

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Halil Zeki GÖK**

**ARALIK-2006**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimyager Halil Zeki GÖK**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21.11.2006  
Tezin Savunma Tarihi : 15.12.2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ahmet GÜL**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**

**Trabzon 2006**

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda gerek konu seçiminde gerekse çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür ederim.

Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a tezin ekstraksiyon çalışmalarında ve elde edilen sonuçları yorumlamada yardımcı olduğu için ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan ALP'e ekstraksiyon sonuçlarının eldesinde yardımcı olduğu için teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na teşekkür ederim. Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a tez raporlarımın incelenmesi sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ghent Üniversitesi'nde bulunduğum süre boyunca araştırmalarım ve çalışmalarım her zaman ve sürekli desteğini veren Sayın Prof. Gerrit HERMAN'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Değerli arkadaşım Murat RAKAP'a ve mesai arkadaşlarım Öğr. Gör. Cüneyt VOLGA, Arş. Gör. Selçuk BİLGİN'e, doktora öğrencisi İrfan ACAR'a ve Arş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür etmeyi borç bilirim. Sentezi gerçekleştirilen maddelerin <sup>1</sup>H NMR spektrumlarını almakta yardımcı olan Uzm. Miraç Nedim MISİR'a, diğer spektroskopik ölçümlerde yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet YAŞAR ve Uzm. Muammer ERDÖL'e teşekkür ederim.

Burada daha isimlerini sayamadığım, ancak tezimin oluşturmam sırasında geçen yıllar içinde yardımlarına başvurduğum diğer çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak, bana her zaman şartsız destek veren, çözülmeyecek gibi görünen sorunların çözümüne yardımcı olan eşime çok teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde büyük desteklerini gördüğüm aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Lisansüstü çalışmalarım süresince destek veren TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu (TÜBİTAK-BAYG)'a teşekkür ederim. Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Halil Zeki GÖK

Trabzon 2006

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLolar DİZİNİ .....	XIII
EKLER DİZİNİ .....	XIV
SEMBOLLER LİSTESİ .....	XVII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler .....	2
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi .....	6
1.3. Taç Eterler ve Sentezi .....	7
1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	9
1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler .....	9
1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler .....	10
1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler .....	11
1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri .....	12
1.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme .....	13
1.6. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler .....	16
1.7. Faz Transfer Katalizi .....	16
1.8. Ftalosiyanimler .....	17
1.9. Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	21
1.9.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden .....	21
1.9.2. Ftalik Anhidrit Türevleri Üzerinden .....	22
1.9.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden .....	23
1.9.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden .....	24
1.9.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden .....	24
1.9.6. İzoidolindiimin Türevleri Üzerinden .....	25

1.9.7.	1,2-Dibromobenzenden .....	26
1.9.8.	Halka Büyümesiyle Subftalosiyeninlerden .....	27
1.9.9.	Halka Büzülmesiyle Superftalosiyeninlerden .....	28
1.9.10.	1-İmino-3-metiltiy-izindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi .....	28
1.9.11.	Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyeninlerden .....	29
1.9.12.	Metalsiz Ftalosiyeninlerden .....	30
1.10.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları .....	31
1.10.1.	Substituentler ile Olan Reaksiyonlar .....	31
1.10.2.	Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar .....	32
1.10.3.	Katalitik Reaksiyonlar .....	33
1.11.	Genel Saflaştırma Yöntemleri .....	33
1.12.	Ftalosiyenin Türleri .....	35
1.12.1.	Metal Ftalosiyeninler .....	35
1.12.2.	Metalsiz Ftalosiyeninler .....	36
1.12.3.	Naftaftalosiyeninler .....	36
1.12.4.	Subftalosiyeninler .....	37
1.12.5.	Süperftalosiyeninler .....	38
1.12.6.	Asimetrik Ftalosiyeninler .....	39
1.12.7.	Çözünür Ftalosiyeninler .....	43
1.12.8.	Polimerik Ftalosiyeninler .....	44
1.12.9.	Dendritik Ftalosiyeninler .....	47
1.12.10.	Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler .....	49
1.12.11.	Kiral Ftalosiyeninler .....	50
1.13.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri .....	51
1.13.1.	UV/vis Spektroskopisi .....	52
1.13.2.	NMR Spektroskopisi .....	55
1.14.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri .....	55
1.15.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları .....	61
1.16.	Ftalosiyenin Oluşum Mekanizmaları .....	63
1.17.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler .....	65
1.18.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları .....	67
1.19.	Makrosiklikler ve Ftalosiyeninlerle İlgili Son Gelişmeler .....	74
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	78

2.1.	Kullanılan Aletler .....	78
2.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	78
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	79
2.3.1.	1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi .....	79
2.3.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi .....	79
2.3.3.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi .....	80
2.3.4.	1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi .....	80
2.3.5.	1,2-Bis (2'-aminofenilsulfonilethoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi .....	81
2.3.6.	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi.....	81
2.3.7.	5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi .....	82
2.3.8.	5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Sentezi .....	82
2.3.9.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi .....	82
2.3.9.	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi .....	82
2.3.10.	1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi .....	83
2.3.11.	1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi .....	83
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi .....	84
2.4.1.	2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi]-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (1) Bileşiğinin Sentezi .....	84
2.4.2.	27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (2) Bileşiğinin Sentezi .....	85
2.4.3.	27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri - benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin (3) Bileşiğinin Sentezi .....	86
2.4.4.	6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioxapentatiadiazasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) Bileşiğinin Sentezi .....	88
2.4.5.	Metalsiz Ftalosiyanın (H <sub>2</sub> Pc) (5) Bileşiğinin Sentezi .....	89
2.4.6.	Nikel(II) Ftalosiyanın (6) Bileşiğinin Sentezi .....	90
2.4.7.	Çinko(II) Ftalosiyanın (7) Bileşiğinin Sentezi .....	92
2.4.8.	27,28-disiyan-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin-6,16 (7H,17H)-dion (8) Bileşiğinin Sentezi.....	93
2.4.9.	Metalsiz Ftalosiyanın (H <sub>2</sub> Pc) (9) Bileşiğinin Sentezi .....	95
2.4.10.	Nikel(II) Ftalosiyanın (10) Bileşiğinin Sentezi .....	96

2.4.11.	1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen (11) Bileşiminin Sentezi .....	97
2.4.12.	2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-disiyano-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (12) Bileşiminin Sentezi .....	99
2.4.13.	27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion, (13) Bileşiminin Sentezi .....	100
2.4.14.	Metalsiz Ftalosiyanın (H <sub>2</sub> Pc) (14) Bileşiminin Sentezi .....	101
2.4.15.	Çinko(II) Ftalosiyanın (15) Bileşiminin Sentezi .....	102
2.5.	Sentezlenen Ligandlarla Ekstraksiyon Çalışmaları .....	104
2.5.1.	Ekstraksiyonda Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler .....	104
2.6.	Ekstraksiyon .....	105
2.6.1.	%Ekstraksiyonun Hesaplanması .....	105
2.6.2.	Dağılım Oranının Hesaplanması .....	106
2.6.3.	Ekstraksiyon Denge Sabitinin ve Kompleks Bileşiminin Hesaplanması .....	106
3.	BULGULAR .....	108
3.1.	Çalışma Grafikleri .....	119
3.1.	Ekstraksiyon Sonuçları .....	120
3.3.	Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi .....	121
4.	İRDELME .....	126
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	141
6.	KAYNAKLAR .....	146
7.	EKLER .....	158
	ÖZGEÇMİŞ .....	225

