of titanium(IV), iron(III), and cobalt(II) complexes of p-tert-butyl calix[4]arane, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 8087-8091.
27. Izatt, R.M. ve Christensen, J.J., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and Sons 1987.
28. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
29. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
30. Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Internat., Edit 11 (1972) 16-25.

31. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrale Organische Komplexliganden und Alkali Komplexe, I-Kronenether, Cryptanden, Podanten, Kontakte, 77 (1977) 11-28.
32. Vögtle, F., Weber, E. ve Elben, U., Neutrale Organische Komplexliganden und Ihre Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
33. Yamaguchi, K. ve Kubiniwa, H., Studies on Synthetic Ionophores, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 315-321.
34. Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds First Edition, Plenum Press, London, 1980.
35. Pedersen, C. J., New Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., 92, 2 (1970) 391-394.
36. Dietrich, B., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., Diaza-Polyoxa-Macrocycles et Macrobicycles, Tetrahedron Lett., (1969) 2885-2888.
37. Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P. ve Blanzat, J., Syntheses Et Proprietes Physiques de Systemes vDiaza-Polyoxa-Macrobicycliques, Tetrahedron, 29 (1973) 1629-1645.
38. Dietrich, B., Lehn, J.-M. ve Sauvage, J.-P., Oxathia-macrobicyclic Diamines and their "Cryptates", J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 1055-1056.
39. Dann, J. R., Chiesa, P. P. ve Gates, J. W., Sulfur-Containing Large-Ring Compounds. The Preparation of 4,7,13,16-Tetraoxa-1,10-dithiaacyclooctadecane and Related Compounds, J. Org. Chem., 26 (1961) 1991-1995.
40. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M. ve Christensen, J.J., Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses. The Preparation of Thia-Crown-5,6 and 7 Compounds (1,2), J. Heterocyclic Chem., 11 (1974) 45-49.
41. Pelissard, D. ve Louis, R., Ligands Macrocyliques Pentedendates, Tetr. Letters, 13 (1972) 4589-4592.
42. Dunitz, J. D, Dobler, M., Seiler, P. ve Phizacke, R. P., Crystal-Structure Analyses of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane and Its Complexes With Alkali Thiocyanates, Acta Cryst. Sec. B-Struc. Sci. B, 30 (1974) 2733-2738.
43. Kimura, K., Maeda, T. ve Shono, T., Extraction of Alkali-Metal Picrates With Poly (crown ether) and Bis(crown ether), Talanta, 26 (10) (1979) 945-949.
44. Bush, M.A. ve Truter, M.R., Cystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers .4. Crystal-Structures of Dibenzo-30-Crown-10 (2,3-17,18-Dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-Decaoxacyclotriaconta-2,17-Diene) and of Its Complex Potassium Iodide, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 3 (1972) 345-348.

45. Mallinso, P. R. ve Truter, M. R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers . 5. 1-2 Complex Formed Between Potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclo-Pentadecin (Benzo-15-Crown-5), J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 12 (1972) 1818-1823.
46. Herceg, M. ve Weiss, R., The structure of a macrocyclic copper II complex ; Dichloro (1, 7, 10, 16-tetraoxa-4, 13-diazacyclooctadecane) copper II, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 435-437.
47. Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36, 2 (1971) 254-257.
48. Leznoff, C. C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996.
49. Robertson, J. M., An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound, J. Chem. Soc., (1936) 1195-1209.
50. Fleischer, E. B., Miller, C. K. ve Webb, L. E., Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphines, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 2342-2347.
51. Turek, P., Petit, P., Andre, J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
52. Andre, J.-J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.-J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M. ve Simon, J., Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, Chem. Phys. Lett., 115 (1985) 463-466.
53. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
54. 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.
55. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large metal ion-centered template reactions. Chemical And Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-imino isoindolinato) uranium (VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
56. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato) iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
57. Ali, H. ve van Lier, J.E., Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.

58. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their $^1\text{H-NMR}$ Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
59. 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.
60. Kim, S. J., Matsumoto, M. ve Shigehara K., Synthesis and Electrical Properties of One-dimensional Octacyanometallophthalocyanine (M = Fe, Co), J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 136-144.
61. Leznoff, C. C., Hu, M. ve Nolan, K. J.M., The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, Chem. Commun., (1996) 1245-1246.
62. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve 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.
63. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Ceryn, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
64. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekarolu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
65. LinBen, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
66. Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
67. Claessens, C. G. ve Torres, T., Synthesis, Separation, and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2561-2565.
68. Zyskowski, C.D. ve Kennedy, V.O., Compounds in the Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subphthalocyanine, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 707-712.
69. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron(III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.

70. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines¹, Synthesis, (1980) 287-289.
71. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
72. 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, 1-18s.
73. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
74. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.
75. Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 219-221 (2001) 99-123.
76. Kobayashi, N., Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4 (1999) 345-353.
77. Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem., 26 (1987) 891-899.
78. Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H. ve Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II) Phthalocyanine[8]³-arborol. J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1998) 1215-1216.
79. Brevis, M., Clarkson, G. J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M. ve Mckeown, N. B., Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, Angew. Chem. Int. Ed., 37 (1998) 1092-1094.
80. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-Benzo-Quinone, Inorg. Chim. Acta, 112 (1986) 99-101.
81. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Containing 12-Membered Diazadioxamacrocycles, Supramol. Chem., 17, 4 (2005) 277-281.
82. MacCragh, A. ve Koski, W. S., The Phthalocyanine of Gold¹, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 2496-2497.

83. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18, 4 (2006) 361-369.
84. Negrimovski, 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.
85. Weber, J.H. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4^I, 4^{II}, 4^{III}-Tetrasulphthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
86. Rollman, L.D. ve Iwamoto, R.T., Electrochemistry, electron paramagnetic resonance and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
87. 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.
88. Sarıgül, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninaato)copper (II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, Chem. Ber., 122 (1989) 291-292.
89. Bilgin, A., Ertem, B., Dinç, F. ve Gök, Y., Novel Highly Organosoluble Metal-free and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization, Eur. J. Inorg. Chem., 12 (2007) 1703-1712.
90. Derkacheva, V.M. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1878.
91. Young, J.G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
92. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1994) 1359-1366.
93. Farrell, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. ve James, B.R., Phthalocyanine complexes of ruthenium (II), Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) L144-L146.
94. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York 1993.
95. Barret, P. A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Coordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736

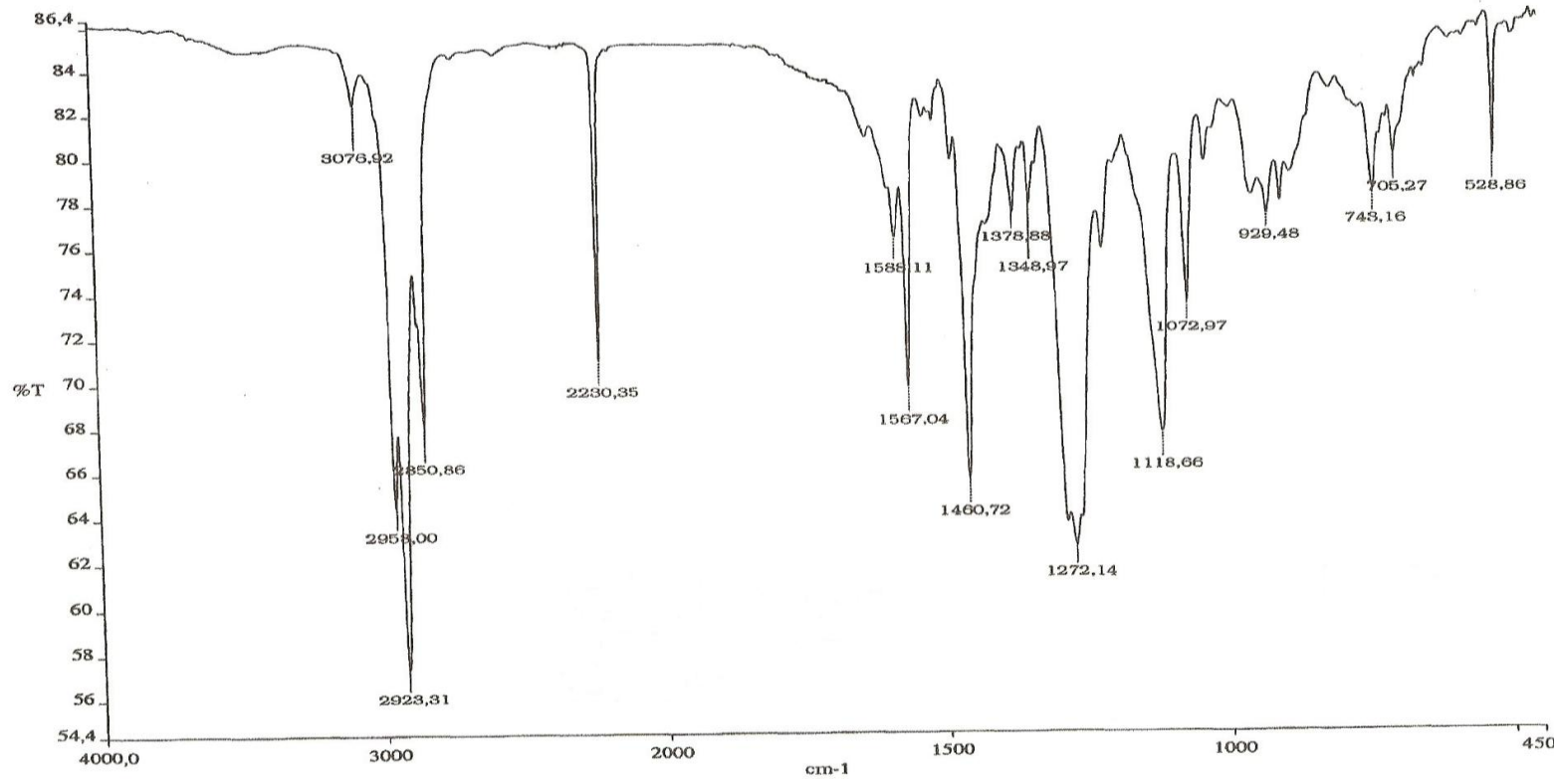
96. Elvidge, J. A. ve Golden, J. H., Conjugated macrocycles. Part XXVIII. Adducts from di-iminoisindoline and arylene-m-diamines, and a new type of crossconjugated macrocycle with three-quarters of the chromophore of phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
97. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C, ve Lever, A.B.P., in *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, New York, 1993, 197-222s.
98. Capobianchi, A., Paoletti, A. M., Penesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolini, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
99. Türk, H. ve Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1989) 460-462.
100. Kroenke, W. J. ve Kenney, M.E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251-254.
101. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in *Properties and Applications* 2, VCH, New York, 1993, 1-42s.
102. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J. E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9, Pergamon, Oxford, 1996, 283-312s.
103. Ahsen, V., Yılmaz, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol. Chem., 189 (1988) 2533-2534.
104. Gregory, P., Industrial applications of phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 432-437.
105. Gregory, P., Steamrollers, Sports Cars and Security: Phthalocyanine Progress Through the Ages, J. Porphyrins Phthalocyanines, 3 (1999) 468-476.
106. Casstevens, M.K., Samoc, M., Pflieger, J. ve Prasad, P.N., Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, J. Chem. Phys., 92 (1990) 2019-2024.
107. Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, S. J., Flom, S.R. ve Pong, R.G.S., Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting, Coor. Chem. Rev., 219-221 (2001) 235-258.
108. Kudrevich, S., Brasseur, N., La Madeleine, C., Gilbert, S. ve van Lier, J.E., Syntheses and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, J. Med. Chem., 40 (1997) 3897-3904.

109. Tao, X., Ma, W., Zhang, T. ve Zhao, J., A Novel Approach for the Oxidative Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solutions Mediated by Iron Tetrasulfophthalocyanine Under Visible Light Radiation, Chem. Eur. J., 8 (2002) 1321-1326.
110. Stilmann, M. J. ve Thomson, A. J., Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the $S=1$ state of iron (II) phthalocyanine in solution, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 70 (1974) 790-804.
111. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
112. Minor, P. C., Gouterman, M. ve Lever, A. B. P., Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, Inorg. Chem., 24 (1985) 1894-1900.
113. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines¹, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
114. Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705.
115. Sielcken, O. E., van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R. M. J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
116. Monahan, A.R., Brado, J.A. ve De Luca, A.F., The Dimerization of a Copper(II)-Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene, J. Phys. Chem., 76 (1972) 446-449.
117. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
118. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation-or Solvent Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
119. van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
120. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties, CRS Press, Boca Rotan, FL, 1983.

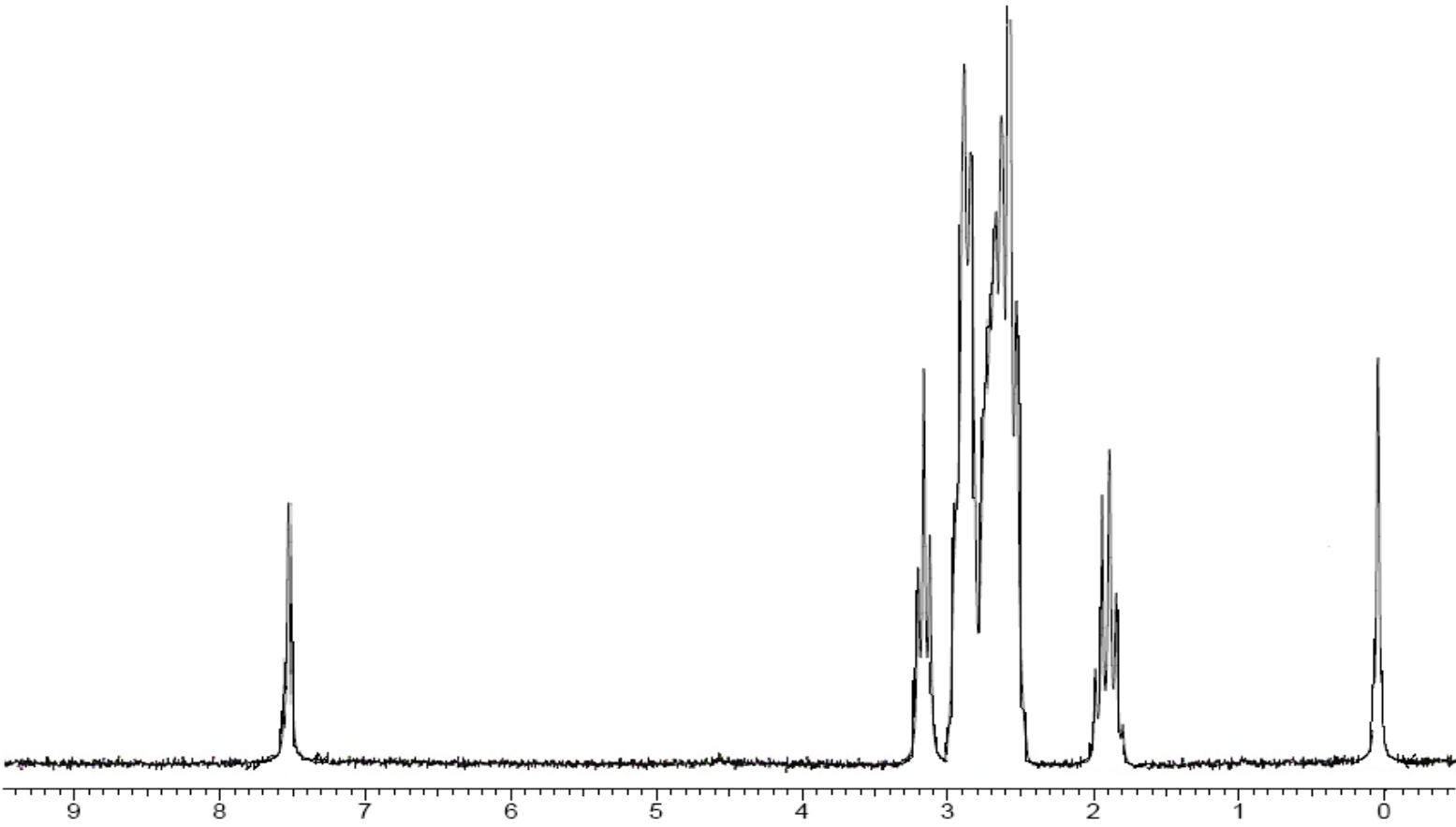
121. Zhang, Q., Chen, H., Liu, Y. ve Huang, D., Study on The Transformation of Metal-Free Phthalocyanine Polymorph Crystals by Organic Solvent Treatment, Dyes and Pigments, 63 (2004) 11-16.
122. Ebert, A.A., Gottlieb, Jr. ve Gottlieb, H.B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
123. Cook, M. J., Thin film formulations of substituted phthalocyanines, J. Mater. Chem., 6 (1996) 677-689.
124. Pieckocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
125. van Nostrum, C. F., Picken, S. J. ve Nolte, R. J. M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2173-2175.
126. Engelkamp, H. ve Nolte, R. J. M., Molecular materials based on crown ether functionalized phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
127. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D.F. ve Armstrong, N. R., Highly Ordered Thin Films of Octasubstituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 8628-8636.
128. Gaspard, S. ve Maillard, Ph., Structure Des Phthalocyanines Tetra Tertio-Butylees Mechanisme De La Synthèse, Tetrahedron, 43 (1987) 1083-1090.
129. Oliver, S. W. ve Smith, T. D., Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis Of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxide Anion, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1987) 1579-1582.
130. Leznoff, C. C., Hu, M., McArthur, C. R., Qin, Y. ve van Lier, J. E., The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- Tetrahydroxyphthalocyanines, Can. J. Chem., 72 (1994) 1990-1997.
131. Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles, Journal of Organometallic Chemistry, 692 (2007) 2436-2440.
132. Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Erbil, M. K. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix [4] arene bridged bis double-decker lutetium (III) phthalocyanine, Polyhedron, 26 (2007) 73-84.
133. Bilgin, A., Yağcı, Ç., Mendi A. ve Yıldız U., Synthesis and characterization of new polymeric phthalocyanines substituted with diaza-18-crown-6 macrocycles through ethyleneoxy bridges, Polyhedron, 26 (2007) 617-625.

134. Perin, D. D., Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 1988.
135. Rosen, W. ve Busch, D. H., Nickel (II) Complexes of Cyclic Tetradentate Thioethers, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 4694-4697.
136. van de Water, L. G. A., ten Hoonte, F., Driessen, W. L., Reedijk, J. ve Sherrington, D. C., Selective Extraction of Metal Ions By Azathiacrown Ether-Modified Polar Polymers, Inorganica Chimica Acta, 303 (2000) 77-85.
137. Wöhrle, D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted-1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
138. Gürek, A. G. ve Bekaroğlu Ö., Tetrathia Macrocycle-bridged Dimeric with Hekzaxis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 227-237.
139. Landini, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase – Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl [2.2.2] cryptand Perhydrotribenzoheptaaxadiazia [8.8.8]eicosane), Synthesis, (1978) 223-225.
140. Topal, G., Demirel, N., Toğrul, M., Turgut, Y. ve Hoşgören, H., Facile Synthesis of Mono and Dibenzo *N,N'* Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives, J. Heterocyclic Chem., 38 (2001) 281-284.
141. Yıldız, S. Z. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metallo-Phthalocyanines Containing Four 17-Membered Dioxo-triaza Macrocycles, New J. Chem., 22 (1998) 1365-1369.
142. Lowery, M. K, Starshak, A. J., Esposito, J. N., Krueger, P.C. ve Kenney, M. E., Dichloro(phthalocyanino)silikon, Inorg. Chem., 4 (1965) 128-128.
143. Whalley, M., Conjugated macrocycles. Part XXXII. Absorption spectra of tetraporphyrins and phthalocyanines. Formation of pyridine salts, J. Chem. Soc., (1961) 866-869.
144. Gürek, A. G. ve Bekaroğlu Ö., Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and Their interactions with silver(I) and palladium(II) ions, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1994) 1419-1423.
145. Cuellar, E.A. ve Marks, T.J., Synthesis and characterization of metallo and metal-free octaalkylphthalocyanines and uranyl decaalkylsuperphthalocyanines, Inorg. Chem., 20 (1981) 3766-3770.
146. Drechsler, U., Pfaff, M. ve Hanack, M., Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, Eur. J. Org. Chem., 12 (1999) 3441-3453.