## ÖZET

Bu çalışmada,  $N_2S_5O_2$  ve  $N_2S_7$  tipi donör atomları içeren yeni 27-üyeli makrosiklerin sentezi ve bunların metallsiz ve metalli ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Bu amaç için, 1,2-bis (2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-dibromobenzen ile klorasetil klorürün diklorometan içerisinde 0-5  $^{\circ}C$ 'deki reaksiyonundan elde edilen (1) bileşiği, 2,2'-ditiyoetantiyol ile reaksiyona sokularak bisamid makrosiklik (2) bileşiği elde edildi. İndirgenmiş makrosiklik bileşiği (3), (2) bileşiğinin sodyum borhidrür-bor trifluorür etil eter kompleksi ile kuru THF içerisinde ve 0-5  $^{\circ}C$  argon atmosferi altında indirgenmesi ile elde edildi. Dibromo türevleri (2) ve (3), DMF içerisinde üç ekivalent CuCN ile riflaks edilmelerek ftalonitril türevleri (4) ve (8) elde edildi. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın bileşiklerini (14) ve (15) elde etmek için, 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ile 2-aminotiyofenol'ün kuru  $Na_2CO_3$  içeren THF içerisinde argon atmosferinde 20 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile (11) bileşiği elde edildi. Daha sonra, (11) bileşiğinin kloroasetil klorür ile diklorometan içerisinde 0-5  $^{\circ}C$ 'de argon atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyonundan elde edilen (12) bileşiği, 2,2'-ditiyoetantiyolün DMF içerisindeki çözeltilerinin, kuru  $Na_2CO_3$  içeren DMF çözeltisi içersine eş zamanlı ilavesi yapılarak ftalonitril türevi (13) bileşiği elde edildi. Ftalonitril türevlerinin (4), (8) ve (13), bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile 24 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyan bileşikleri (5), (9) ve (14) elde edildi. Nikel(II) ftalosiyanın bileşikleri (6) ve (10), (4) ve (8) bileşiklerinin susuz  $NiCl_2$  ile kuru kinolin içerisindeki reaksiyonundan elde edildi. Ftalonitril bileşiklerinin (4) ve (13), kinolin, susuz  $Zn(CH_3CO)_2$  ile argon atmosferi altında bir Schlenk tüpü içerisinde kaynatılması reaksiyonu sonucu, sırası ile çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri (7) ve (15) elde edildi. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, IR, UV-Vis ve kütle spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karışık Donörlü Makrosiklik, Ftalonitril, Metallsiz Ftalosiyanın, Metal Ftalosiyanın,



## SUMMARY

### Synthesis and Investigation of Properties of Novel Phthalocyanine Containing Mixed-Donor Macrocycles

In this work, new 27-membered macrocyclic compounds containing both  $N_2S_5O_2$  and  $N_2S_7$  type donor atoms and their metal-free and metallophthalocyanines derivatives were synthesized. For this purpose, the synthesis of bisamide macrocyclic (**2**) was performed by the reaction of 2,2'-dithioethanthiol with the compound (**1**) obtained from the reaction of 1,2-bis (2'-aminophenylsulfanylethoxy)-4,5-dibromobenzene with chloroacetic anhydride in dichloromethane. The reduced macrocyclic compound (**3**) was obtained from the precursor (**2**) by using sodium borohydride-boron trifluoride ethyl etherate in dry THF at 0-5 °C under argon atmosphere. The dibromo derivatives (**2**) and (**3**) were converted into dicyano derivatives (**4**) and (**8**) by refluxing in dry DMF with three equivalents of CuCN. 1,2-Bis(2-iodoethylmercapto)-4,5-dicyanobenzene was converted to compound (**11**). Later on, the synthesis of the macrocycle (**13**) was performed by a reaction of 2,2'-dithioethanthiol with (**12**) in DMF containing anhydrous  $Na_2CO_3$  by the following a reaction of (**11**) with chloroacetic anhydride in dichloromethane, affording the compound (**12**). The cyclotetramerization of the phthalonitrile derivatives (**4**), (**8**) and (**13**) to the metal-free phthalocyanines (**5**), (**9**) and (**14**), respectively, were accomplished in dry 2-(dimethylamino)ethanol. Ni(II) phthalocyanines (**6**) and (**10**) were synthesized by the reaction of (**4**) and (**8**) with anhydrous  $NiCl_2$  in dry quinoline, respectively. The preparation of Zn(II) phthalocyanines (**7**) and (**15**) from the dicyano compounds (**4**) and (**13**) with anhydrous  $Zn(CH_3CO)_2$ , respectively, were carried out in quinoline at reflux temperature for 8 h and 7 h. The new compounds were characterized by a combination of elemental analysis and  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, IR, UV-Vis and MS spectral data.

**Keywords:** Mixed-Donor Macrocycles, Phthalonitrile, Metal-Free Phthalocyanine, Metallophthalocyanine,

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri.....	5
Şekil 2.	Pseudorotaksen, Rotaksen, Katenan ve Knot moleküllerinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 3.	Dibenzo-18-taç-6 sentezi .....	7
Şekil 4.	Benzo-18-taç-6 ve benzo-12-taç-4.....	8
Şekil 5.	Taç eterlerin sentezinde kullanılan yöntemler.....	9
Şekil 6.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 7.	4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza makrosikliği.....	10
Şekil 8.	Hegzatiya-diaza bisiklik makrosikliği .....	11
Şekil 9.	Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi .....	12
Şekil 10.	Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri .....	12
Şekil 11.	1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan.....	13
Şekil 12.	Metalli ftalosiyanın ve porfirin.....	17
Şekil 13.	Metal ftalosiyanınların ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 6 koordinasyonlu tetragonal d) 8 koordinasyonlu sandviç .....	19
Şekil 14.	Subftalosiyanın (SubPc) ve superftalosiyanın (SuperPc) .....	19
Şekil 15.	Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanınlar.....	20
Şekil 16.	3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 17.	4-Nitroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	22
Şekil 18.	Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	23
Şekil 19.	2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	24
Şekil 20.	Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	25
Şekil 21.	İzoindolindiiminler üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	26
Şekil 22.	1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	26
Şekil 23.	Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	27
Şekil 24.	Superftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	28
Şekil 25.	1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	29

Şekil 26.	Metal/metal değişimiyle ftalosiyenin sentezi.....	30
Şekil 27.	Metalsiz ftalosiyenin üzerinden metal ftalosiyenin sentezi .....	31
Şekil 28.	Ftalosiyeninlerin substituentler ile olan reaksiyonu .....	32
Şekil 29.	Ftalosiyeninlerin merkezi metal atomu ile olan reaksiyonlar .....	33
Şekil 30.	1,2- ve 2,3-naftalosiyenin.....	37
Şekil 31.	Bir subftalosiyenin örneği .....	37
Şekil 32.	Substitue süperftalosiyenin sentezi.....	39
Şekil 33.	Asimetrik ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımı .....	40
Şekil 34.	İki ftalonitrilin istatistiksel kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyenin oluşumu.....	42
Şekil 35.	1,4- ve 2,3-substitue çözünür ftalosiyeninler .....	43
Şekil 36.	Ftalosiyenin bir yan grup vasıtası ile bir polimer zincirine bağlanması .....	44
Şekil 37.	Merkez atom üzerinden polimer oluşturma .....	45
Şekil 38.	Düzlemsel polimerize ftalosiyenin $[PcM]_n$ .....	45
Şekil 39.	Network polimer ftalosiyenin.....	46
Şekil 40.	İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyenin .....	48
Şekil 41.	Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyenin.....	49
Şekil 42.	Çok çekirdekli ftalosiyenin .....	50
Şekil 43.	Kiral ftalosiyenin sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyenin .....	51
Şekil 44.	Metalsiz ftalosiyenin için beklenen UV-Vis spektrumu .....	52
Şekil 45.	$D_{4h}$ simetrisindeki ftalosiyenin kompleksleri için beklenen genel UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 46.	İlave bandların gözleendiği UV-Vis spektrumu.....	54
Şekil 47.	Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-Vis spektrumu.....	54
Şekil 48.	Tetrakis (benzo-15-taç-5) substitue metal ftalosiyenin makrosiklik halka üzerinden $NH_4^+$ , $K^+$ veya $Ca^{2+}$ ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi.....	56
Şekil 49.	$H_2Pc$ (A) ve $CuPc$ (B)'nin $CHCl_3$ içinde alınan absorpsiyon spektrumları, kation konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değişiklikler; A için $CH_3COOK$ ve B için $CH_3COONa$ 'nın metanoldeki çözeltileri kullanılmıştır .....	57
Şekil 50.	Substitue grup olarak 18-taç-6'yı içeren $CuPc$ 'nin absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler. a) kloroform b) diklorometan c) piridin d) etanol e) n-butanol f) metanol.....	58
Şekil 51.	L iki dişli aksiyal ligandlar ile birbirine bağlanan metal ftalosiyeninler .....	59

Şekil 52.	H <sub>2</sub> Pc'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74x10 <sup>-6</sup> -4.89x10 <sup>-4</sup> M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir .....	60
Şekil 53.	H <sub>2</sub> Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu .....	61
Şekil 54.	Metalsiz ftalosiyanın SEM filmleri, α-formu (sol üstte), β-formu (sağ üstte) ve γ-formu (altta).....	62
Şekil 55.	Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin , α-formu ve β-formu .....	63
Şekil 56.	Metalli ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler.....	64
Şekil 57.	Metalsiz ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler .....	64
Şekil 58.	Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyanın örnekleri .....	65
Şekil 59.	Alkoksi zincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyanın mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi.....	66
Şekil 60.	Işığa duyarlı bistieniletan magnezyum ftalosiyanın bileşiği .....	67
Şekil 61.	Ftalosiyanın bileşiklerinin CD-ROM ve DVD-ROM'larda kullanımı .....	68
Şekil 62.	Langmuir-Blodgett filmi üretimi .....	70
Şekil 63.	1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun yapısı.....	72
Şekil 64.	Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter substitue ftalosiyanın .....	74
Şekil 65.	Benzo-15-taç-5 halkalarının oksijen köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanın .....	75
Şekil 66.	(a) Na <sup>+</sup> iyonu ve (b)K <sup>+</sup> iyonu ile agregasyon çalışmaları .....	75
Şekil 67.	Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın .....	76
Şekil 68.	İki makrosiklik boşluk içeren ftalosiyanın sentezi .....	77
Şekil 69.	(1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	85
Şekil 70.	(2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	86
Şekil 71.	(3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	87
Şekil 72.	(4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	89
Şekil 73.	(5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	90
Şekil 74.	(6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	92
Şekil 75.	(7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	93
Şekil 76.	(8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	94
Şekil 77.	(9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	96
Şekil 78.	(10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	97
Şekil 79.	(11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	98

Şekil 80.	(12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	100
Şekil 81.	(13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	101
Şekil 82.	(14) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	102
Şekil 83.	(15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	104
Şekil 84.	Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis) .....	119
Şekil 85.	Pb, Mn ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis) .....	120
Şekil 86.	Ag-pikratının (3) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan.....	122
Şekil 87.	Ag-pikratının (4) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan.....	122
Şekil 88.	Ag-pikratının (8) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan.....	123
Şekil 89.	Ag-pikratının (3) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform.....	123
Şekil 90.	Ag-pikratının (4) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform.....	124
Şekil 91.	Ag-pikratının (8) bileşiği ile ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform.....	124

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1.	Setezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri .....	108
Tablo 2.	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri.....	110
Tablo 3.	Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	111
Tablo 4.	Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm) .....	112
Tablo 5.	Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	115
Tablo 6.	Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z).....	118
Tablo 7.	Sulu metal pikratlarının (3), (4) ve (8) bileşiklerini kullanarak organik faz içine ekstraksiyonu.....	121
Tablo 8.	(3), (4) ve (8) ligandları ile Ag <sup>+</sup> katyonları için meydana gelen kompleks bileşimleri ve ekstraksiyon sabitleri.....	125

## EKLER DİZİNİ

### Sayfa No

Ek Şekil 1.	(1) Bileşiğinin IR spektrumu .....	159
Ek Şekil 2.	(1) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	160
Ek Şekil 3.	(1) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	161
Ek Şekil 4.	(1) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	162
Ek Şekil 5.	(1) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	163
Ek Şekil 6.	(2) Bileşiğinin IR spektrumu .....	164
Ek Şekil 7.	(2) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	165
Ek Şekil 8.	(2) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	166
Ek Şekil 9.	(2) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	167
Ek Şekil 10.	(2) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	168
Ek Şekil 11.	(3) Bileşiğinin IR spektrumu .....	169
Ek Şekil 12.	(3) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	170
Ek Şekil 13.	(3) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	171
Ek Şekil 14.	(3) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	172
Ek Şekil 15.	(3) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	173
Ek Şekil 16.	(4) Bileşiğinin IR spektrumu .....	174
Ek Şekil 17.	(4) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	175
Ek Şekil 18.	(4) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	176
Ek Şekil 19.	(4) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	177
Ek Şekil 20.	(4) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	178
Ek Şekil 21.	(5) Bileşiğinin IR spektrumu .....	179
Ek Şekil 22.	(5) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	180
Ek Şekil 23.	(5) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	181
Ek Şekil 24.	(5) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	182
Ek Şekil 25.	(5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	183
Ek Şekil 26.	(6) Bileşiğinin IR spektrumu .....	184
Ek Şekil 27.	(6) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	185
Ek Şekil 28.	(6) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	186
Ek Şekil 29.	(6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	187

Ek Şekil 30.	(7) Bileşiğinin IR spektrumu .....	188
Ek Şekil 31.	(7) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	189
Ek Şekil 32.	(7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	190
Ek Şekil 33.	(5) (—), (6) (---) ve (7) (····) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis spektrumu.....	190
Ek Şekil 34.	(8) Bileşiğinin IR spektrumu .....	191
Ek Şekil 35.	(8) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	192
Ek Şekil 36.	(8) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	193
Ek Şekil 37.	(8) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	194
Ek Şekil 38.	(8) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	195
Ek Şekil 39.	(9) Bileşiğinin IR spektrumu .....	196
Ek Şekil 40.	(9) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	197
Ek Şekil 41.	(9) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	198
Ek Şekil 42.	(9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	199
Ek Şekil 43.	(10) Bileşiğinin IR spektrumu .....	200
Ek Şekil 44.	(10) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	201
Ek Şekil 45.	(10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	202
Ek Şekil 46.	(9) (--) ve (10) (—) Bileşiğinin piridindeki UV-Vis spektrumu.....	202
Ek Şekil 47.	(11) Bileşiğinin IR spektrumu .....	203
Ek Şekil 48.	(11) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	204
Ek Şekil 49.	(11) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	205
Ek Şekil 50.	(11) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	206
Ek Şekil 51.	(11) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	207
Ek Şekil 52.	(12) Bileşiğinin IR spektrumu .....	208
Ek Şekil 53.	(12) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	209
Ek Şekil 54.	(12) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	210
Ek Şekil 55.	(12) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR (APT) spektrumu .....	211
Ek Şekil 56.	(12) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	212
Ek Şekil 57.	(13) Bileşiğinin IR spektrumu .....	213
Ek Şekil 58.	(13) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	214
Ek Şekil 59.	(13) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR D <sub>2</sub> O spektrumu .....	215
Ek Şekil 60.	(13) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	216
Ek Şekil 61.	(13) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	217