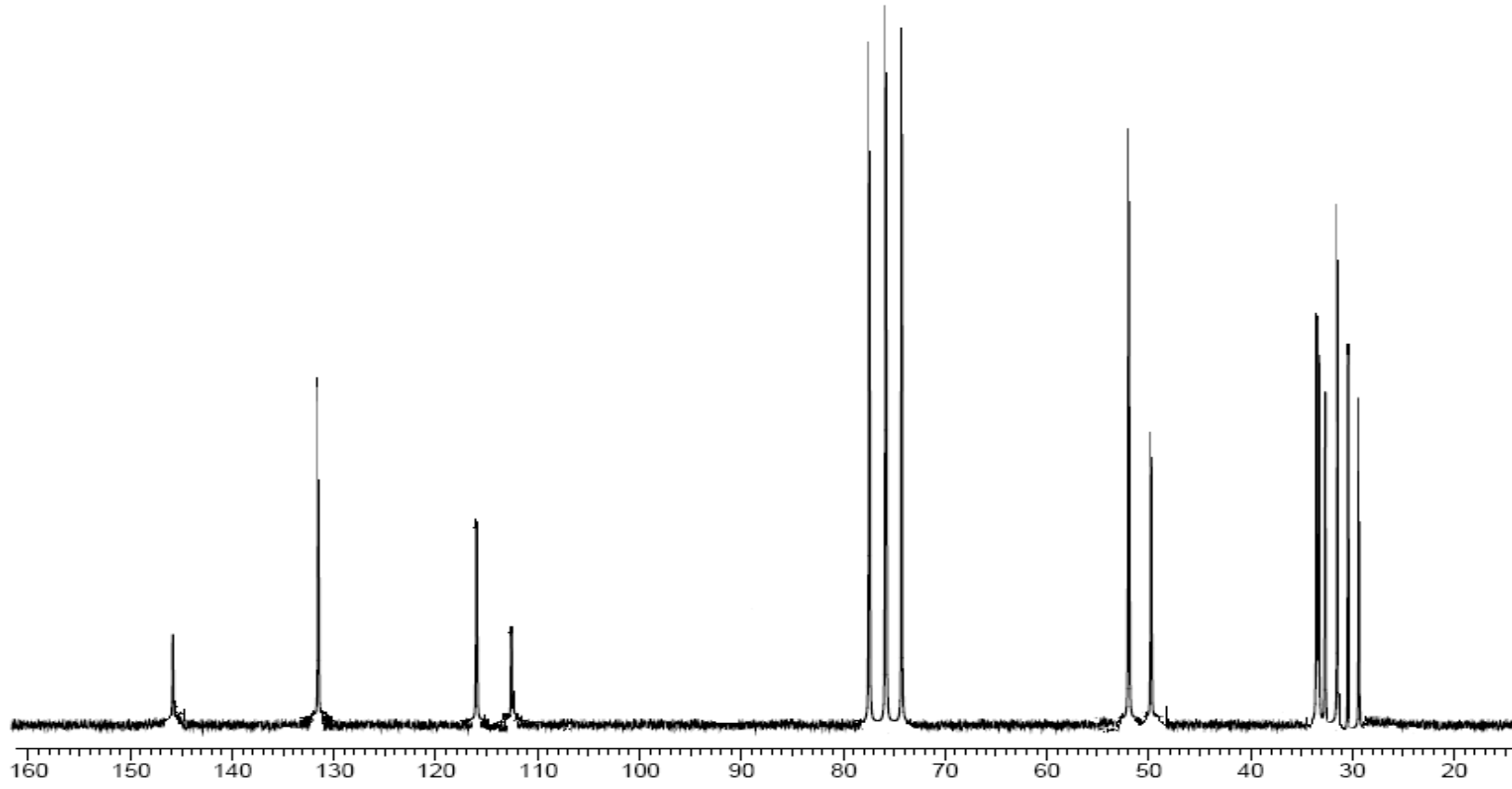
147. Koelsch, C. F. ve Whitney, A.G., The Rosenmund-Von Braun Nitrile Synthesis, J. Org. Chem., 6 (1941) 795-803.
148. Friedman, B. ve Shechter, H., Dimethylformamide as a Useful Solvent in Preparing Nitriles from Aryl Halides and Cuprous Cyanide; Improved Isolation Techniques, J.Org. Chem., 26 (1961) 2522-2524.
149. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and spectral and electrochemical properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthio phthalocyaninato-zinc(II), Inorg. Chim. Acta, 232 (1995) 69-73.
150. Stillman, M. J. ve Nyokong, T., Phthalocyanines: Properties and Applications; Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds.; VCH: New York, 1989, 1, 3s.
151. Cheney, J., Lehn J. M., Sauvage J. P. ve Stubbs M. E., [3]-Cryptates: metal cation inclusion complexes with a macrotricyclic ligand, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 1100-1101.
152. Arraud-Neu, F., Almasio M. C., Spiess, B., Schwing-Weill, M.J., Sullivan, S.A. ve Lehn, J., Nature and stability of some metallic complexes of dinucleating cryptands in solution .2. polythiamacrotricycles and related monocyclic subunits M., Helv. Chim. Acta, 68,4 (1985) 831-839.
153. Alberts, A. H., Lehn, J. M. ve Parker, D., Synthesis and cryptate complexes of azathia macropolycyclic ligands based on 12-membered N₂S₂ and 15-membered N₂S₃ macrocyclic subunits, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 2311-2317.
154. Gürek, A. G. ve Bekaroğlu, Ö., Dioxa-dithia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 67-76.



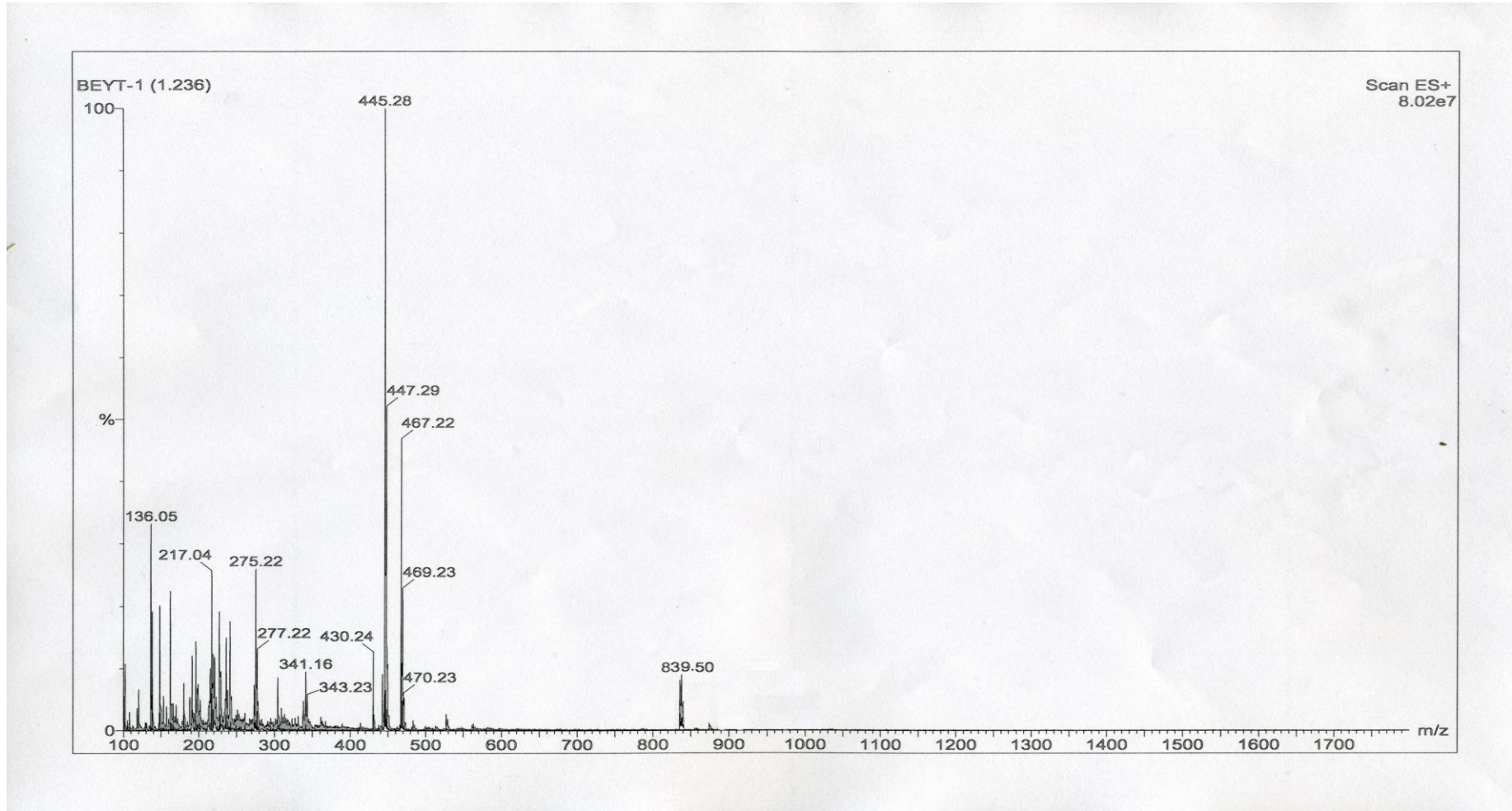
Ek Şekil 1. (3) Bileşiğinin IR spektrumu



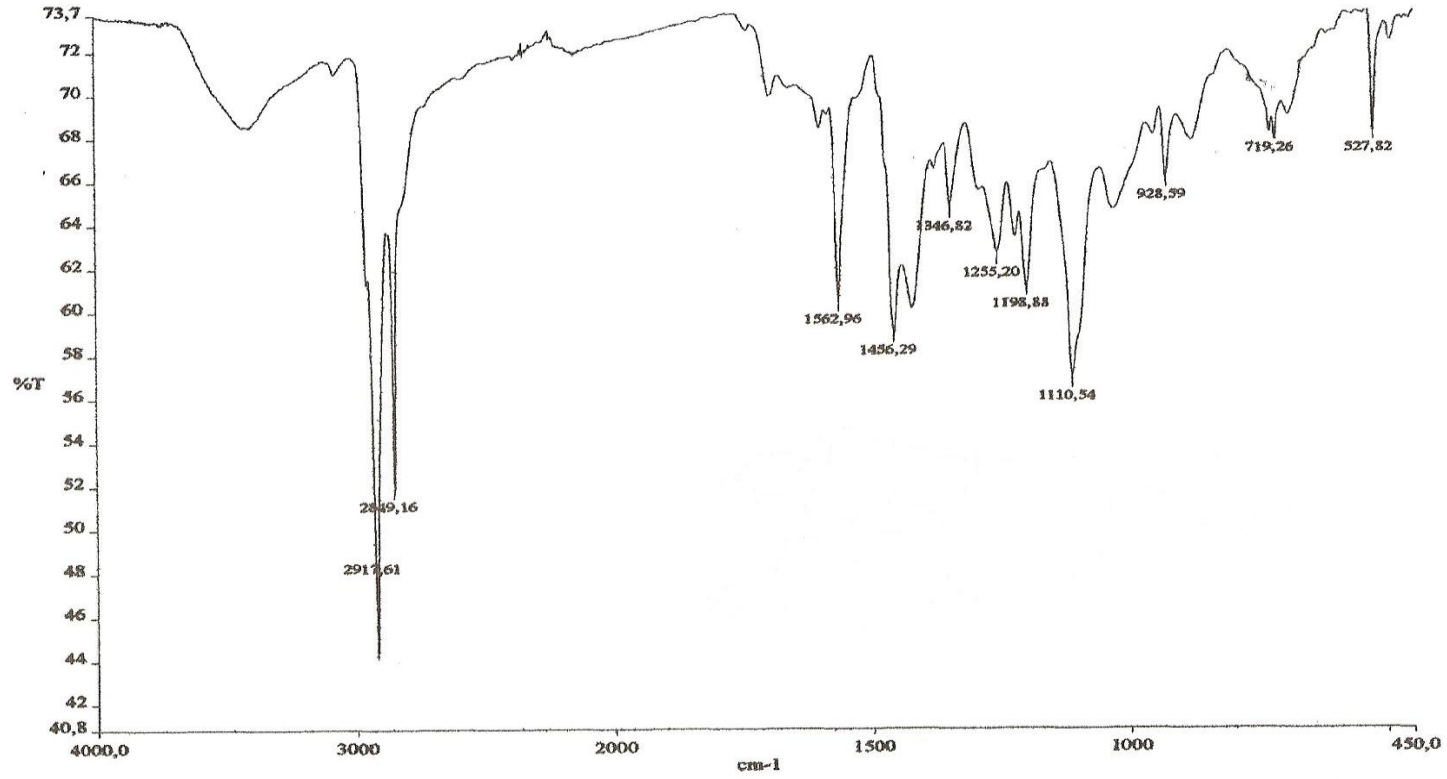
Ek Şekil 2. (3) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



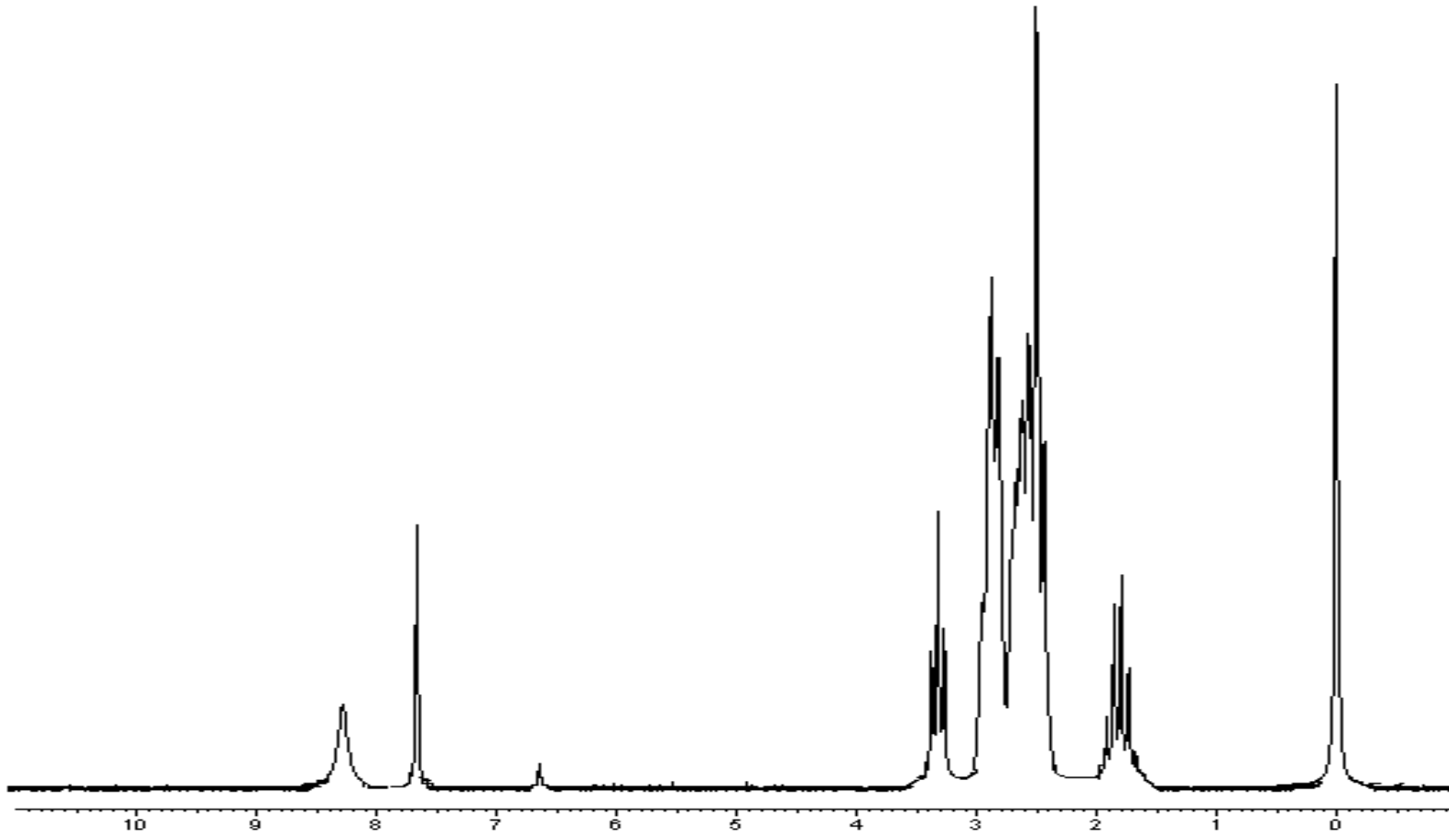
Ek Şekil 3. (3) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



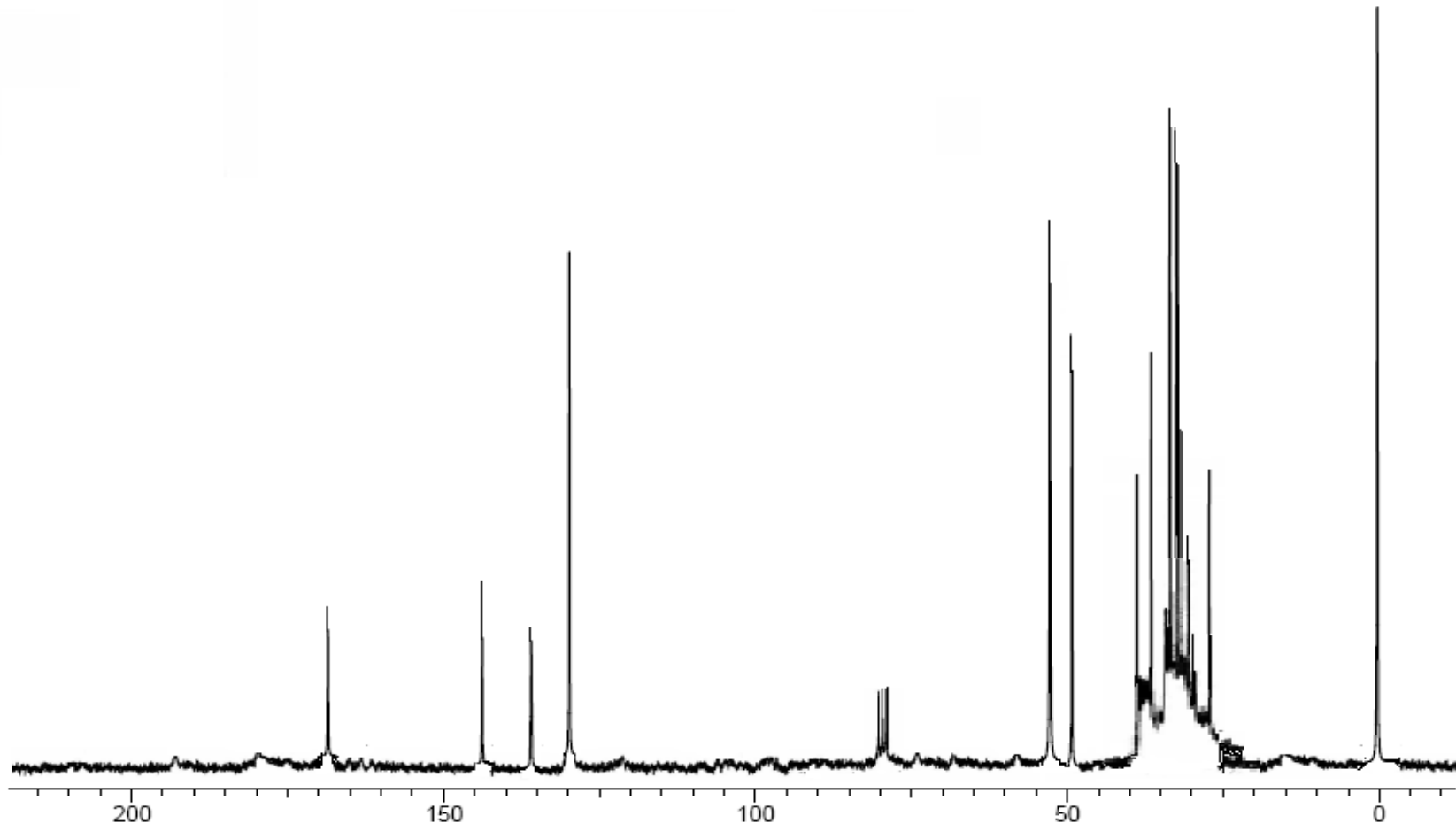
Ek Şekil 4. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu



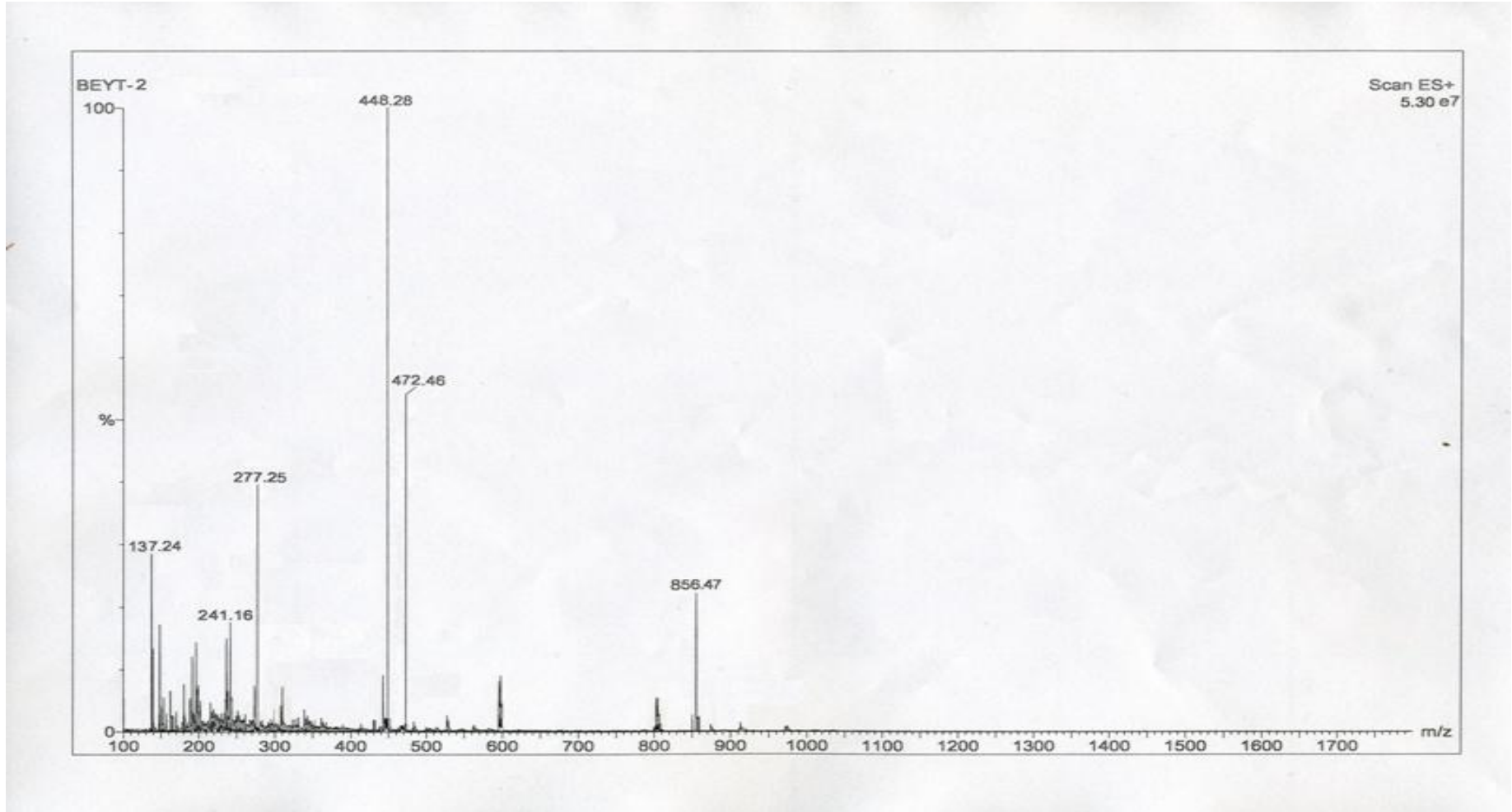
Ek Şekil 5. (4) Bileşiminin IR spektrumu