Ek Şekil 62.	(14) Bileşiğinin IR spektrumu .....	218
Ek Şekil 63.	(14) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	219
Ek Şekil 64.	(14) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	220
Ek Şekil 65.	(14) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	221
Ek Şekil 66.	(15) Bileşiğinin IR spektrumu .....	222
Ek Şekil 67.	(15) Bileşiğinin kütle spektrumu .....	223
Ek Şekil 68.	(15) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	224
Ek Şekil 69.	(14) (---) ve (15) (---) Bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu .....	224

## SEMBOLLER LİSTESİ

Ac	: Antrasen
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
D <sub>2</sub> O	: Döteryum oksit
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetil formamid
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero dimetilsülfoksit
e.n	: Erime noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
MPc	: Metal ftalosiyenin
MS	: Kütle spektroskopisi
Nc	: Naftaftalosiyenin
NLO	: Non-lineer optik
nm	: Nanometre
IR	: İnfrared spektroskopisi
Phc	: Fenantren
py	: Piridin
R	: Alkil
SAM	: Self-Assembled Monolayer
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

A	: Absorbans
Å	: Angström
<sup>0</sup> C	: Santigrat derece
cm <sup>-1</sup>	: Dalga sayısı
δ <sub>ppm</sub>	: Kimyasal kayma değeri
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
[M] <sup>+</sup>	: Moleküler iyon piki

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir [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].

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [1].

Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Bu özelliklerin sonucunda koordinasyon bileşiği organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çeker. Bu bileşiklerin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için günümüze kadar birçok teori uygulanmıştır. Werner ve öğrencileri ortaya attıkları postülatları desteklemek için önerdikleri ve daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini gösterdikleri Valens Bağ Teorisi Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Daha sonraki yıllarda ortaya atılan teoriler Kristal Alan Teorisi, Molekül Orbital Teorisi ve Ligand Alan Teorisi'dir. Bu teorilerin her biri koordinasyon bileşiklerinin yapılarının belirli kısımlarını

açıklayabilmiştir. Bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmada son iki teori günümüzde daha çok kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok yerde kullanılmaktadır ve canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Mesela, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hem'in prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Yine bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Koordinasyon kimyasının vic-dioksim ve makrosiklik grubu bileşikleri günümüzde boyar maddeler ve lak sanayiinde, otooksidasyon kataliz, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [3].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan makrosiklikler 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç eter bileşikleridir. Taç eterler alkali ve toprak alkali metallere ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli model olarak kullanılmaktadırlar [4]. Çalışmaların birçoğu alkali veya toprak alkalilere karşı seçici reseptörlerin yapımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katyonlar, düşük polarlaşabilme yeteneklerinden dolayı sert katyonlar olarak ifade edilirler. Geçiş metalleri ise kolay polarlaşabilmelerinden nedeniyle yumuşak katyonlar olarak ifade edilirler. Kimyasal sensörler, atık sulardan radyoaktif veya zehirli metallerin uzaklaştırılması, membran taşınımı, faz-transfer katalizi ve katyonların seçimli kompleksleşmesi uygulama alanları arasında yer almaktadır [4].

Koordinasyon bileşikleri teknikte birçok yerde kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca sentezlerinin yapılması yönünde yeni çalışmalar sürmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak seçilecek yöntem ve teknik büyük ölçüde elde edilmek istenen bileşiğe bağlıdır.

## 1.2. Makrosiklik Bileşikler

En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine "makrosiklik bileşikler" adı verilir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [4].

Doğal olanlar kadar birçok sentetik makrosiklikler geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmaların birçoğunun asıl sebebi, çoğunlukla siklik ligand komplekslerini çağrıştıran nadir özelliklerin ortaya çıkartılmasıdır. Özellikle, makrosiklik kompleks formasyonlarının spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi önemli derecede dikkat çekmiştir.

Gerçekte makrosiklik ligand komplekslerini, uzun zamandan beri bilinen esas biyolojik sistemlerin birkaçı içermektedir. Böyle komplekslerin önemi, örneğin fotosentezin mekanizması veya memelilerdeki ve diğer solunum sistemlerine oksijen taşınması, siklik ligand sistemlerinin olduğu kadar bu sistemlerin metal iyon kimyasının da araştırılmasına bir motivasyon sağlamıştır. Sentetik makrosikliklerin biyolojik sistemler için model olarak kullanılabilmesi bu çalışmaların birçoğunda itici güç sağlamaktadır.

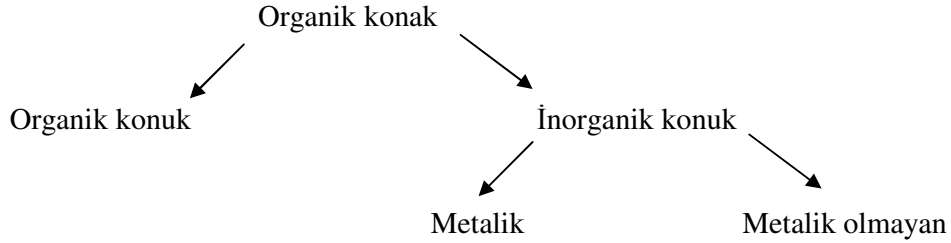
Kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası ve klorofildeki magnezyumun benzer klorin halkası, vitamin B<sub>12</sub>'nin korrin halkası ile birlikte uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı siklik ligandlar vardır. Bu ikinci grubun bir örneği potasyuma karşı seçici olan nonactin antibiyotığıdır. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ tabakaları gibi yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

1960'lı yıllardan önce sentetik siklik ligandların tek bir kolu mevcuttu. Bunlar yüksek konjugasyonlu ftalosiyaninlerdi. Ftalosiyanin ve türevleri doğal porfirin sistemlerine benzer güçlü bir yapı gösterirler. Ftalosiyanin ligandlarının geçiş metal iyon kimyası hem ilginç hem de çeşitlidir. Örneğin spesifik ftalosiyaninler, yarı iletkenler, kimyasal transformasyonlar için katalizör olarak davranış göstermektedirler ve biyokimyasal sistemlerin model çalışmalarını da kapsamaktadır. Ayrıca ftalosiyaninler ve benzer türevleri boyar madde olarak ticari önem taşıdıkları için çokça araştırılan maddelerdir. Bakır ftalosiyanin ve onun substitue türevleri hem mavi hem de mavi-yeşil pigmentler ve boyar madde olarak çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bunların güçlü renklerinden başka, kompleksler ayrıca aşağıda belirtilen dış etkilere karşı dayanıklılık gösterirler; Yüksek termal kararlılık, ışığa karşı direnç ve asit ve alkalilere karşı inertlik gösterirler. Tüm bu özellikler bu bileşiklerin pigment ve boyar madde olarak kullanımını artırmaktadır [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

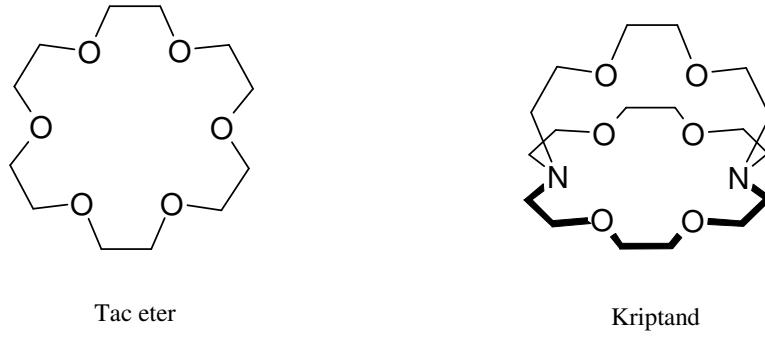
Pedersen, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor ettikten sonra [4], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artırmaktadır [13].

Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok taç eter türevi sentezlenmektedir. Bunlardan birkaçı, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, yalancı rotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyanimlerdir.

Son yılların ilgi gören alanlarından birisi “konak-konuk” kimyasıdır. Konak, konuk, kompleks terimleri, ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [14]. 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 düşünülüyordu. Cram ve arkadaşları, konak ile konuk arasındaki etkileşimleri açıklamışlardır. Bu etkileşimler; hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri,  $\pi$ -asit ile  $\pi$ -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde özetlenebilir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. Konuk ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [15].



Pedersen'in taç eterleri keşfettiği yıllarda Fransa'da Jean Marie Lehn, nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme reaktiflerini geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosikliğin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren taç eterleri sentezledi [16].



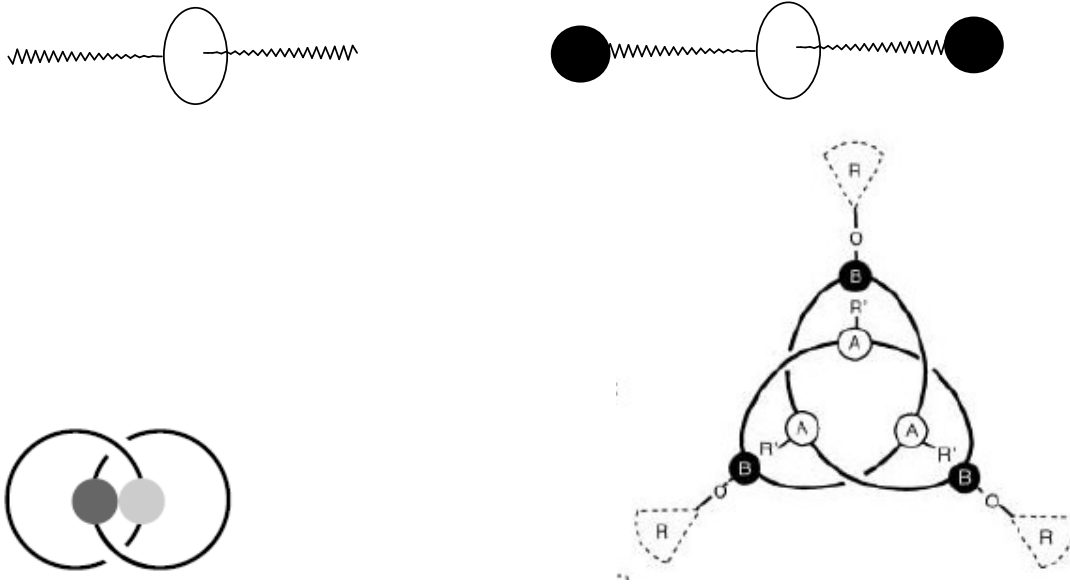
Şekil 1. Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri

Pedersen ve Lehn'in keşifleri sınırları hala belirlenememiş geniş bir araştırma alanının doğmasına sebep olmuştur.

Moleküler kimya, kovalent bağ kimyası, moleküler türlerin özelliklerini, yapılarını ve değişimlerini yönlendiren ve açığa çıkaran kurallarla ilgilenir. Diğer bir deyişle moleküler kimya kovalent bağ esaslıdır. Supramoleküler kimya, moleküller arası bağ kimyası, iki veya daha fazla kimyasal türün moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan daha kompleks organize yapıları inceleyen bilim dalıdır. Kısaca moleküler kimyayı da içine alan moleküller arası etkileşimlerin kimyası şeklinde ifade edilebilir.

Supramoleküler bileşiklerin yeni alanlarından üç boyutlu makrosiklik bileşikler, katenan, rotaksen ve knotlar, bir molekülün bir diğerinin içinden geçerek bağlanmasıyla (katenan, rotaksen ve yalancı rotaksenler) veya molekülün kendi içinden kendine bağlanmasıyla (knotlar) oluşan bileşiklerdir. Rotaksenlerde; lineer bir molekül makrosiklik bir halkanın içinde bağlıdır. Bu düzlemsel molekülün uçlarında halkanın içinden kayıp gitmesini engelleyecek hacimli gruplar vardır. Yalancı rotaksenler hacimli gruplara sahip değildir ki bunlara öncü rotaksenler denilebilir. Bu yalancı rotaksenler şekil olarak, gerçek rotaksenler için birer başlangıçtır. Tüm bu türler için, moleküler bir halatın, makrosiklik halka içine bağlanabilmesi anahtar bir özelliktir. Bir knot, kesişmeler olmaksızın bir düzleme oturtulamayan üç boyutlu boşlukta bir poligonal veya düzgün kapalı eğri şeklindedir [17]





Şekil 2. Yalancı rotaksen, Rotaksen, Katenan ve Knot moleküllerinin şematik gösterimi

1960'lı yıllardan beri, diğer sentetik makrosikliklerin büyük bir çoğunluğu elde edilmiştir ve bu makrosiklik sistemler kimyasına karşı artan bir ilginin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu zamandan beride biyolojik sistemlerdeki metal iyonlarının rolü üzerindeki ilgi artmaya başlamıştır. Biyoinorganik çalışmaların birçoğu hem doğal hem de sentetik makrosiklik komplekslerini kapsamaktadır. Sentetik makrosiklikleri içeren araştırmaların büyük bir çoğunluğu doğal makrosikliklere benzeyen model bileşiklerin hazırlanmasına yönelmiştir. Bu çalışmalar her zaman şaşırtıcı başarılar göstermemesine rağmen, yeni makrosiklik ligand kimyasında meydana gelen gelişmeler iyi bir alt yapı sağlamaktadır.

Biyolojiyle alakalı ilişkinin dışında, makrosiklik ligand kimyası diğer branşların birkaçıyla ilgilidir. Gerçekten, son zamanlarda diğer alanların yaptığı araştırmanın büyüklüğü dikkat çekmektedir. Gelişmelerin birçoğu şu konuları etkilemektedir; Metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar. Ayrıca, endüstriyel, medikal ve diğer uygulama alanlarının birçoğunu etkilemektedir.