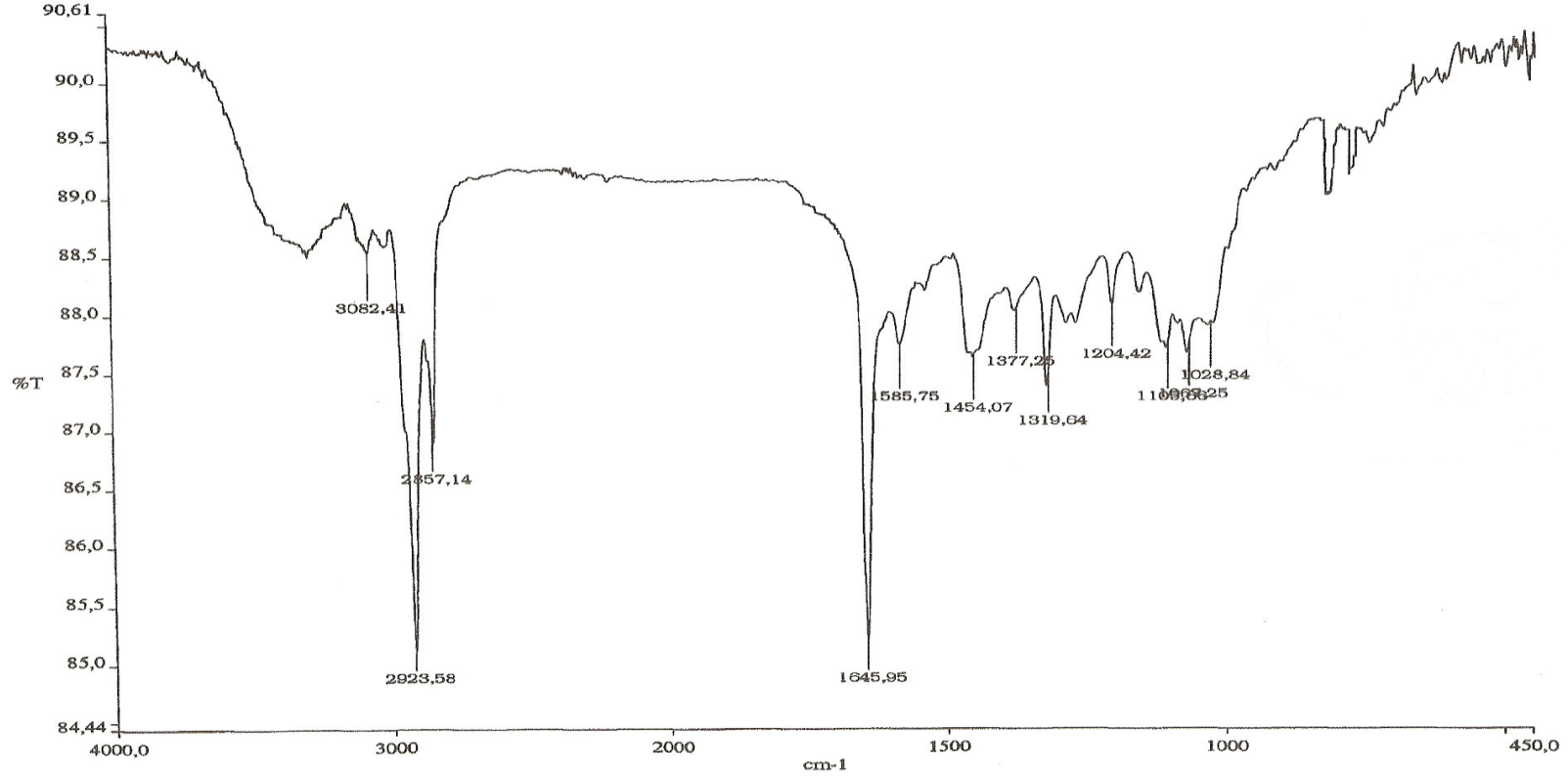
Ek Şekil 6. (4) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



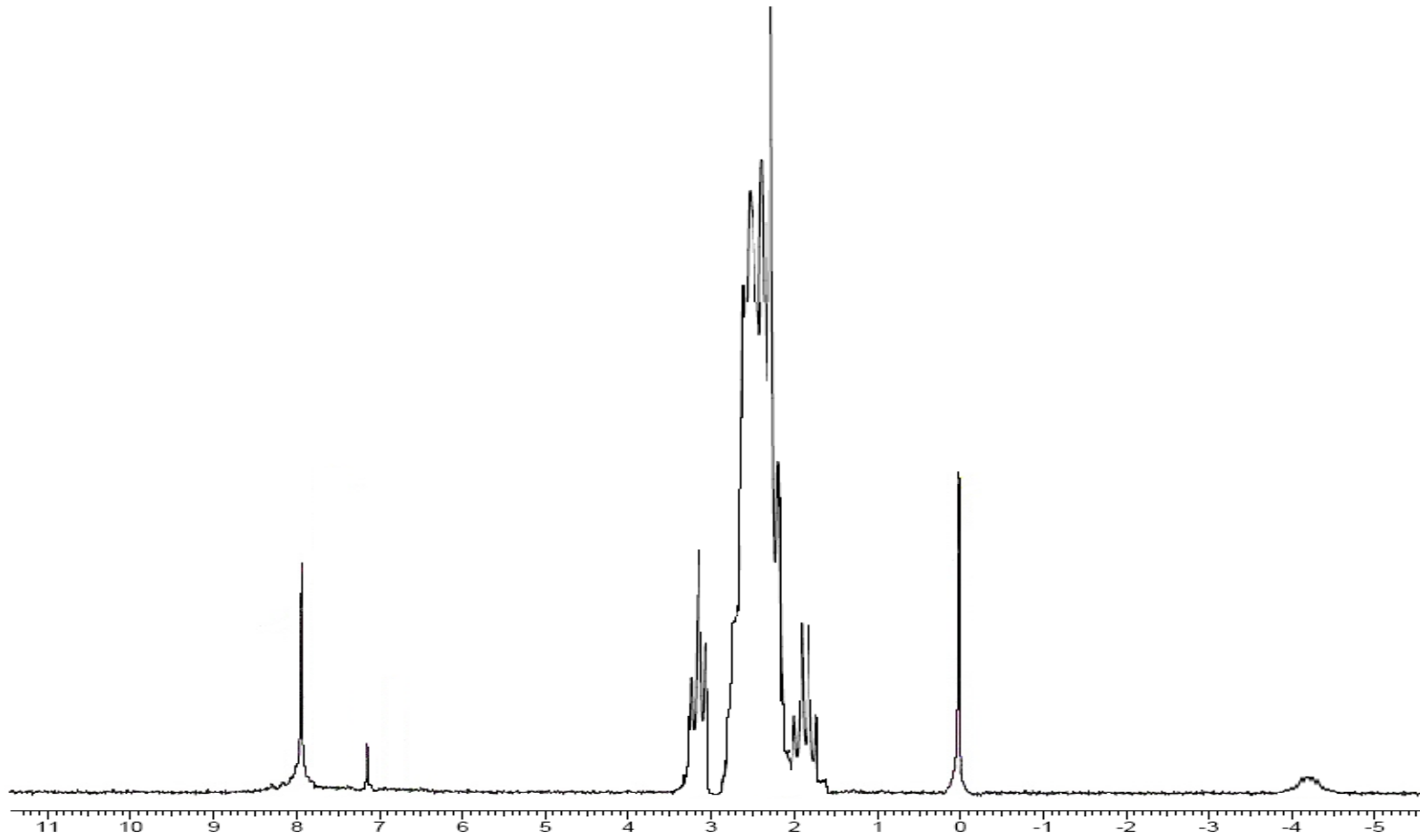
Ek Şekil 7. (4) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



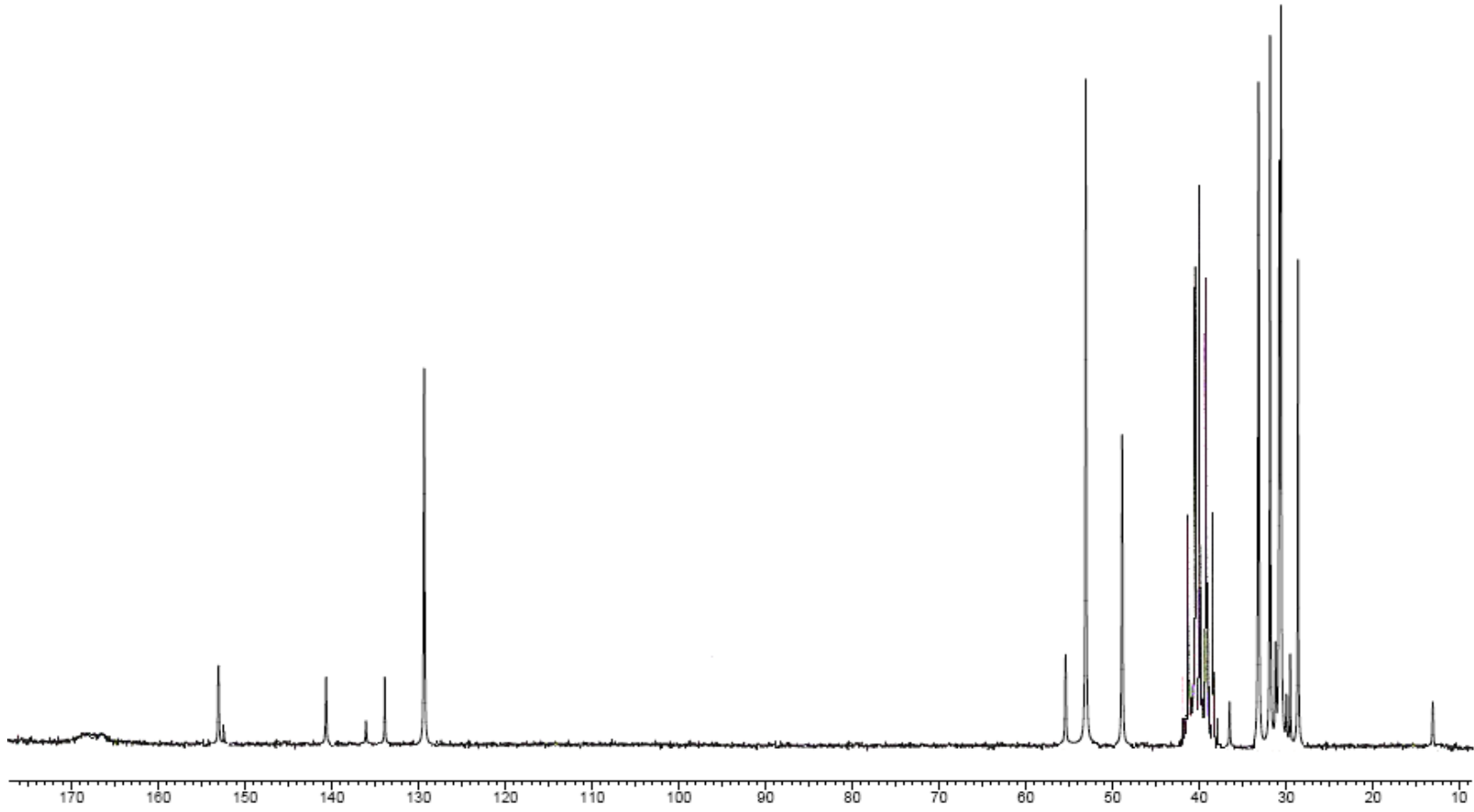
Ek Şekil 8. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu



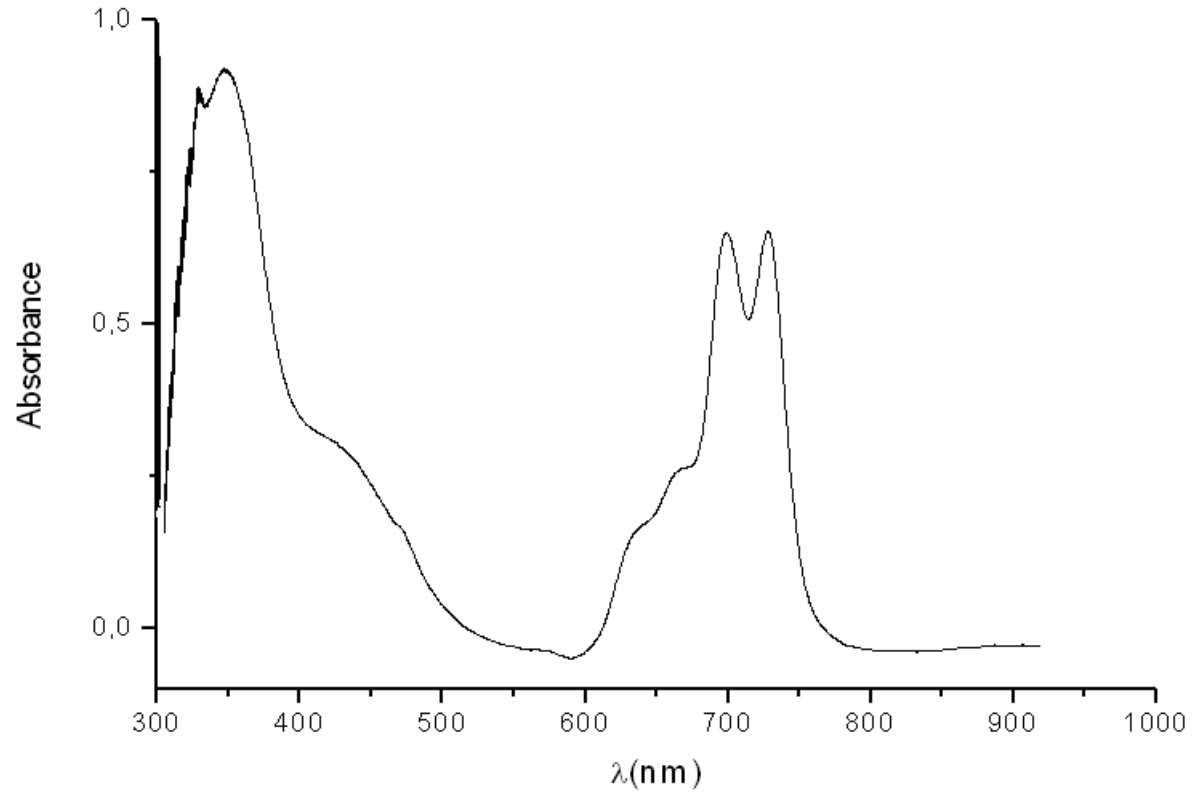
Ek Şekil 9. (5) Bileşiminin IR spektrumu



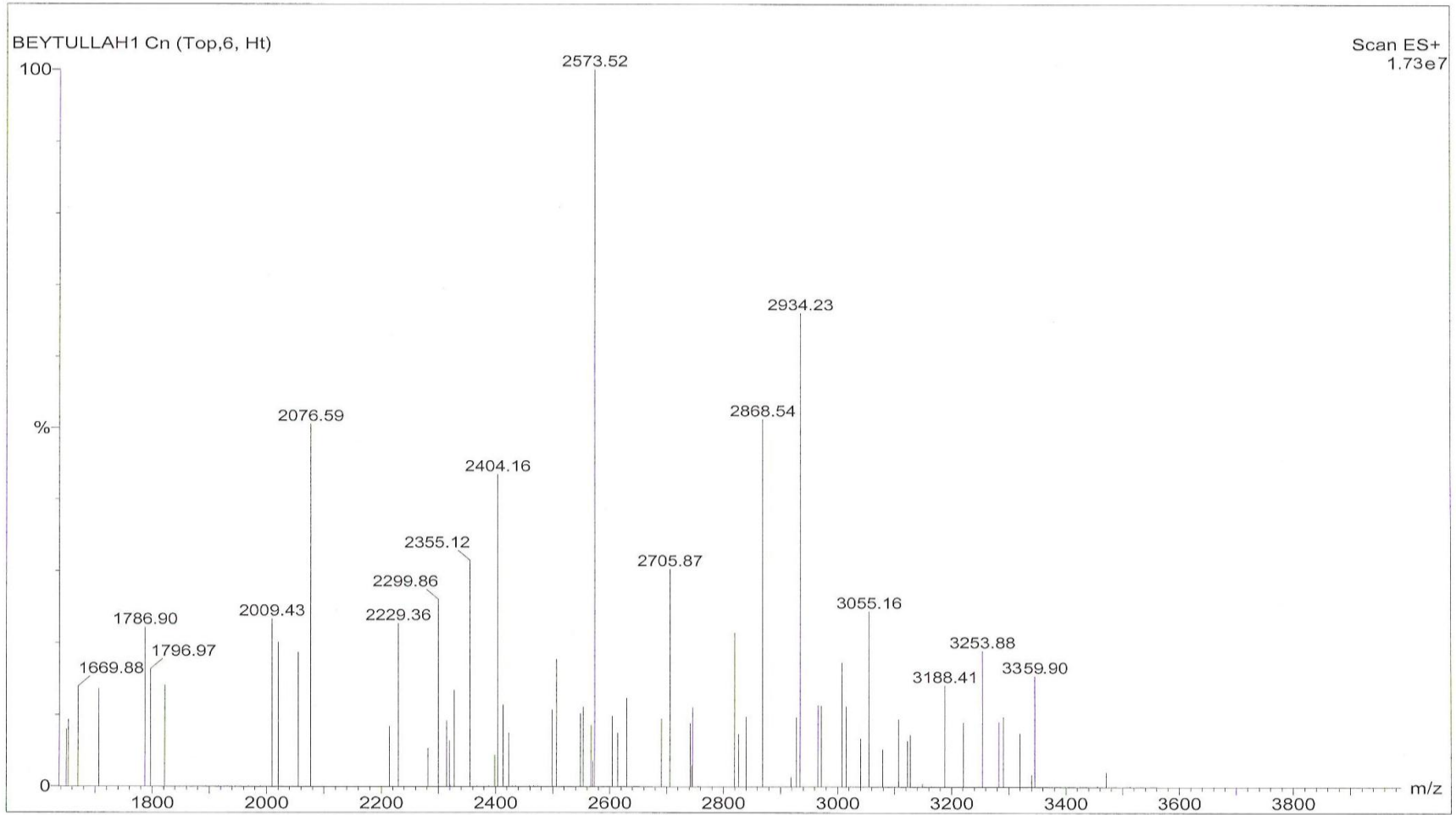
Ek Şekil 10. (5) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Ek Şekil 11. (5) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



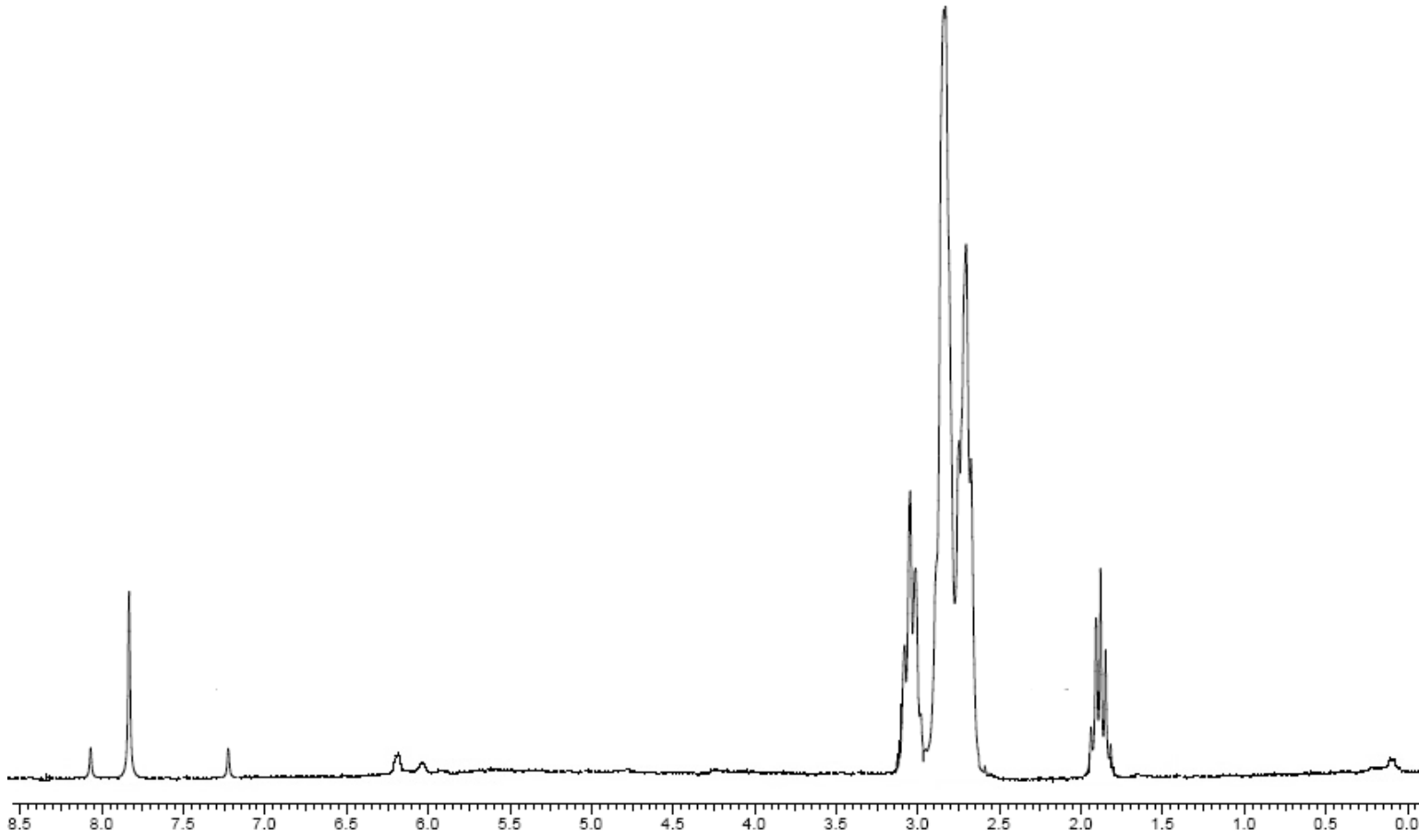
Ek Şekil 12. (5) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