### 1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

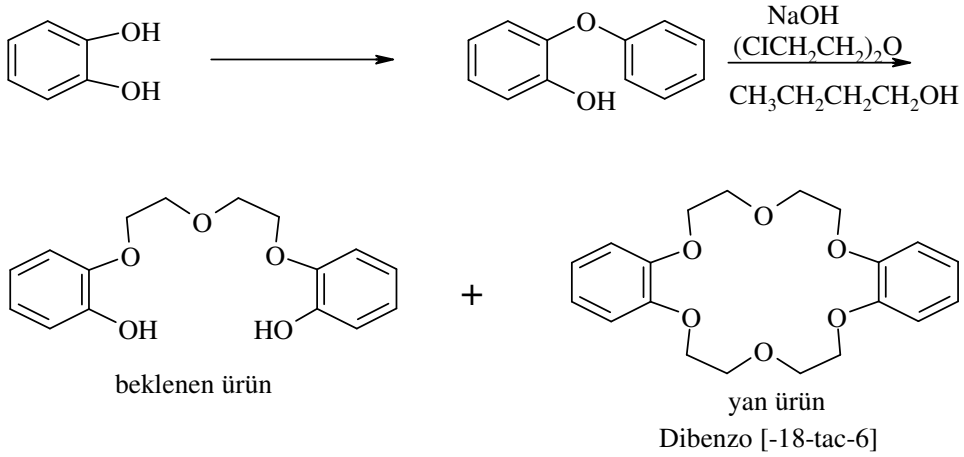
Donör atoma göre makrosiklik bileşikler iki kısma ayrılabilir. Birinci grupta başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomları donör atom olarak bulunurlar. Bu makrosiklikler

geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına karşı önemli bir affinite gösterirler. Alkali ve toprak alkali metallere karşı ise daha az affinite gösterirler

İkinci grup ligandlar donör olarak eter fonksiyonu içeren siklik grup bileşikleri içerir. Bunlar taç eterler olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler alkali ve toprak alkalilere karşı güçlü bir kompleks verme yeteneğine sahiptir. Buna karşın geçiş metali iyonlarına karşın birleşme eğilimi daha azdır.

### 1.3. Taç Eterler ve Sentezi

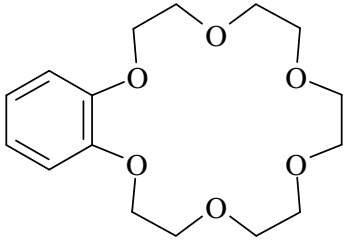
Pedersen tarafından ilk sentezi yapılan taç eter (18-taç-6)'dır. Bu bileşik 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil) eterden bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlarken ortamda bulunan az miktarda kateholden yan ürün olarak elde edilmiştir.



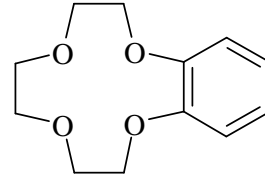
Şekil 3. Dibenzo-18-taç-6 sentezi

Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup, önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır [4]:

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



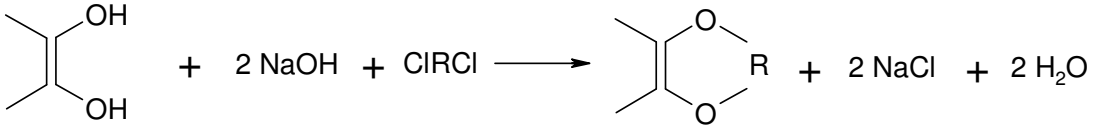
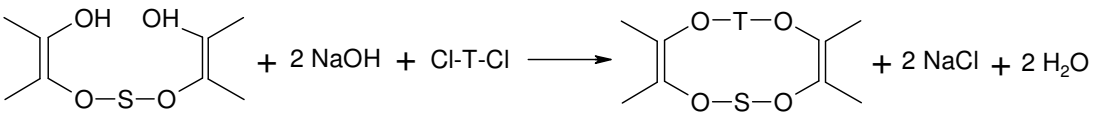
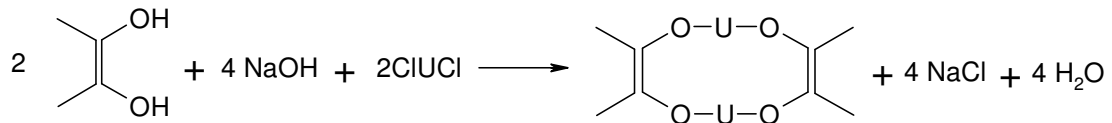
Benzo [-18-tac-6]

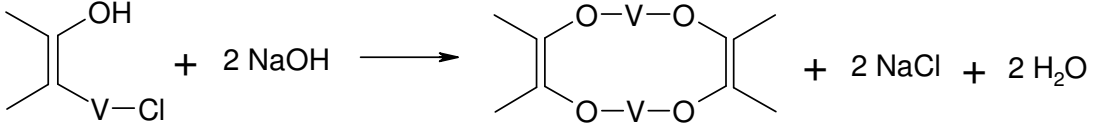


Benzo [-12-tac-4]

Şekil 4. Benzo-18-taç-6 ve benzo-12-taç-4

Siklik polieterleri sentezlemek için kullanılan beş farklı yöntem aşağıda gösterilmektedir. Burada R, S, T, U ve V özdeş ya da özdeş olmayan divalent organik grupları göstermektedir [4].

Yöntem A:Yöntem B:Yöntem C:Yöntem D:



Şekil 5. Taç eterlerin sentezinde kullanılan yöntemler

Yöntem E ise p-dioksan içerisinde katalizör olarak rutenyum dioksit kullanılarak benzo bileşiklerinin 1,2-sikloheksil türevlerine hidrojenasyonunu içermektedir.

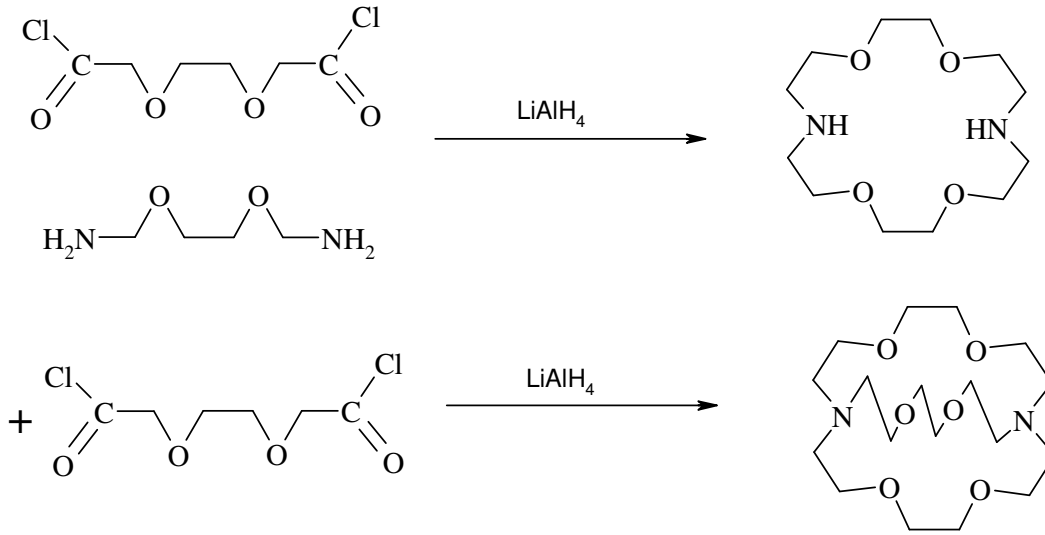
Yöntem B, iki veya daha fazla benzo grubu içeren bileşiklerin sentezi için en uygun olanıdır. Ayrıca bu yöntemle en yüksek verimli sentezler gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem kullanılarak %27 verimle dibenzo-14-taç-4 ve %80 verimle dibenzo-18-taç-6 elde edilmiştir.

#### 1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Eter oksijenlerinden başka diğer heteroatom türlerinin de katılmasıyla birçok taç eter makrosikliği sentezlenmiştir.

##### 1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Gerekli dioksdiamin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [16].

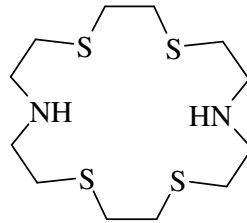


Şekil 6. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu

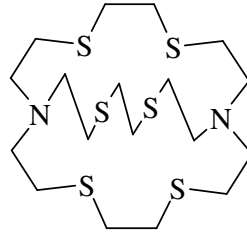
Uygun başlangıç materyaliyle asit klorürlerin kondenzasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürününün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.

#### 1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 6'da gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.



Şekil 7. 4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza makrosikliği



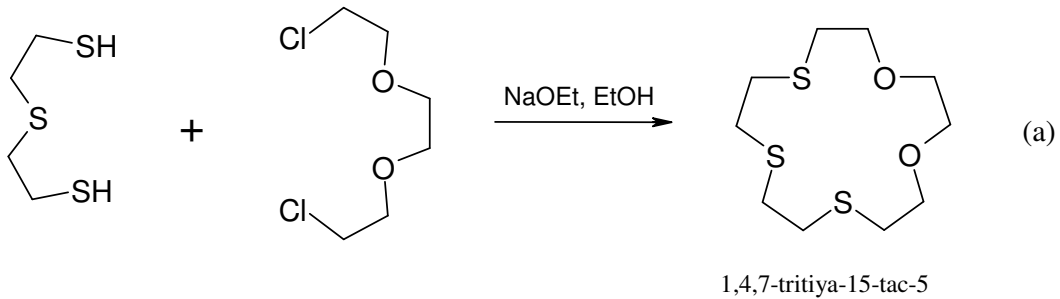
Şekil 8. Hegzatiya-diaza bisiklik makrosikliği

Ayrıca, etan-1,2-diol'ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda %8 verimle elde edilmiştir. Busch ve arkadaşları metal atomunun doğrudan metal kompleks oluşturduğu “insitu” yöntemiyle değişik kükürt-azot içeren makrosiklikler sentezlemiştir [18].

### 1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

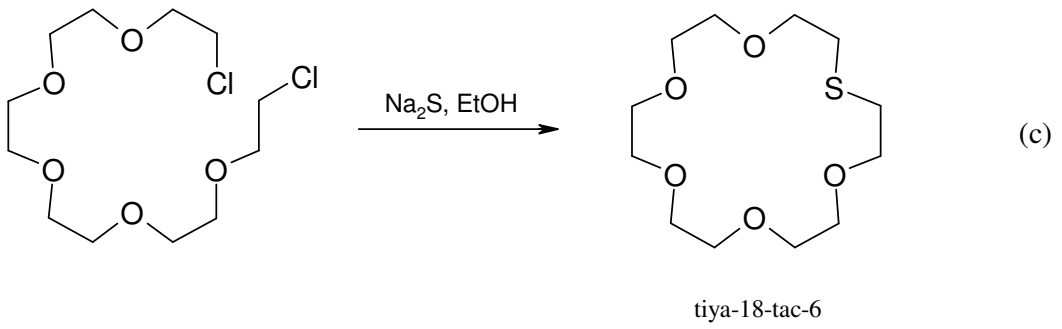
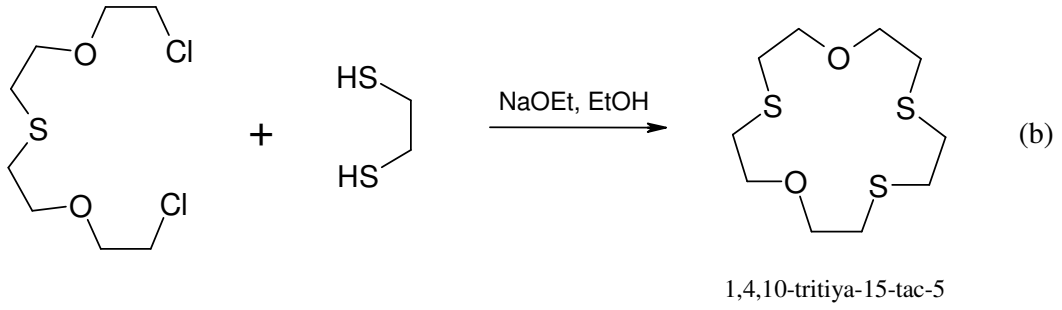
Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir  $\alpha,\omega$ -oligoetilenglikol diklorür ile bir  $\alpha,\omega$ -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonunu içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokulur [19]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).

- $\alpha,\omega$ -diklorür ile ditiol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile etan ditiol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile sodyum sülfür'ün reaksiyonundan



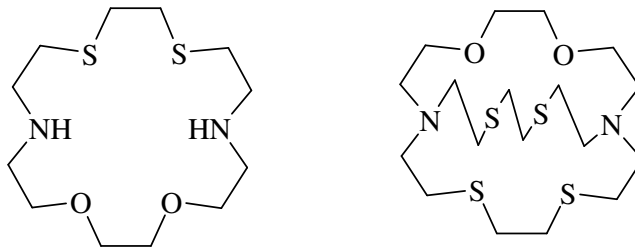
Şekil 9. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

Şekil 9'un devamı



#### 1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri

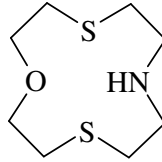
Monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, aşağıdaki iki şekilde gösterildiği gibi Şekil 6'daki yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 10. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Gerekli diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu

takiben intermediat (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır [20].



Şekil 11. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

### 1.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme

Pedersen'in tezi makrosiklik ligandların metal-iyon kimyasında yeni ve büyük bir gelişmenin başlangıcını teşkil eder. Taç eter bileşikleri, belirli şartlar altında sulu çözeltilerinde kararlı olan alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturma gibi sıra dışı özellikler gösterir. Gerçekte, taç eter bileşikleri bir dizi geçiş metal iyonlarıyla da kararlı kompleksler oluşturur. Fakat 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonlarının bazıları ya da hepsiyle oluşturduğu kararlı kompleksleri izole etmiştir. Bu tür bileşiklerde eter oksijeni metal katyonuyla olan etkileşimini elektrostatik etkileşim olarak kabul etmiştir [4].

Bu orijinal çalışma çok sayıda yeni taç eter bileşiğinin sentezlenmesine ve kompleks formasyonlarının çok geniş biçimde incelenmesine neden oldu. Birkaç geçiş metal iyonunun oluşturduğu zayıf kompleksler de dahil olmak üzere çok sayıda farklı iyonun oluşturduğu kompleksler de elde edilmiştir. Metal-ligand oranı 1:1, 1:2, ve 2:3 olan kompleksler yanında metal-ligand oranı farklı olan bileşikler de izole edilmiştir.