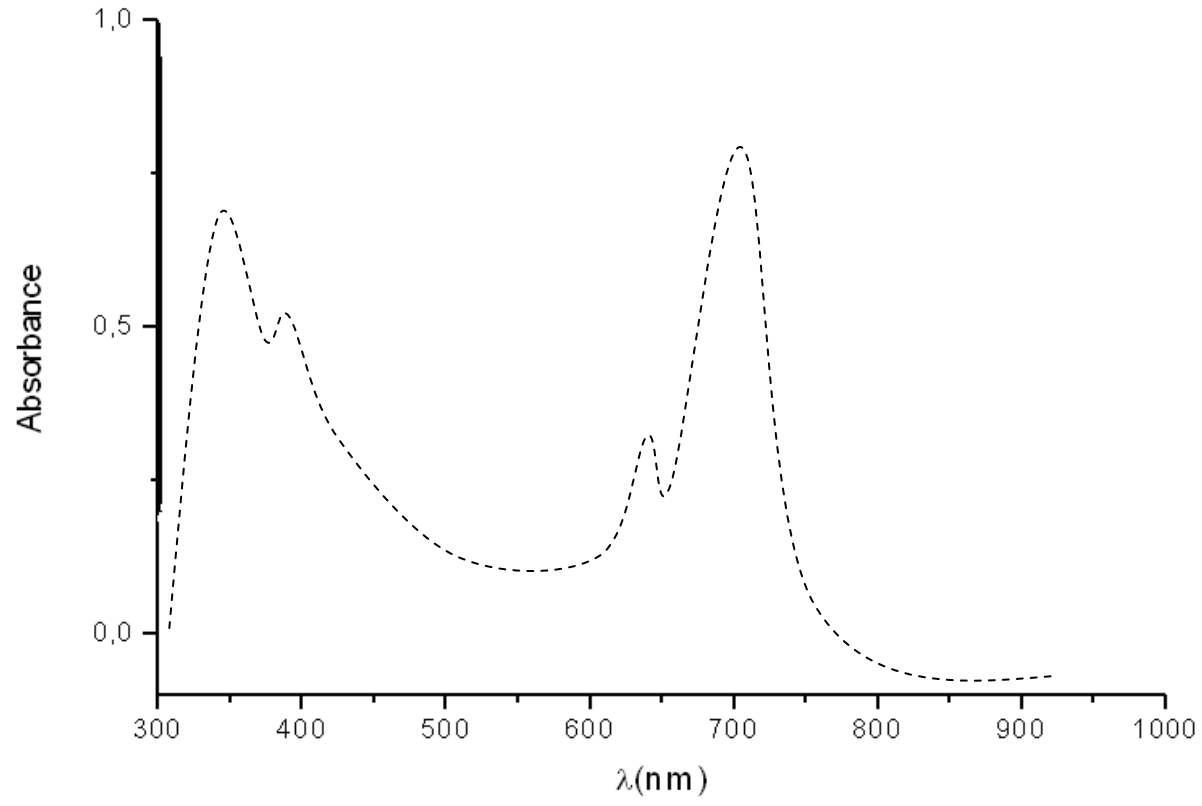
Ek Şekil 13. (5) Bileşinin kütle spektrumu



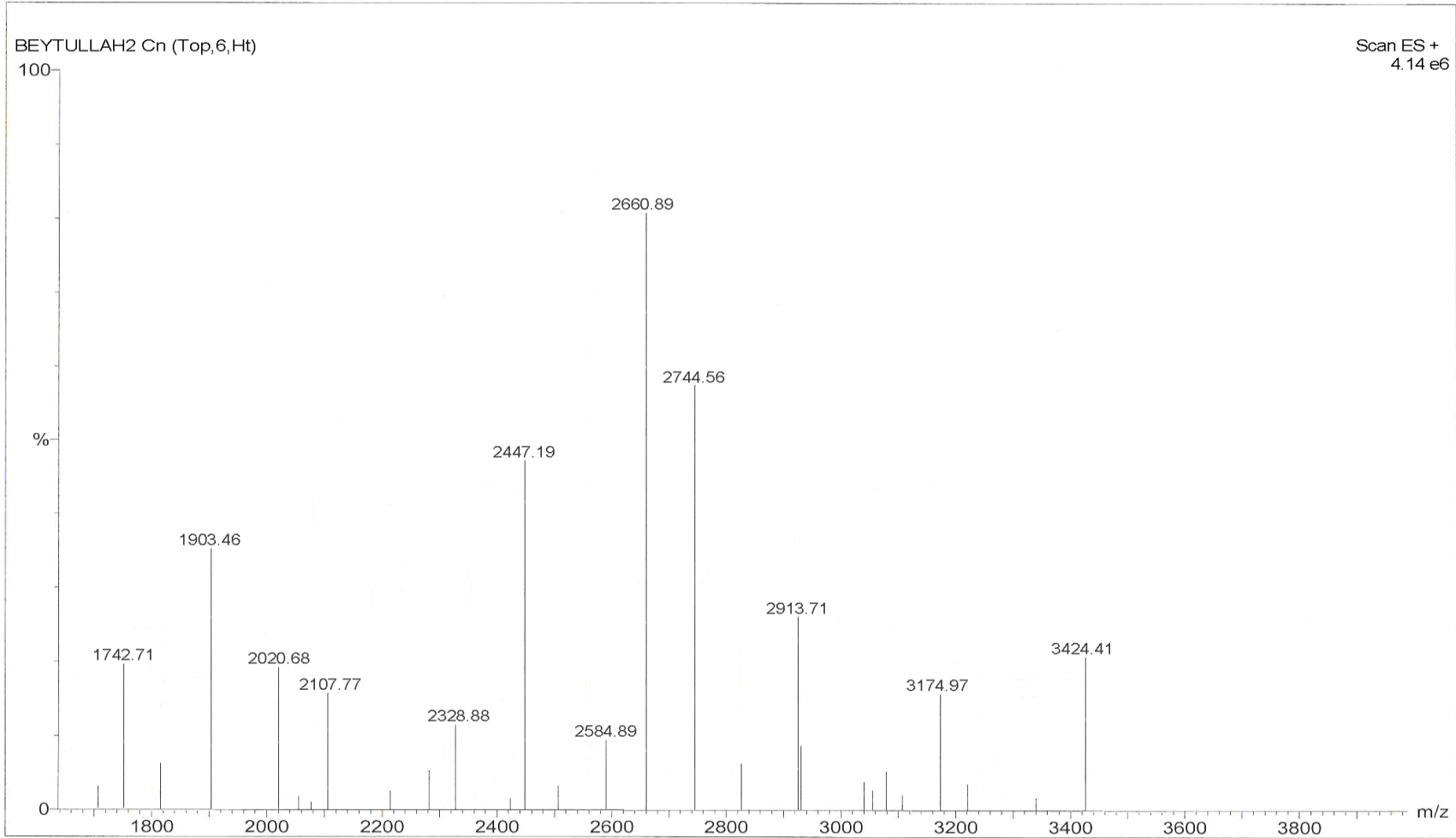
Ek Şekil 14. (6) Bileşiğinin IR spektrumu



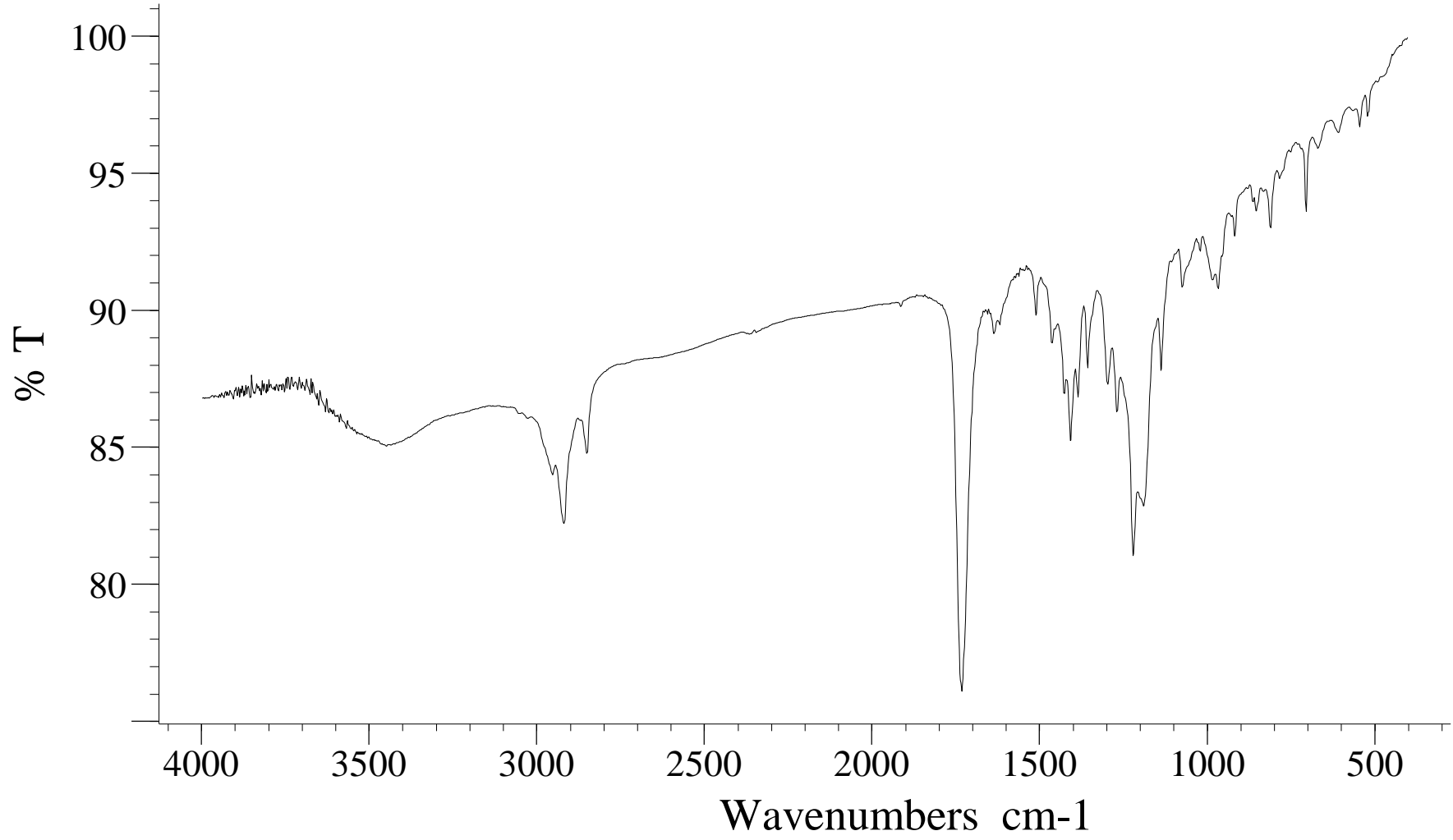
Ek Şekil 15. (6) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



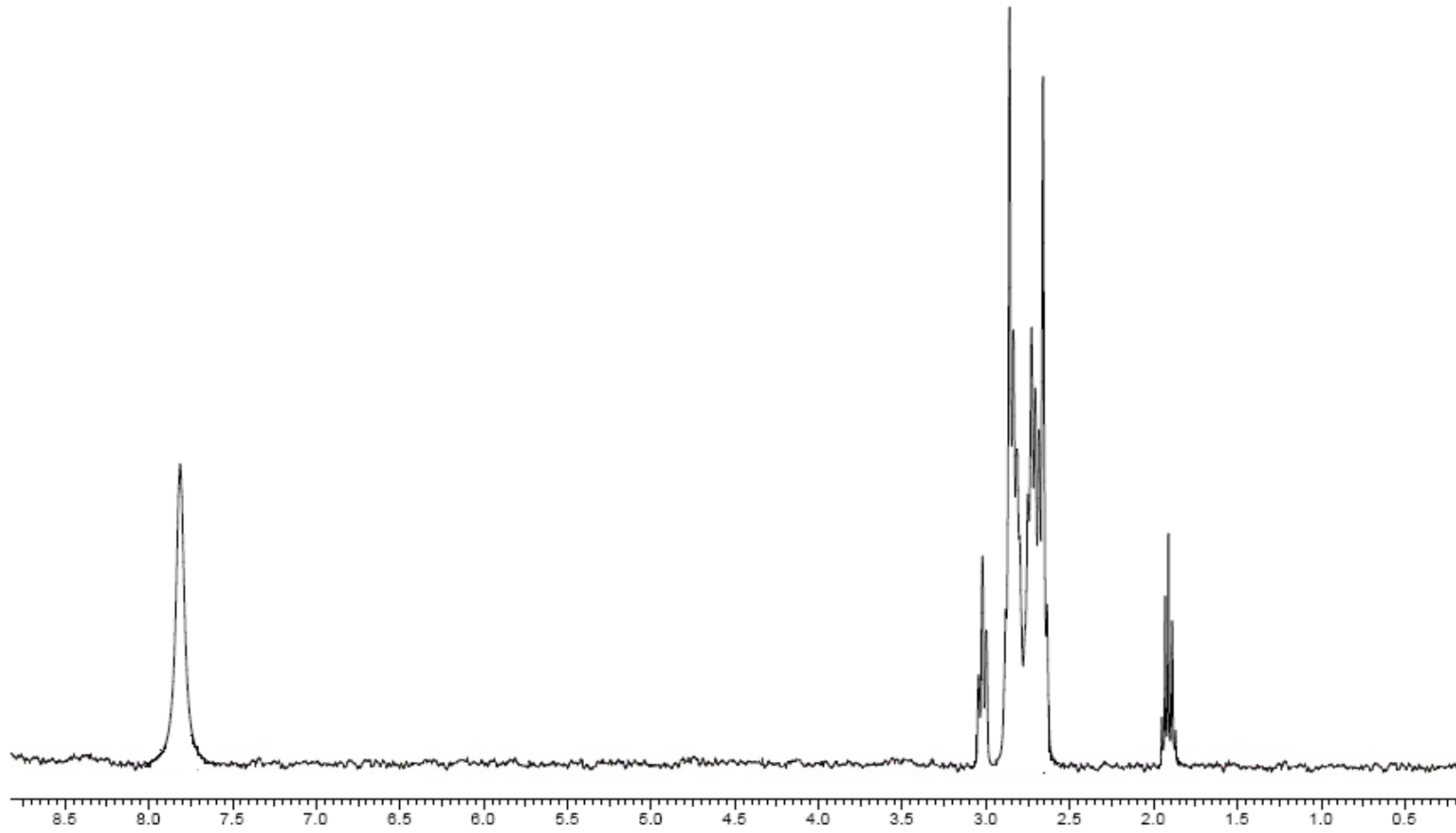
Ek Şekil 16. (6) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



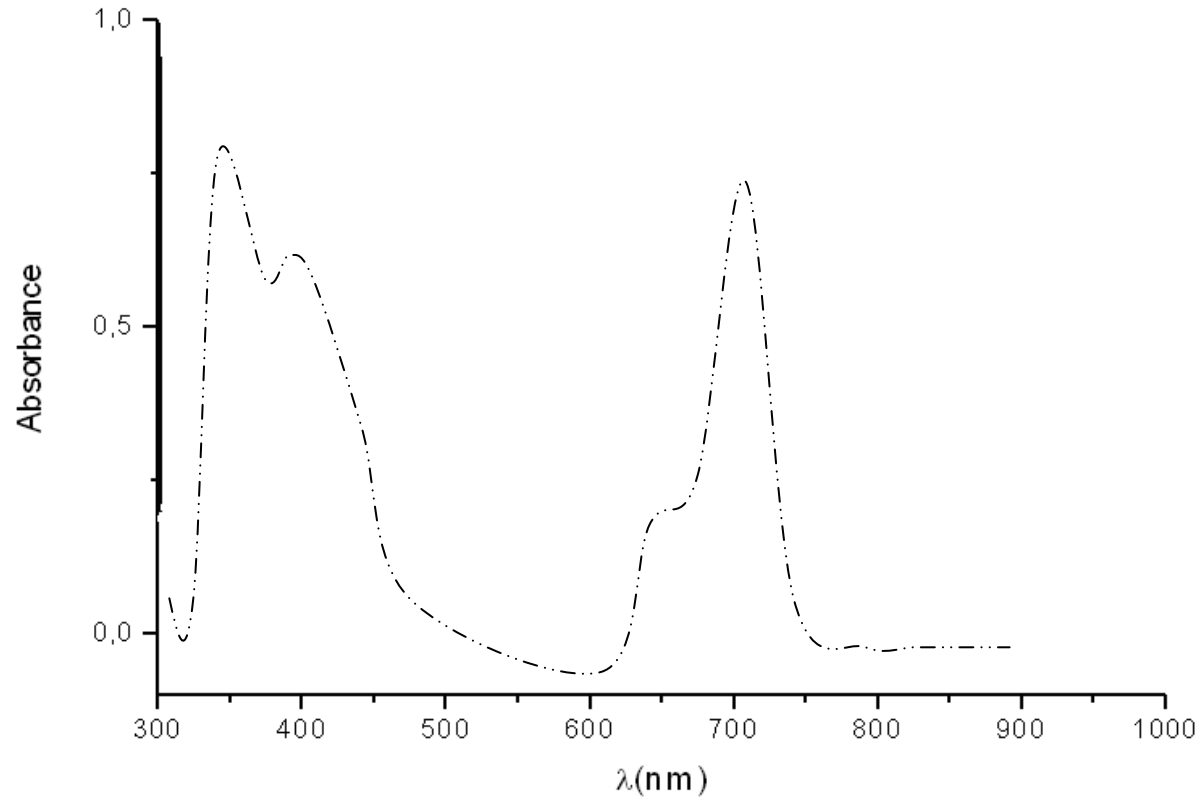
Ek Şekil 17. (6) Bileşiminin kütle spektrumu



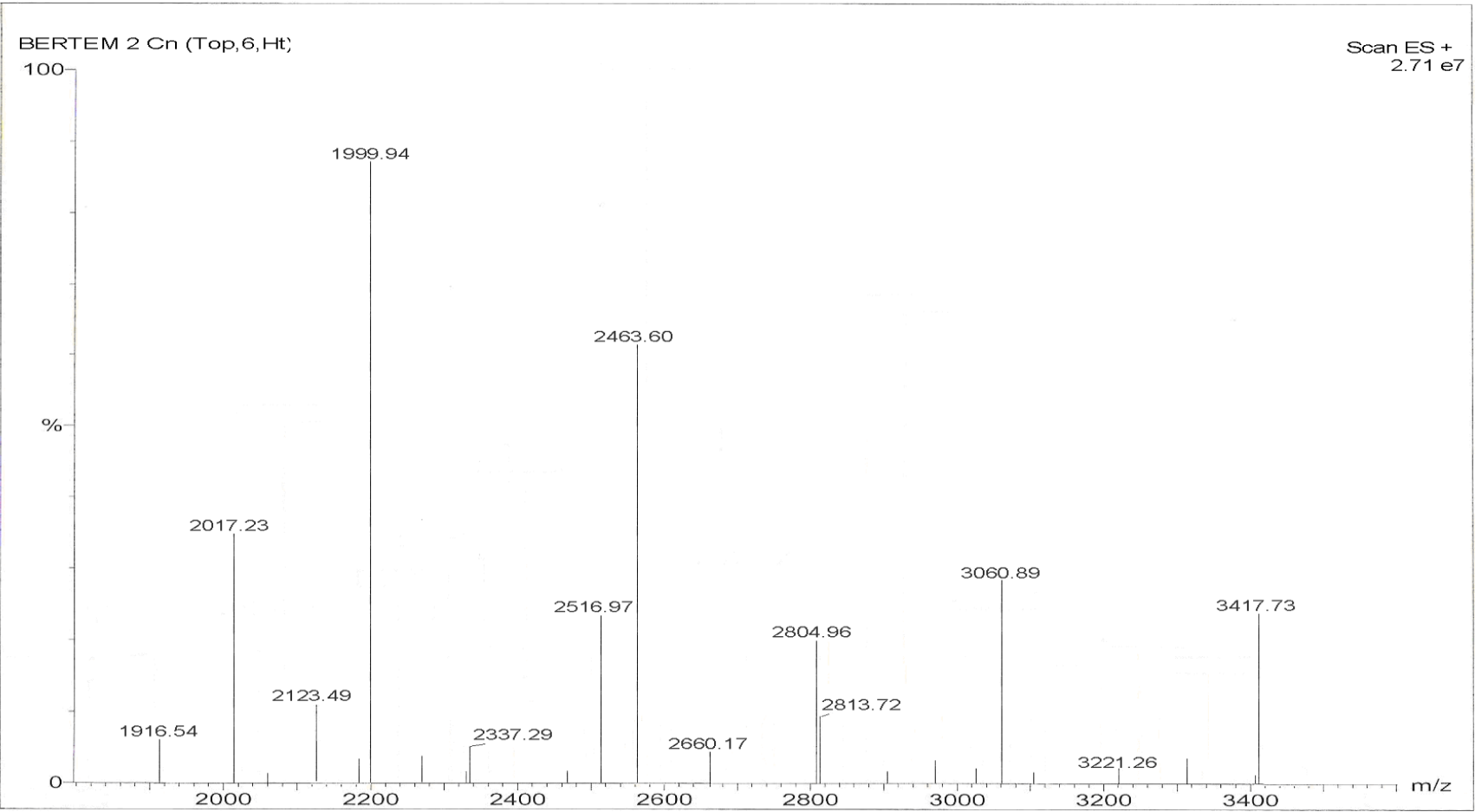
Ek Şekil 18. (7) Bileşiğinin IR spektrumu



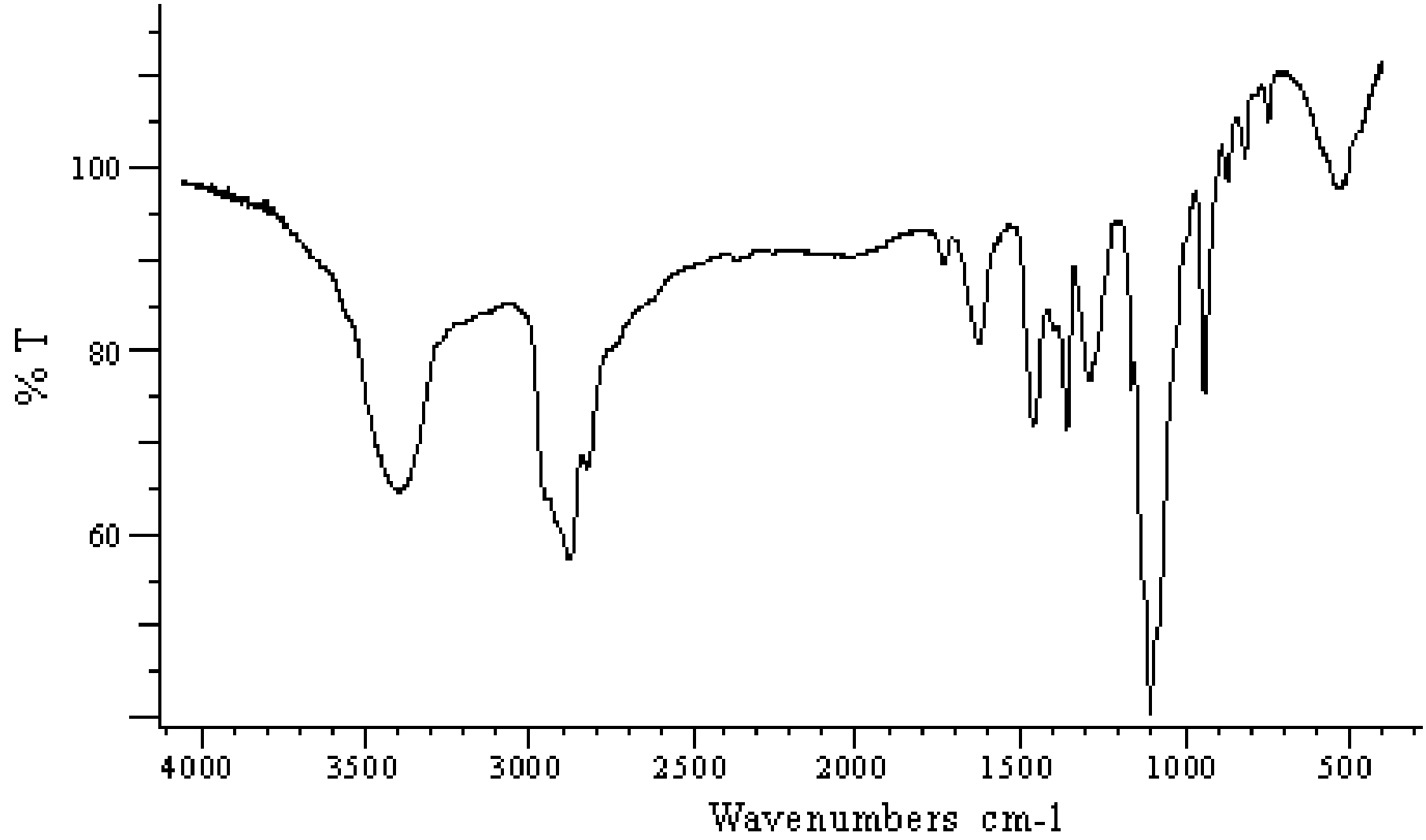
Ek Şekil 19. (7) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



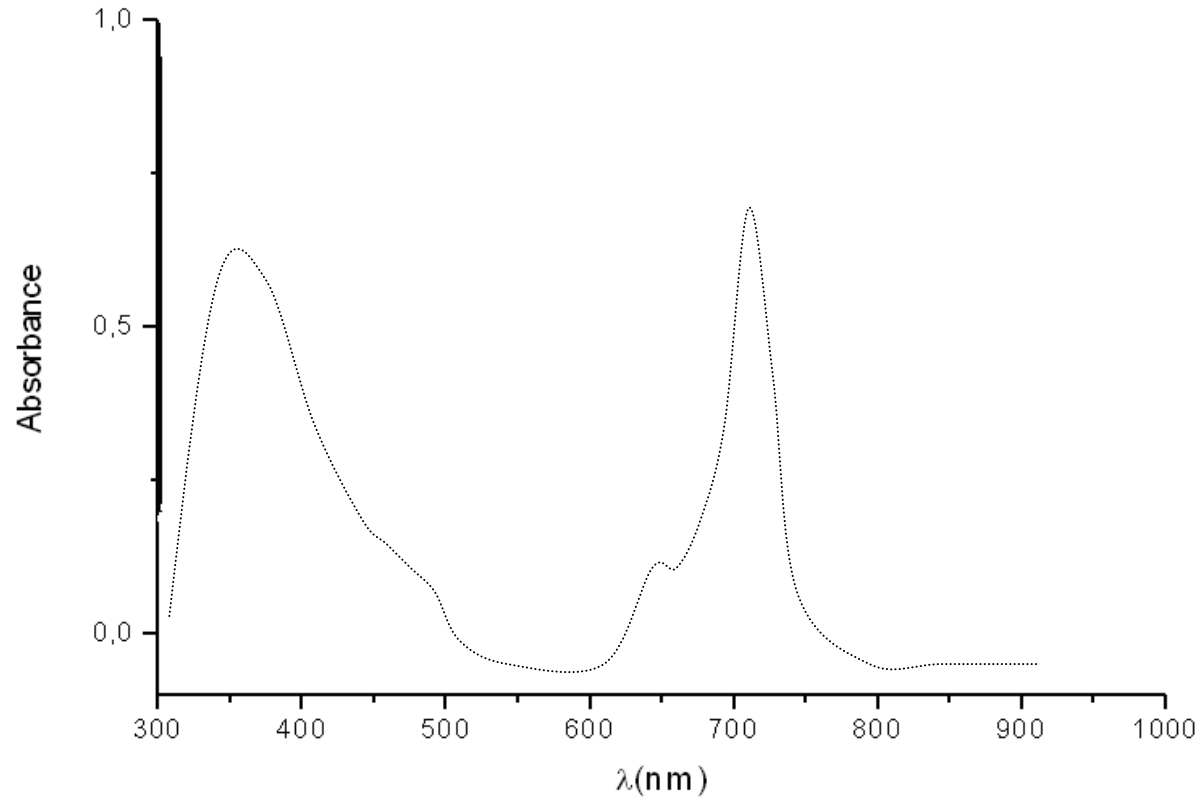
Ek Şekil 20. (7) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



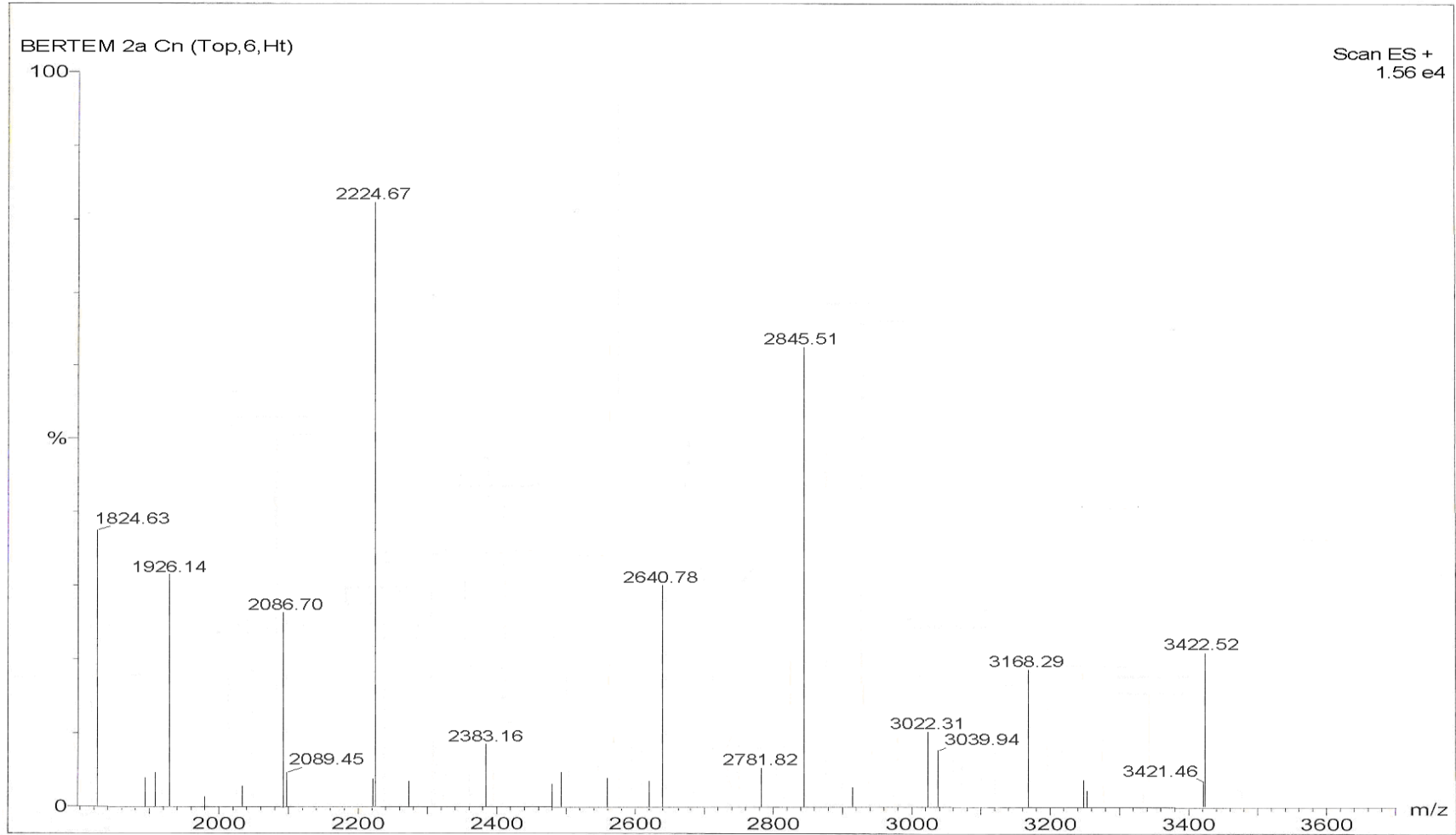
Ek Şekil 21. (7) Bileşiminin kütle spektrumu



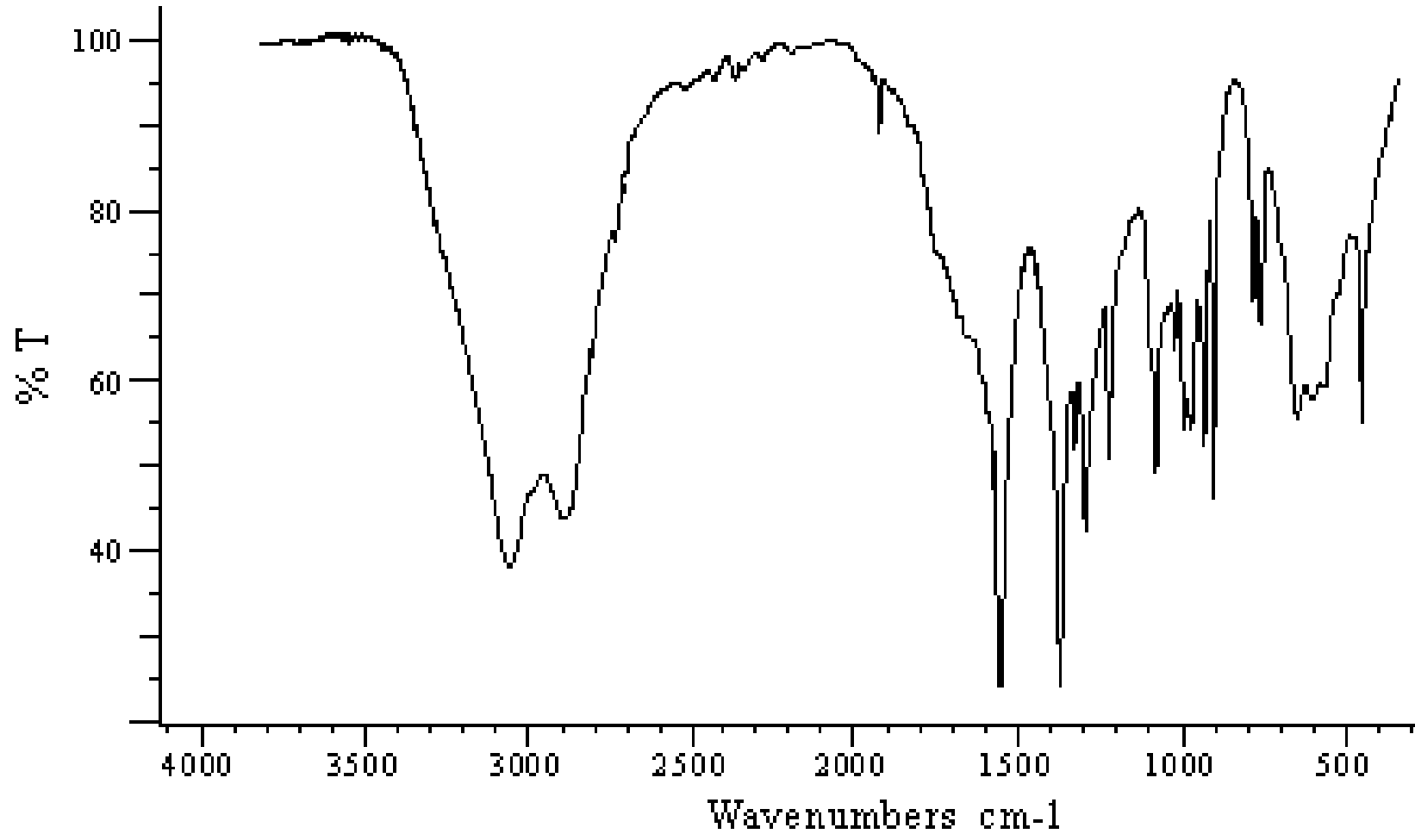
Ek Şekil 22. (8) Bileşiğinin IR spektrumu



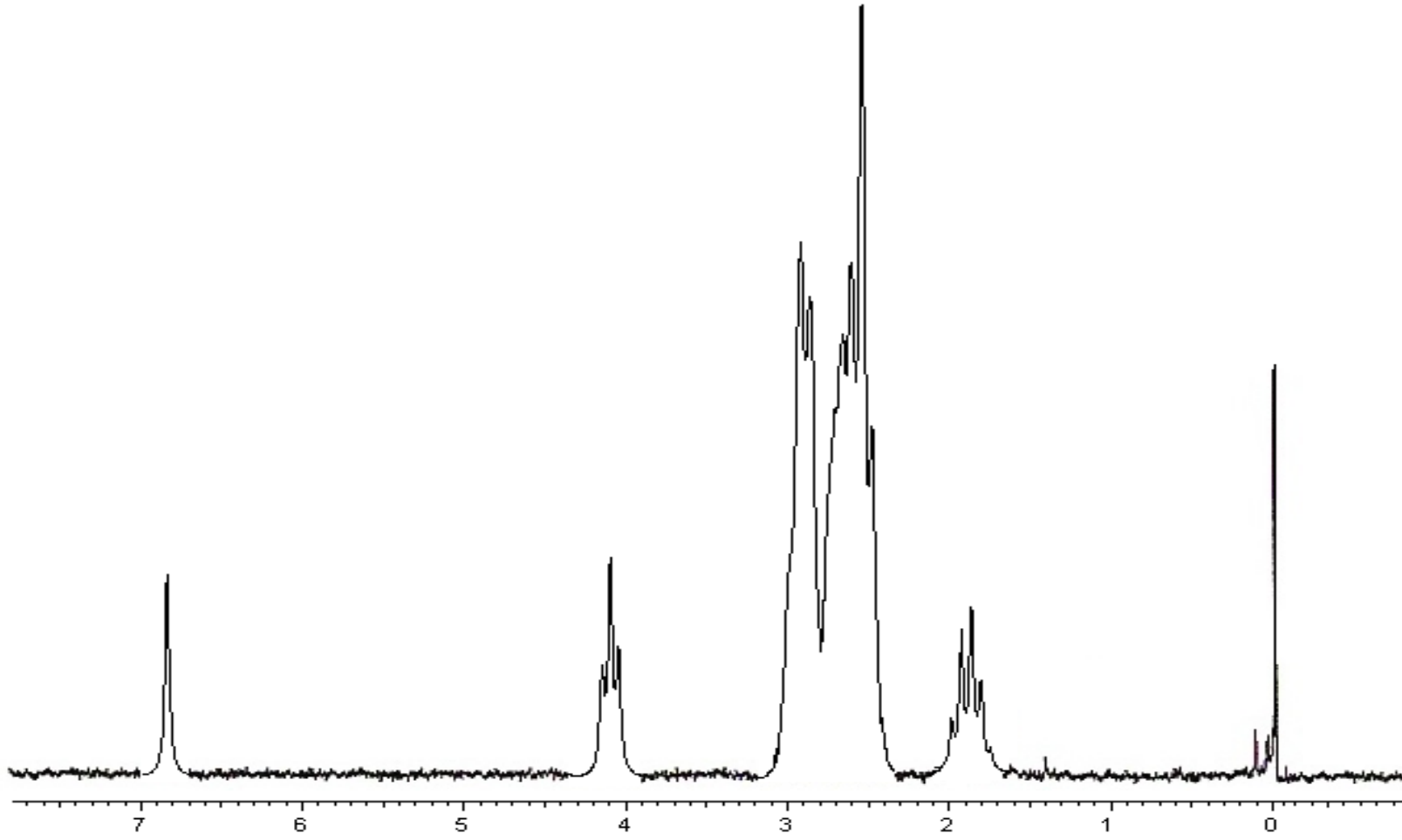
Ek Şekil 23. (8) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



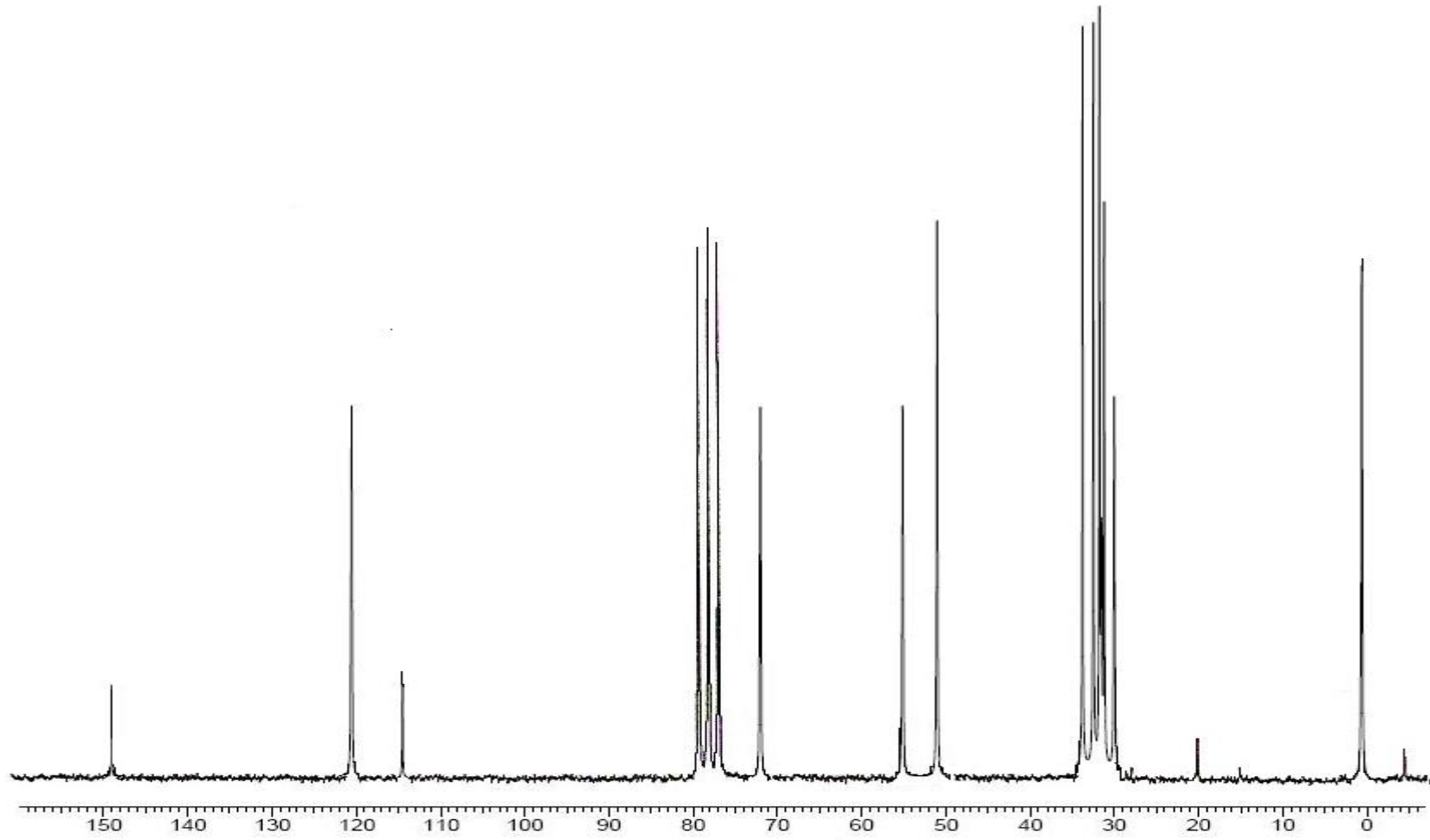
Ek Şekil 24. (8) Bileşğinin kütle spektrumu



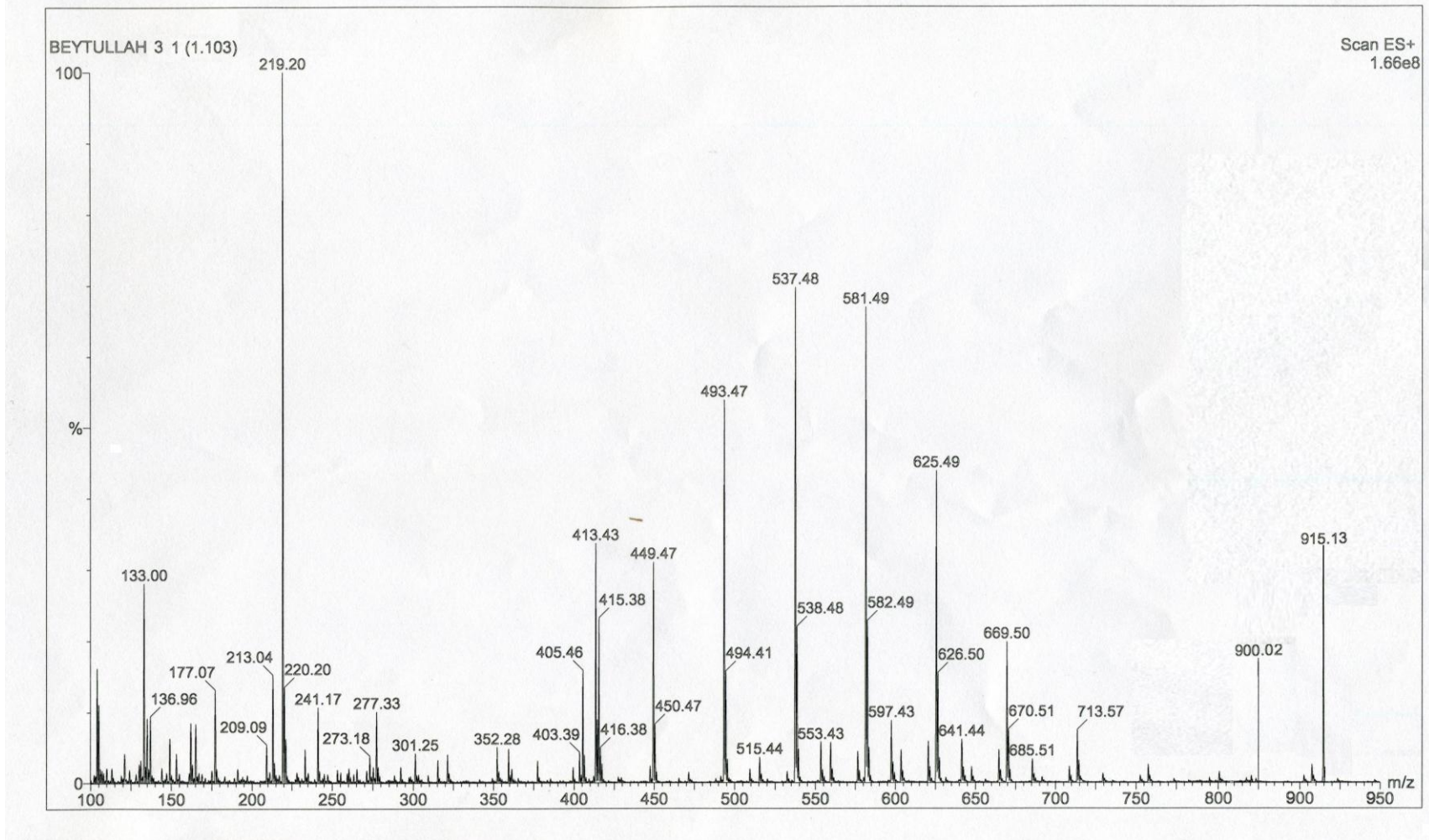
Ek Şekil 25. (10) Bileşiğinin IR spektrumu



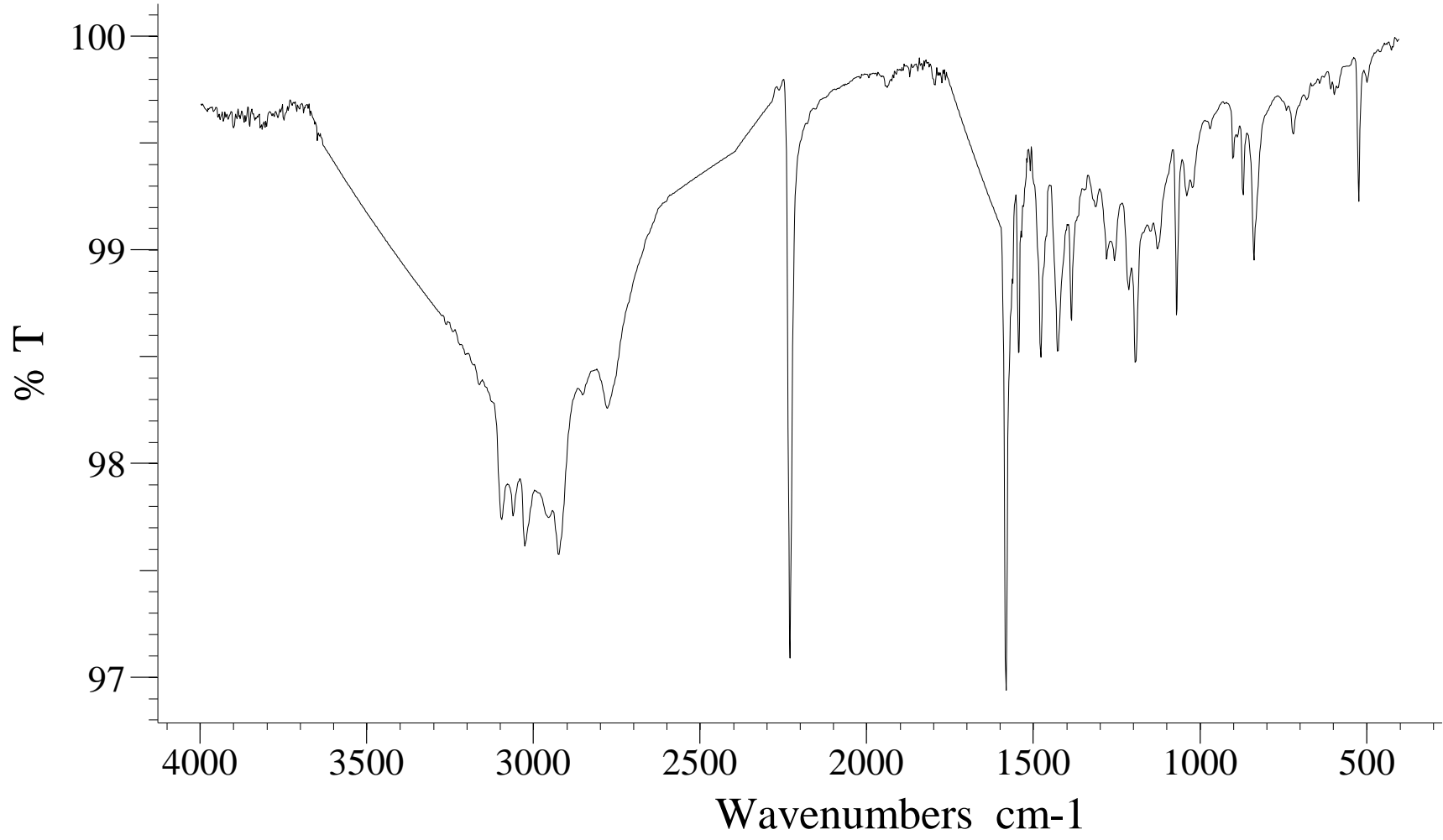
Ek Şekil 26. (10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



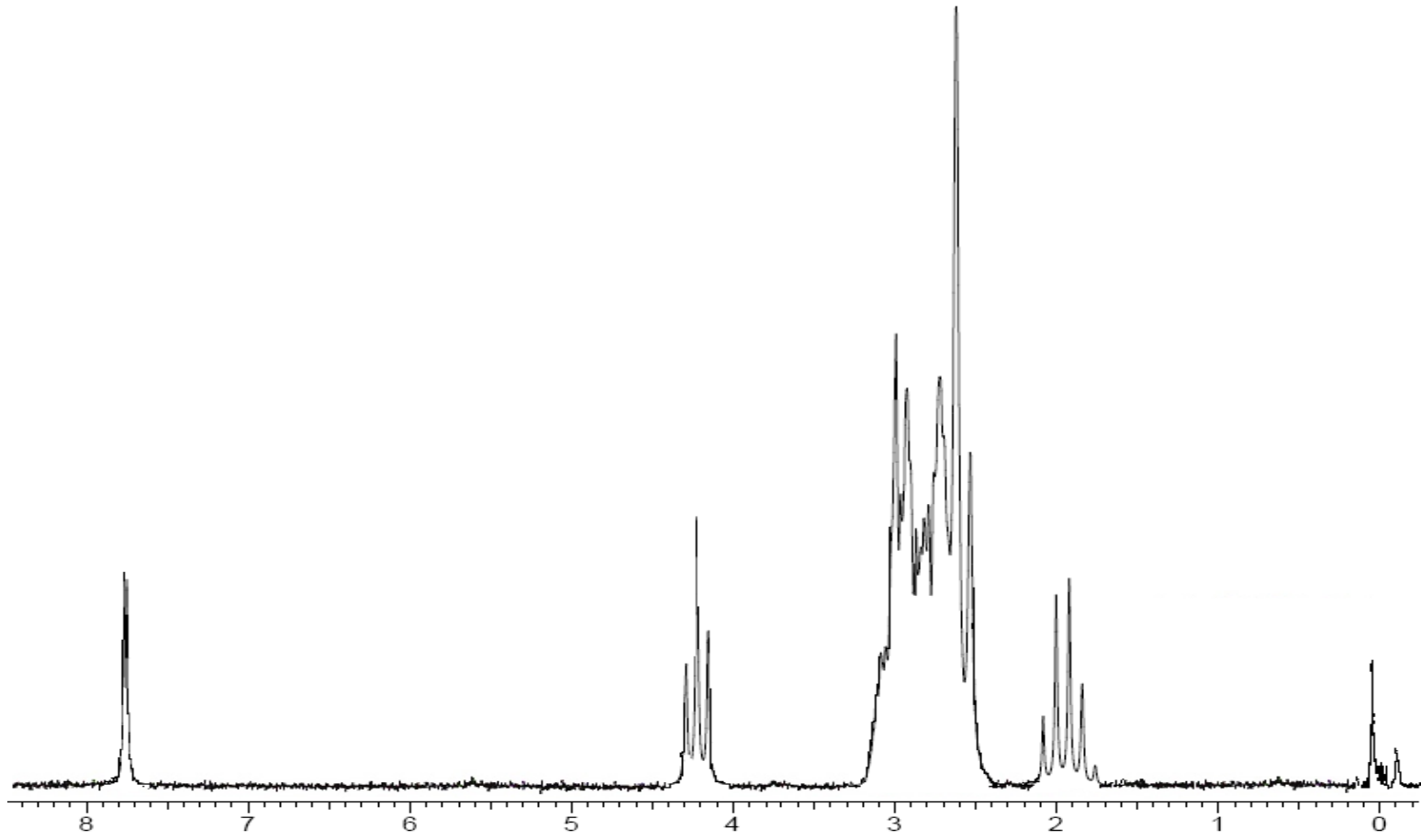
Ek Şekil 27. (10) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



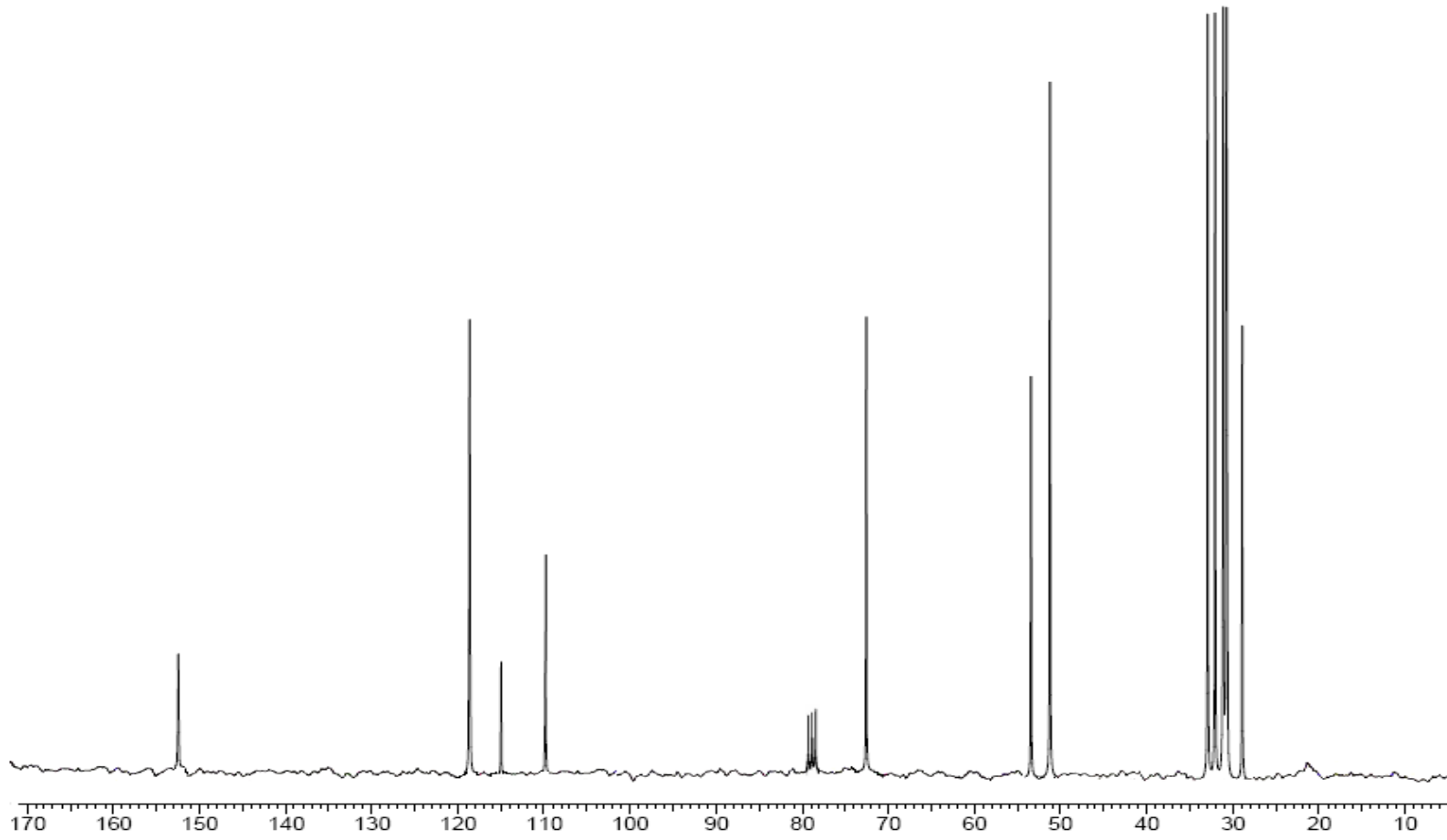
Ek Şekil 28. (10) Bileşiğinin kütle spektrumu



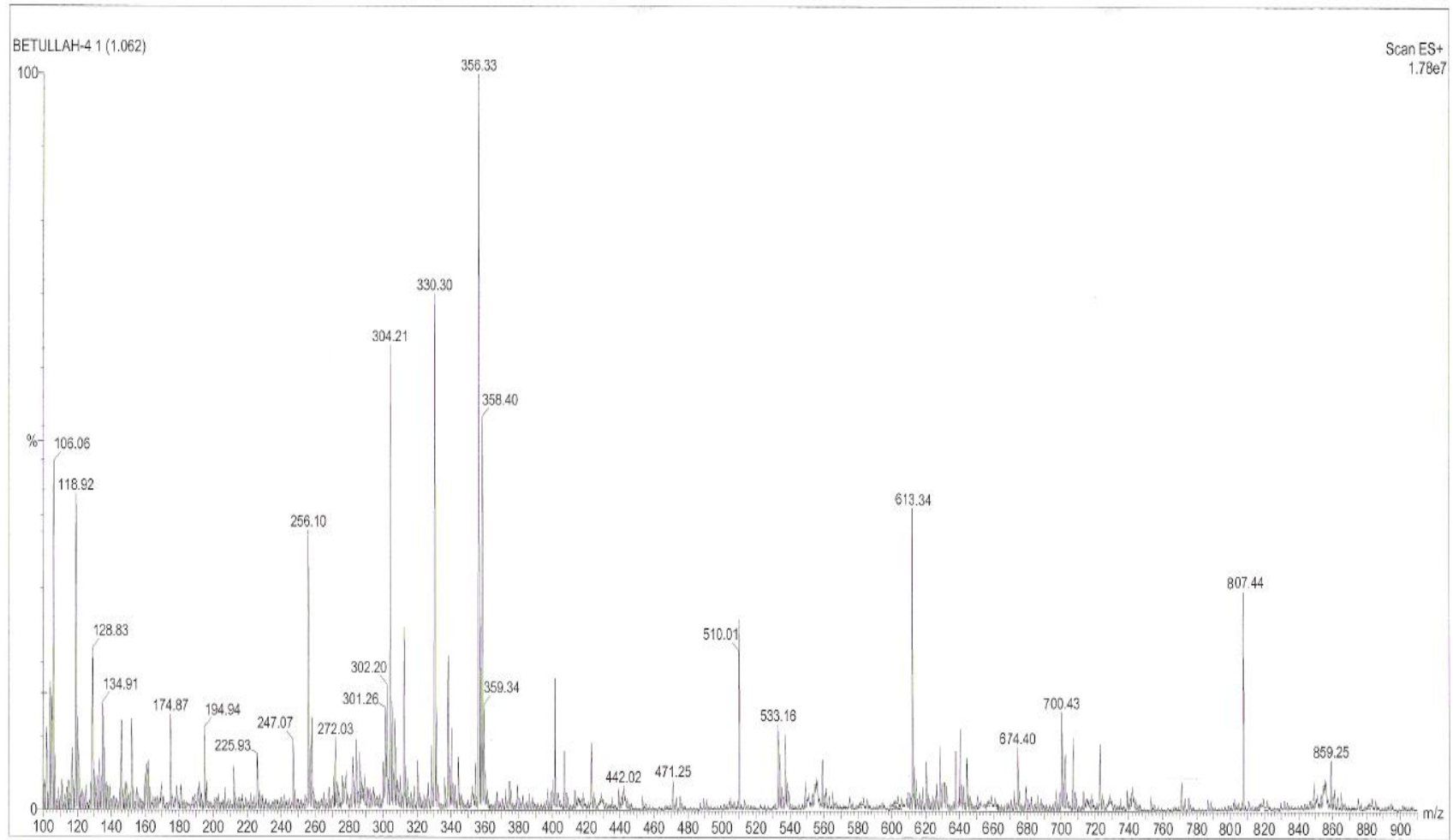
Ek Şekil 29. (11) Bileşiğinin IR spektrumu



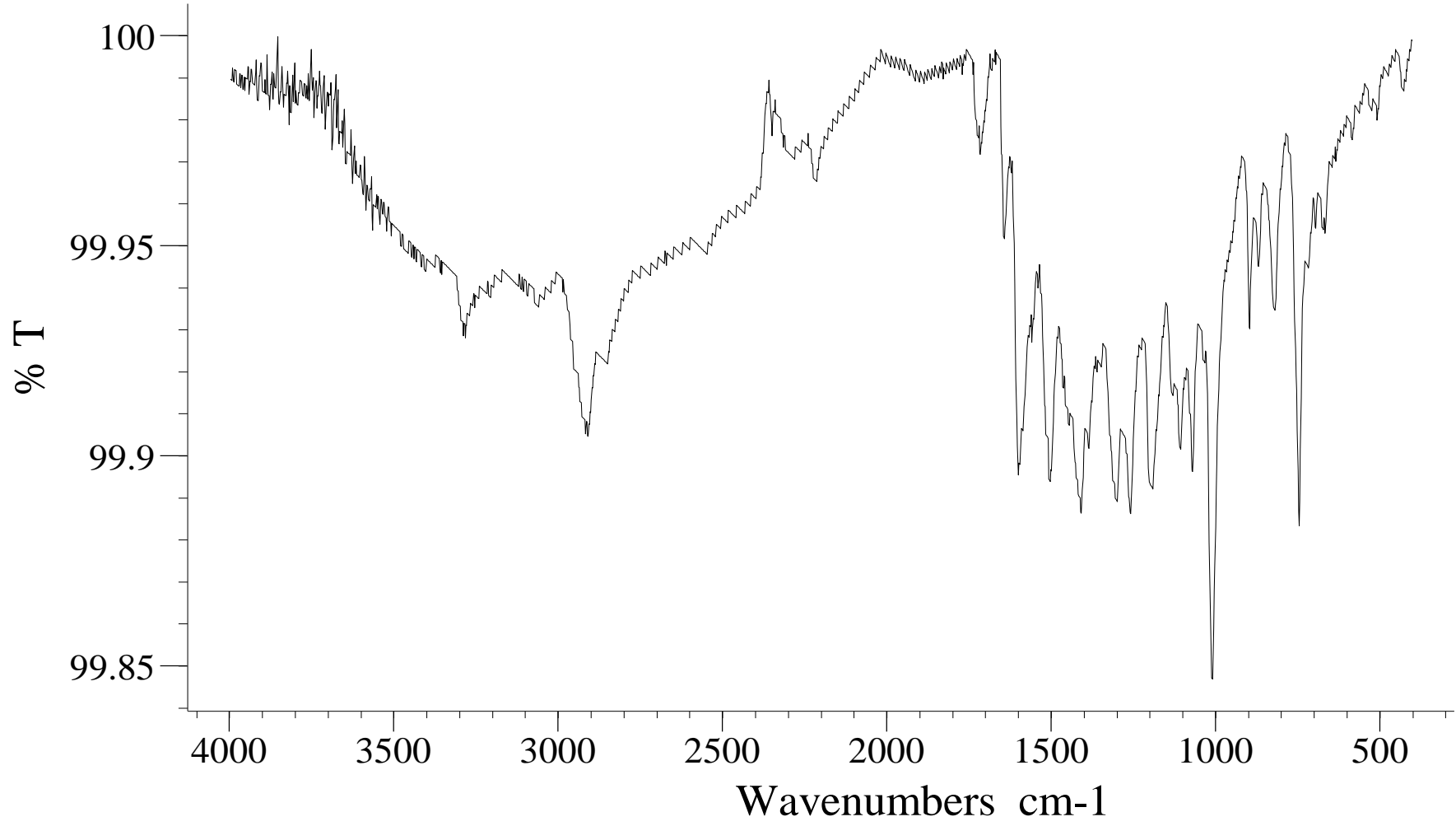
Ek Şekil 30. (11) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



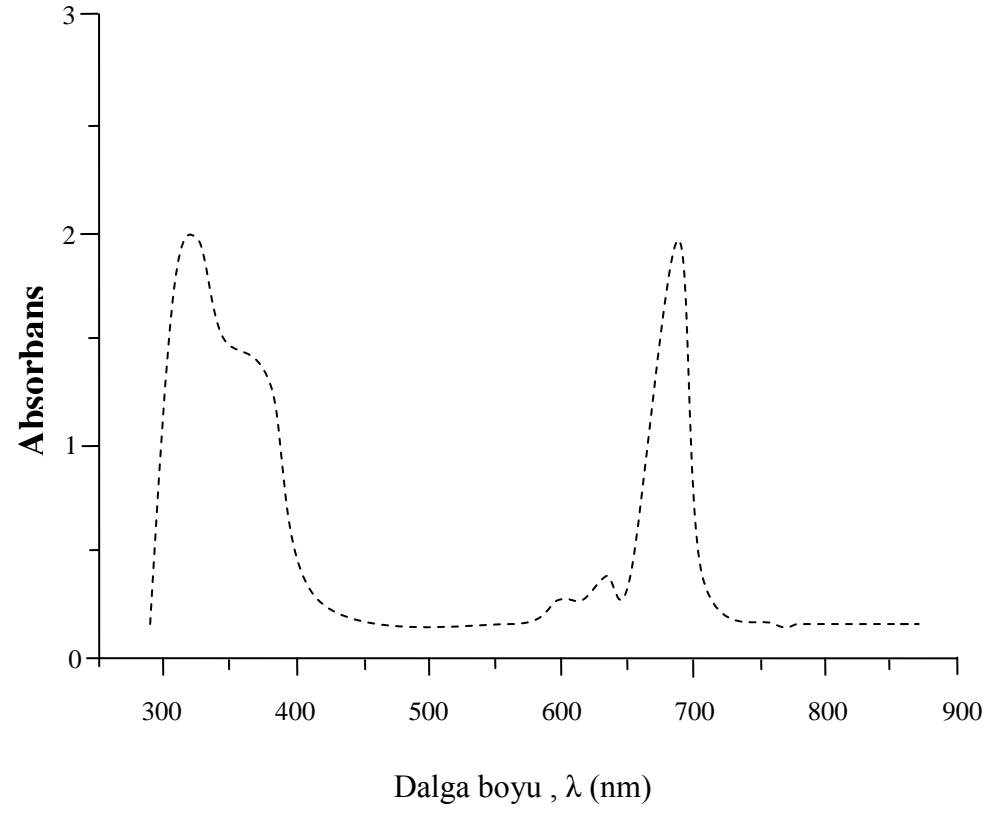
Ek Şekil 31. (11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



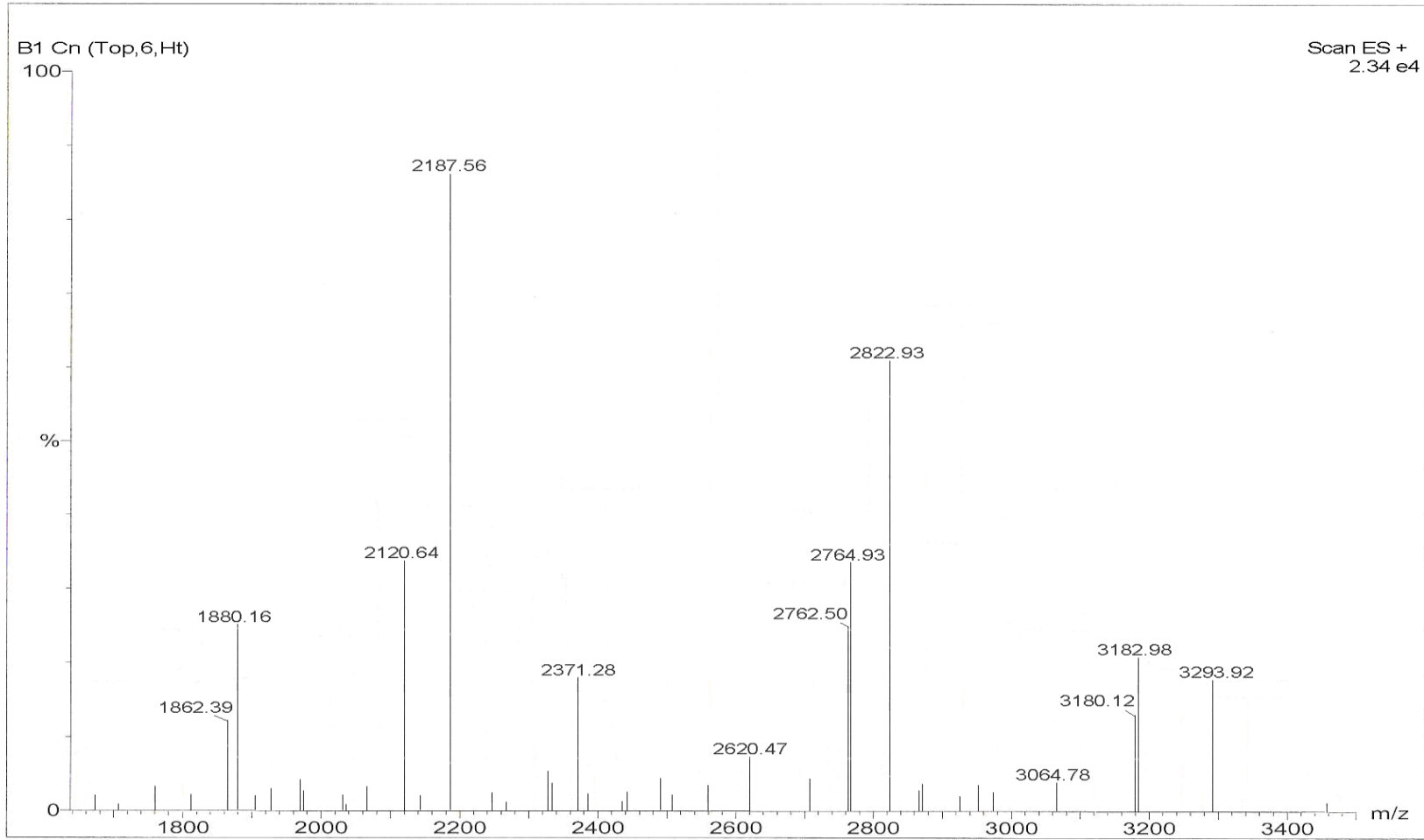
Ek Şekil 32. (11) Bileşiminin kütle spektrumu



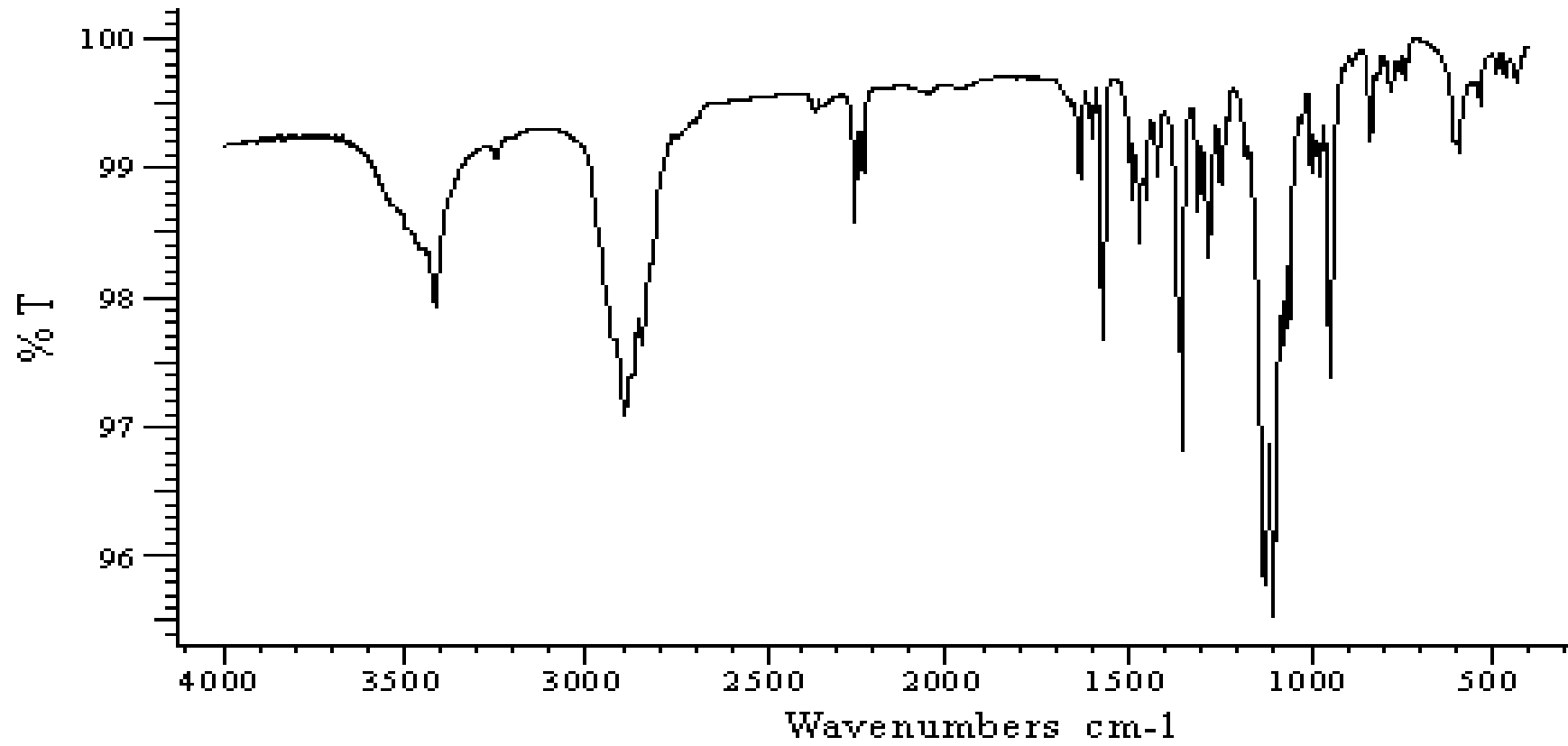
Ek Şekil 33. (12) Bileşğinin IR spektrumu



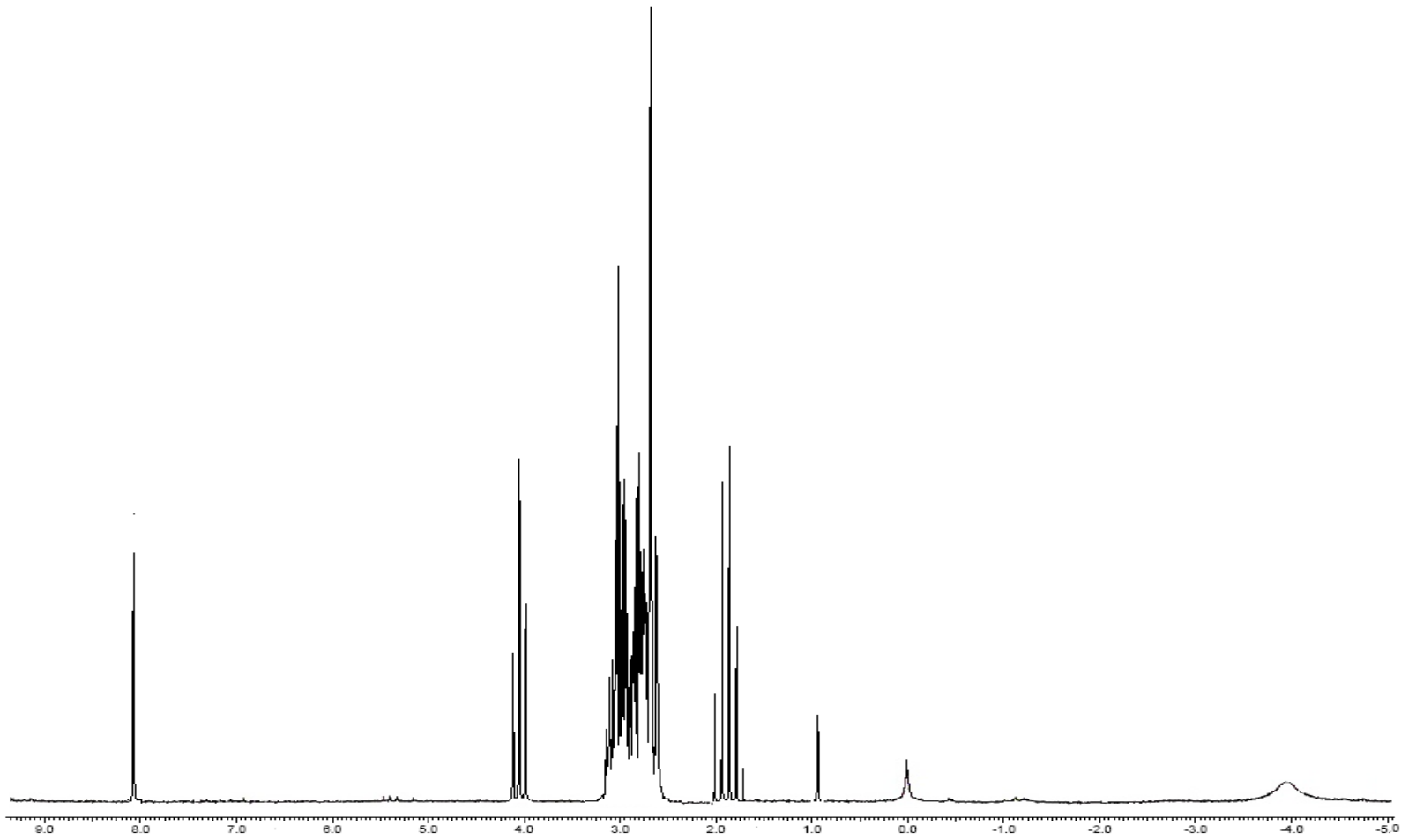
Ek Şekil 34. (12) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



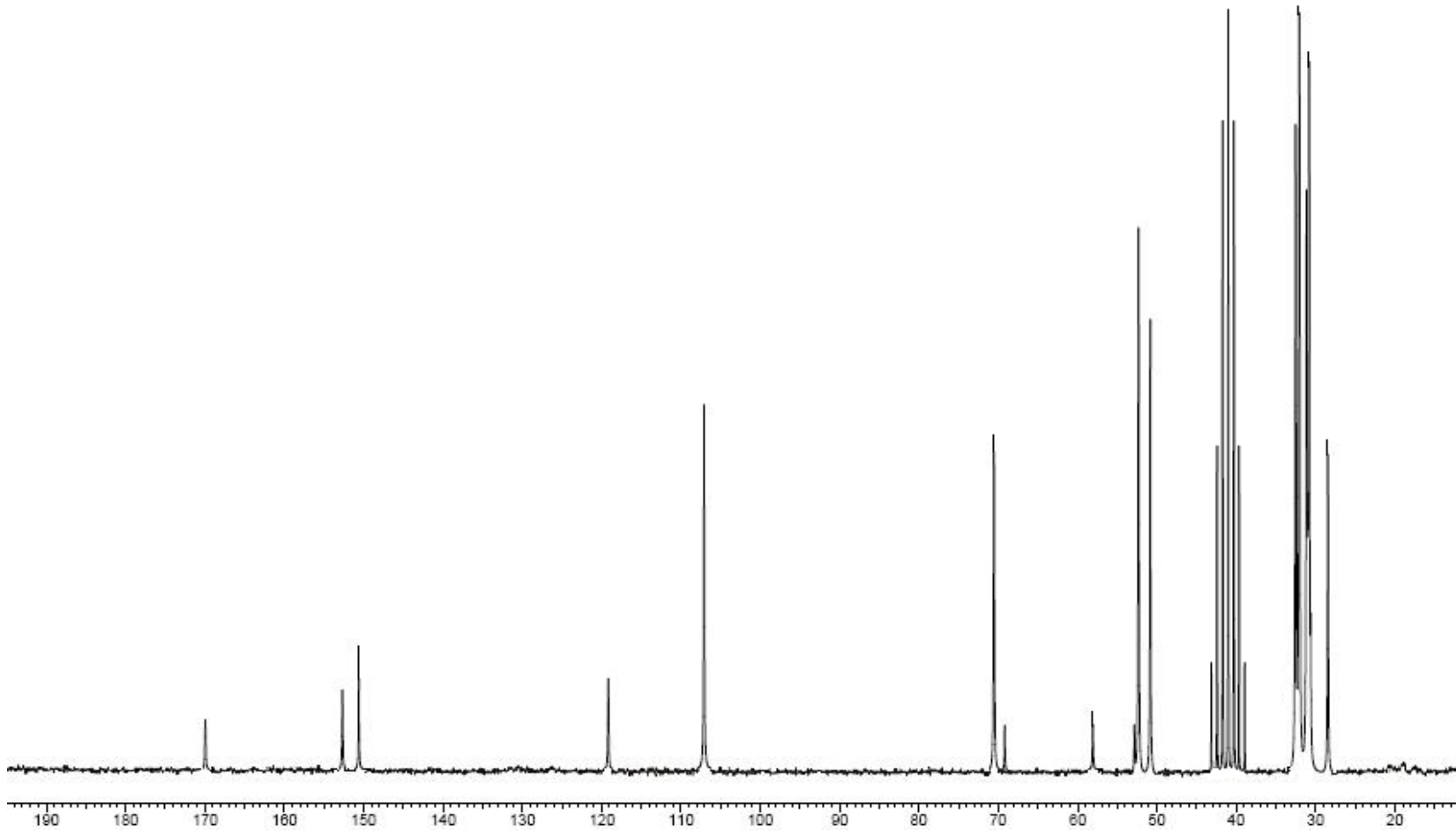
Ek Şekil 35. (12) Bileşiminin kütle spektrumu



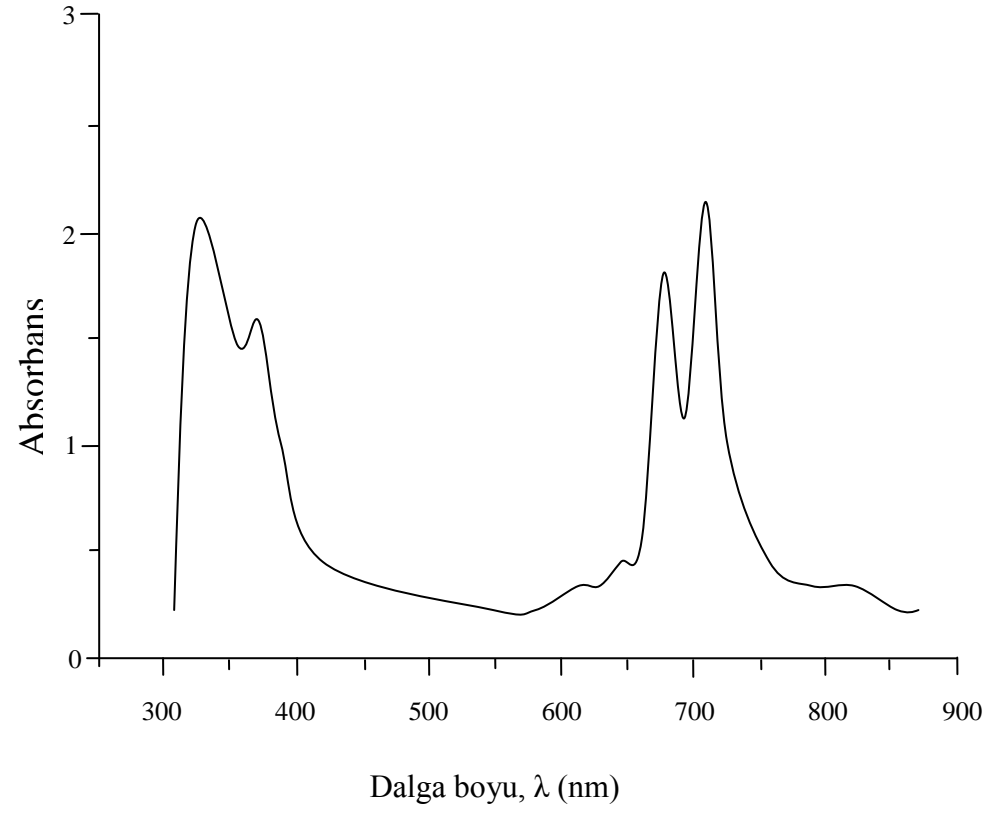
Ek Şekil 36. (13) Bileşiğinin IR spektrumu



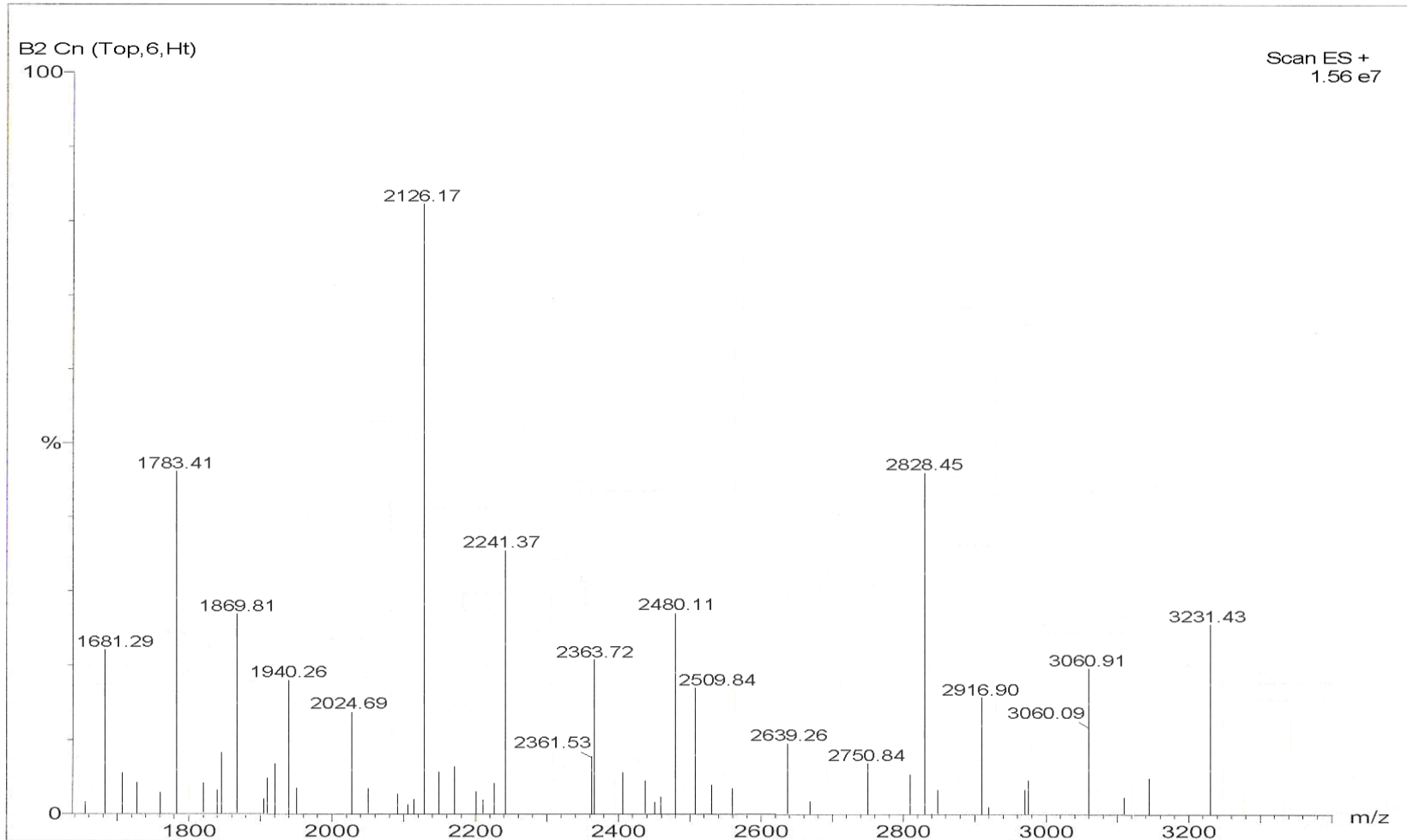
Ek Şekil 37. (13) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



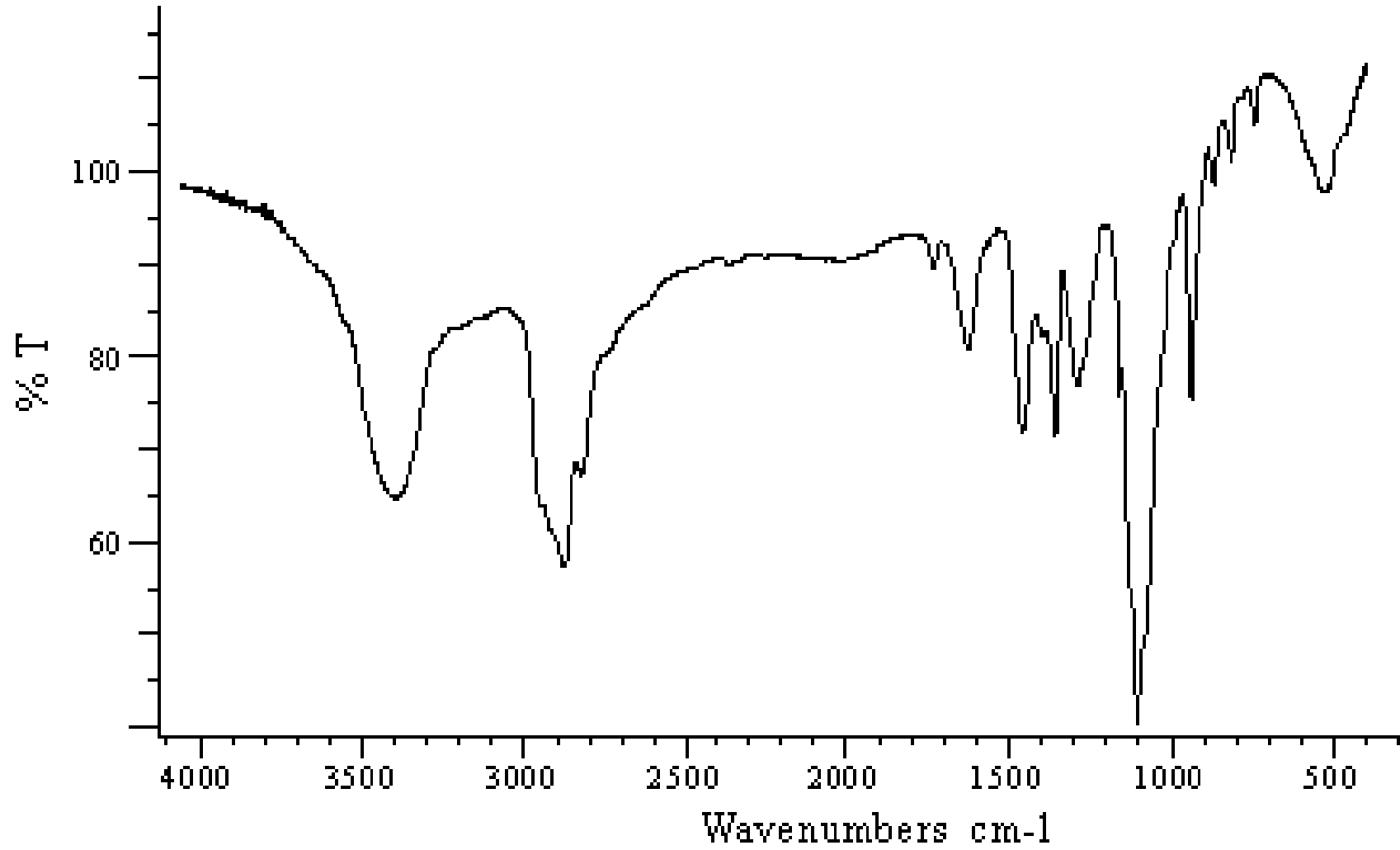
Ek Şekil 38. (13) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



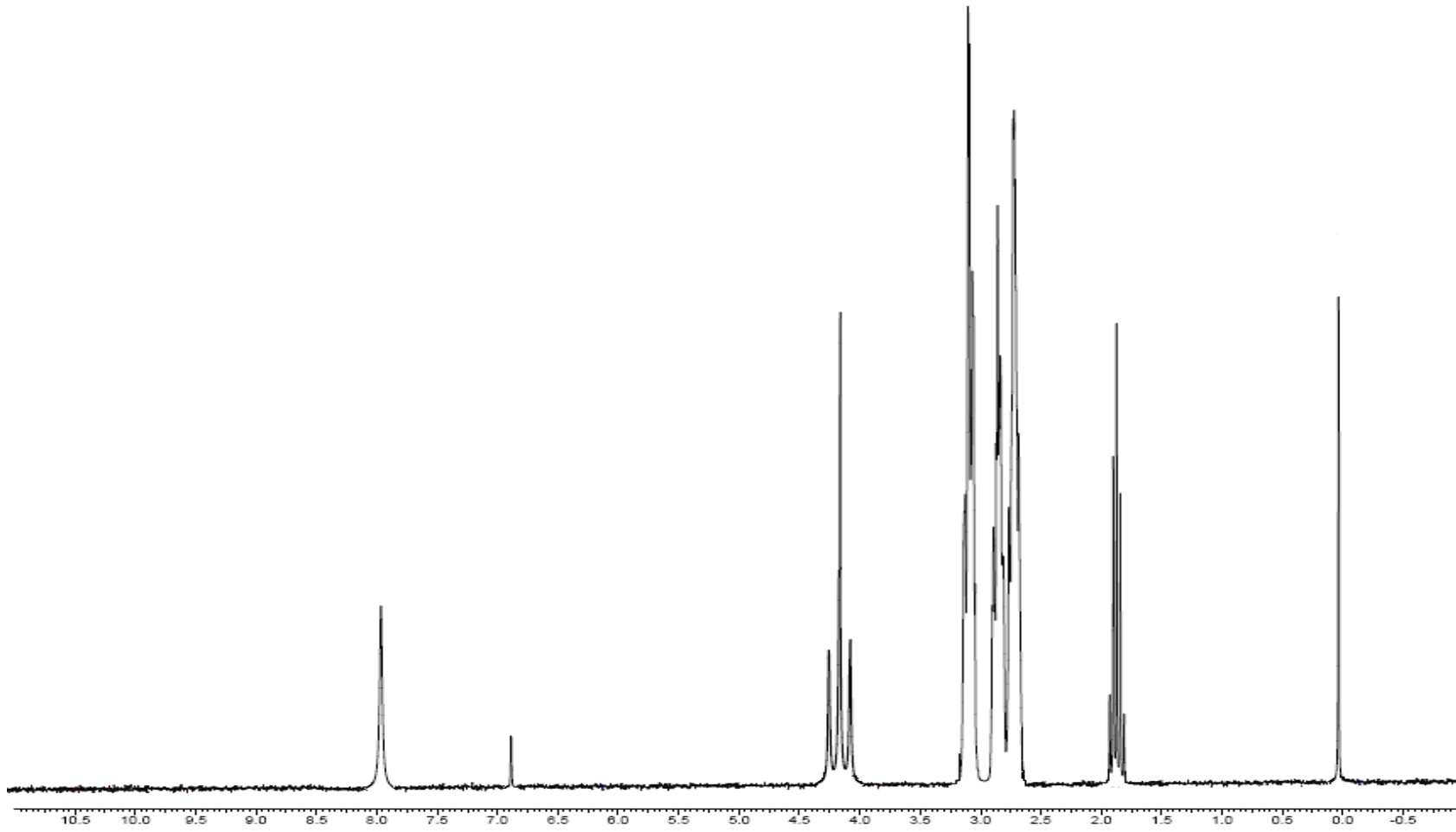
Ek Şekil 39. (13) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



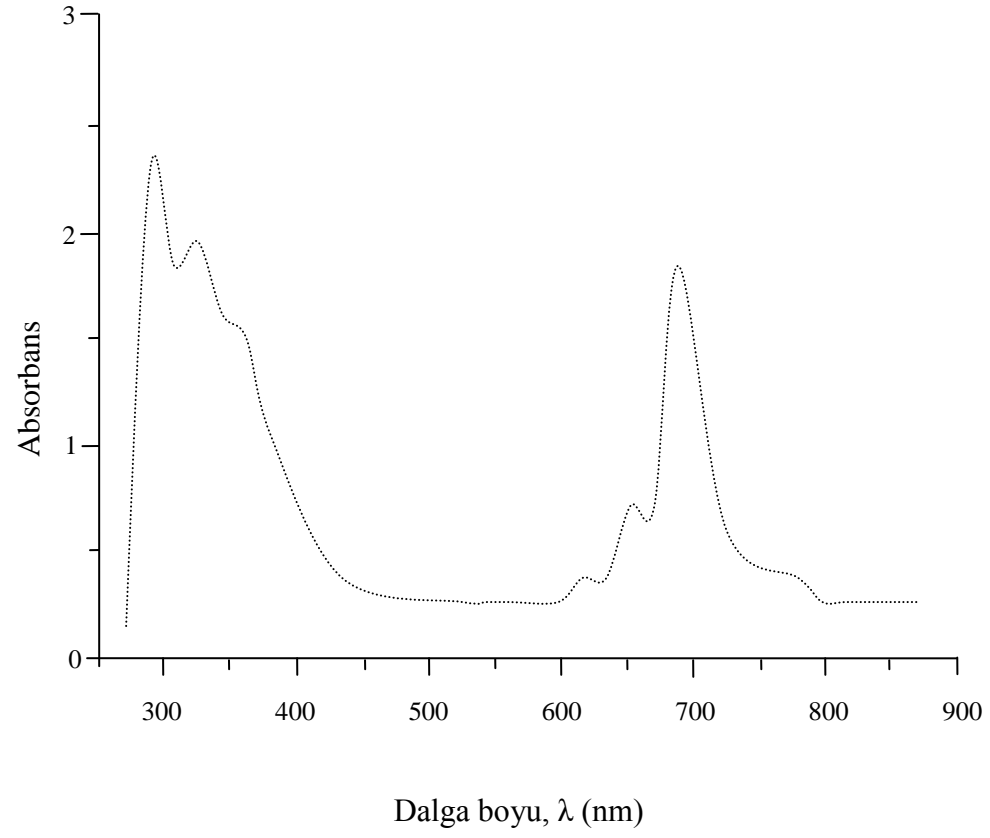
Ek Şekil 40. (13) Bileşiminin kütle spektrumu



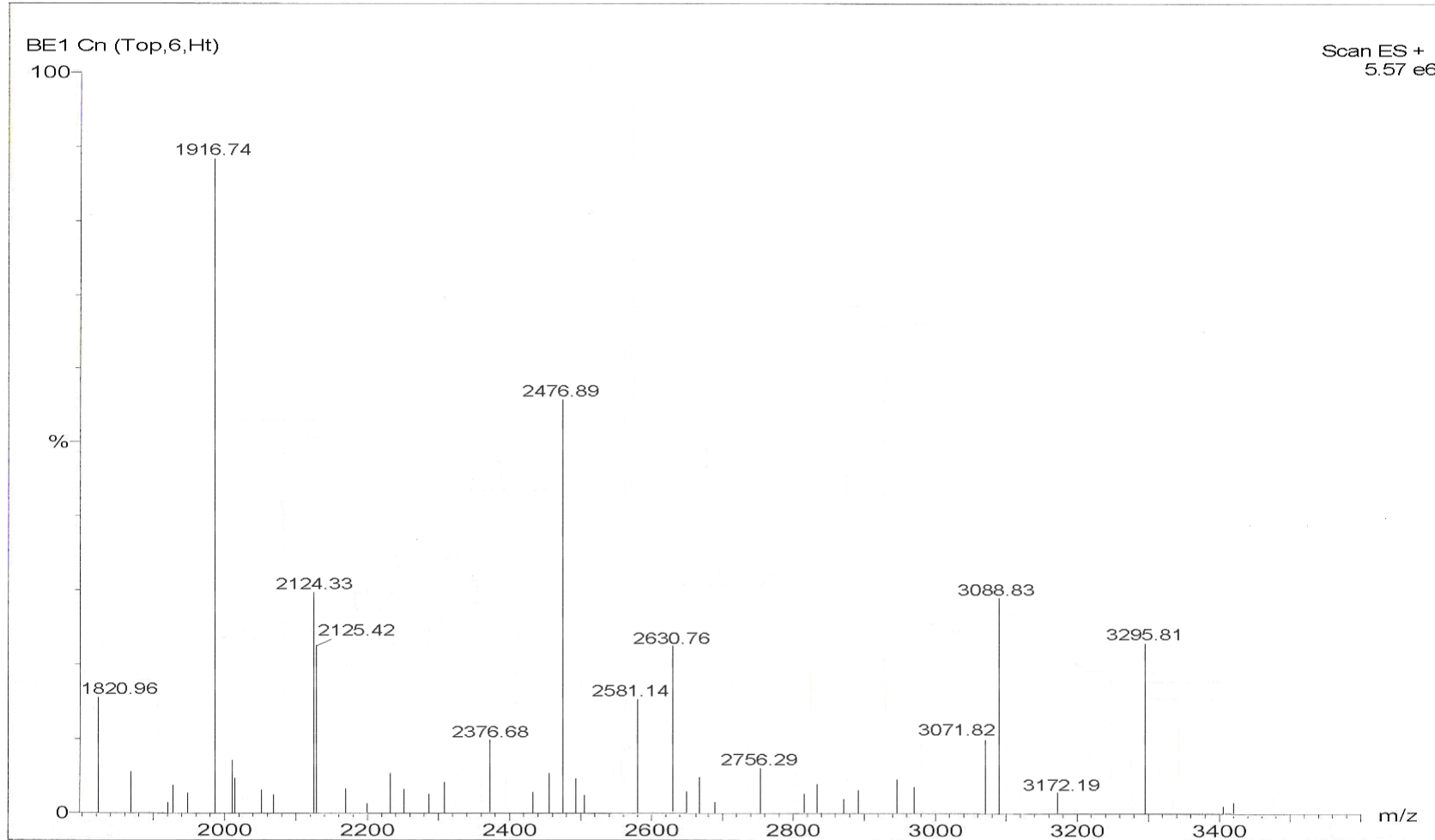
Ek Şekil 41. (14) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 42. (14) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Ek Şekil 43. (14) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



Ek Şekil 44. (14) Bileşğinin kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

01.03.1976 tarihinde Trabzon'un Akçaabat ilçesinde doğdu. 1988 yılında Atatürk İlkokulu'nu, 1991 yılında Atatürk İlköğretim Okulu'nun ortaokul bölümünü, 1994 yılında da Trabzon Anadolu Ticaret Meslek Lisesi'ni bitirdi. 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden "kimyager" ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladı. Ağustos 2002'de Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda 2002 yılında Doktora Programına kabul edilerek doktora çalışmalarına başladı. Ftalosiyanimler, oksimler, azot-oksijen-kükürt ihtiva eden poli makrosiklik, makrobisiklik, makrotrisiklik ve makrotetrasiklik bileşikler ve bunların çeşitli metal komplekslerinin hazırlanması-incelenmesi ile ilgili çalışmalar yapmaktadır. 01.09.2005/31.08.2006 tarihleri arasında Socrates-Erasmus Öğrenci Değişim Programı çerçevesinde Belçika'nın Ghent Üniversitesi'nde 1 yıl süreyle araştırma projesinde çalıştı.

03.10.2000/14.01.2008 tarihleri arasında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Evli olup, yabancı dili İngilizce'dir.