Toprak alkali metallerin kompleksleşmesi, doğal olarak meydana gelen birkaç antibiyotiğin davranışını andırır. Taç eterler belirli iyonlara karşı olağan üstü 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 [13].

Küçük halkalı taç eter bileşikleri için, katyonun iyon çapı düzlemsel bir konformasyonda taç eter molekülünün kavite yarıçapına uygun olduğunda en uygun bağlanma vuku bulur. Örneğin 18-taç-6 molekülünün yarıçapı yaklaşık olarak 1.38 Å'dür. Alkali metal iyonlarından  $K^+$  iyonunun yarıçapı da 1.38 Å'dür. Yapılan çalışmalardan 18-taç-6 molekülün en sağlam ve en kararlı kompleksi  $K^+$  iyonuyla verirdiği saptanmıştır. KNCS'nin 18-taç-6 ile oluşturduğu kompleksin X-ışını yapısı,  $K^+$  iyonunun makrosiklik halkanın gerginliğini arttırmayacak şekilde o boşluğa yerleştiğini gösterir. Makrosiklik halkanın 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 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 [21]. 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 sağlar. 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 [22].

Taç eter molekülünün kavitesi metal iyonuna 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 [23]. Katlanmayla makrosiklik,  $K^+$  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 [24].  $K^+$  iyonu sandviç şeklindeki yapının simetri merkezinde yer alır ve iki ligand molekülündeki on oksijen donor atomu pentagonal anti prizma geometrisinde bir yapı oluşturur.

Bir taç eter-metal kompleksinin stokiometrisinin 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, çözünürlükte belirgin değişiklikleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tuzlu ortamda bu ligandlar, kompleks oluşumu sebebiyle hem ligandın hem de tuzun çözünürlüğünde karşılıklı bir artışa neden olabilirler. Örneğin, dibenzo-18-taç-6'nın metanoldeki çözünürlüğü  $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  iken potasyum tiyosiyanat kompleksinin çözünürlüğü yüz kat daha büyük olan  $1.07 \times 10^{-1}$  mol  $dm^{-3}$  değerindedir. Birçok basit taç eter suda oldukça çözünmesine rağmen, kompleks durumunda böyle 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 katyonun (karşit iyon ile iyon çifti olarak) daha fazla çözünmesi, hem analitik hem de sentetik organik kimyada sayısız uygulamalara öncülük etmiştir [4].

## 1.6. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler

Yapısal olarak, karışık donörlü taç eterler alkali metallere daha az kararlı kompleksler oluştururlarken geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturma eğilimindedirler. Örneğin, metanolde  $K^+$  ile diaza 18-taç-6 için bağlanma sabitinin logaritması 2.0 iken 18-taç-6 analoglarının değeri 6.1'dir. Su içerisinde  $Ag(I)$ 'in kompleksleşmesine karşılık gelen logaritma değerleri sırasıyla diaza 18-taç-6 için 7.8 ve 18-taç-6 türevi için 1.6'dır. Halkada farklı kompleksleşme affinitelerine sahip azot donörlerinin bulunması, polieter gruplarının elektrostatik (iyon-dipol) etkileşim yerine kovalent etkileşim göstermelerine neden olur. diaza 18-taç-6'nın  $Cu(II)$  klorür kompleksi izole edilmiştir. Bunun X-ray yapısı,  $Cu(II)$  iyonunun makrosiklinin kavitesine yerleştiğini ve halkadaki her iki azot atomu ile mevcut dört oksijen atomundan sadece ikisine bağlandığını göstermektedir [25]. Taç eter bileşiklerinde eterlerin tiyoeterler ile değiştirilmesi, onların alkali metallere olan affinitelerini azalttığı gibi,  $Ag(I)$  gibi ağır metallere çok kuvvetli kompleksler oluşturmalarına neden olmaktadır [26].

Belirli bir taç eterin katyon seçiciliği, halka substituentlerinin çeşitliliğine göre değişiklik gösterebilir. Örneğin, dibenzo-18-taç-6 molekülü, genellikle onun substitue olmayan türevi 18-taç-6'dan daha zayıf bir ligandır. İlkinde elektron-çekici benzen substituentlerinin varlığında yakındaki eter gruplarının donör kapasitesi azalır. Bununla birlikte, aromatik grupların sikloheksanil halkalarına indirgenmesi, yine bu son ürünün bağlanma kuvvetinin artmasına neden olmaktadır.

## 1.7. Faz Transfer Katalizi

Polieterler, iki farklı faz içeren (sıvı/sıvı veya katı/sıvı) ayraçlar arasındaki reaksiyonları katalize etmek için kullanılmaktadırlar. Bu işlemler sırasında polieter sadece katalitik miktarlardadır ve bu işlem faz transfer katalizi olarak adlandırılır.

Tipik bir sıvı-sıvı türündeki faz transfer katalitik reaksiyonu, sulu fazda sodyum ya da potasyum siyanürün kullanılması ile organik fazda bir alkil halojenürün siyanasyonudur. Bu fazlar karıştırılıp ısıtıldığında çok az bir reaksiyon meydana gelir. Bununla birlikte küçük miktarda taç eter ilavesi, istenen nitril oluşturacak reaksiyonun meydana gelmesi ile sonuçlanır. Taç eter, siyanür iyonunun kompleks potasyum

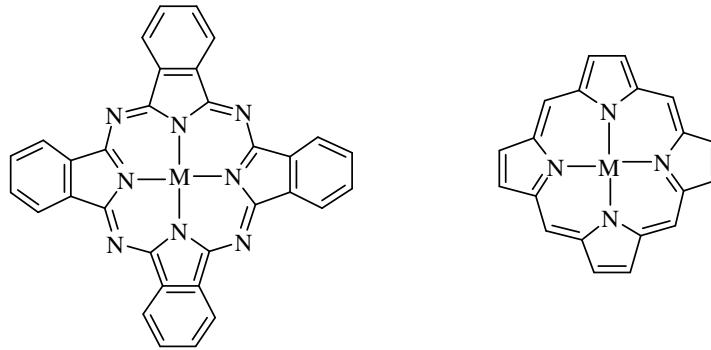
katyonuyla iyon çifti olarak reaksiyonun ilerlediği organik faza taşınmasına yardımcı olur [27].

Katı-sıvı türündeki faz transfer katalizinde çözülmüş organik reaktant ve az miktarda taç eter içeren organik faz, doğrudan katı inorganik tuz ile karıştırılır. Böyle bir işlem reaksiyonun susuz ortamda ilerlemesine olanak sağlar. Bu durum, örneğin hidroliz muhtemel bir yarışmalı reaksiyon olduğunda, belirgin bir üstünlüktür.

Çözünmeyen polimerik substratlara bağlı taç eterler, sıvı-sıvı sistemler için faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır. Böyle sistemlerin kullanımında, katalizör çözünmeyen üçüncü bir faz oluşturur ki, bu işlem “üç fazlı kataliz” olarak belirtilir (Regen, 1979). Bu düzenlenmenin avantajı şudur; reaksiyon tamamlandığında, katalizör reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir [28]. Bunun gibi, yüzeysel ayrılma, istenen organik ürünün saflaştırılmasına oldukça yardımcı olur.

### 1.8. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pc), 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel bir makrosiklikten meydana gelmişlerdir. Ftalosiyaninler yapısal olarak hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> vitamini gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Biçimsel olarak, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyaninlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir.



Metalli Ftalosiyanin

Porfirin

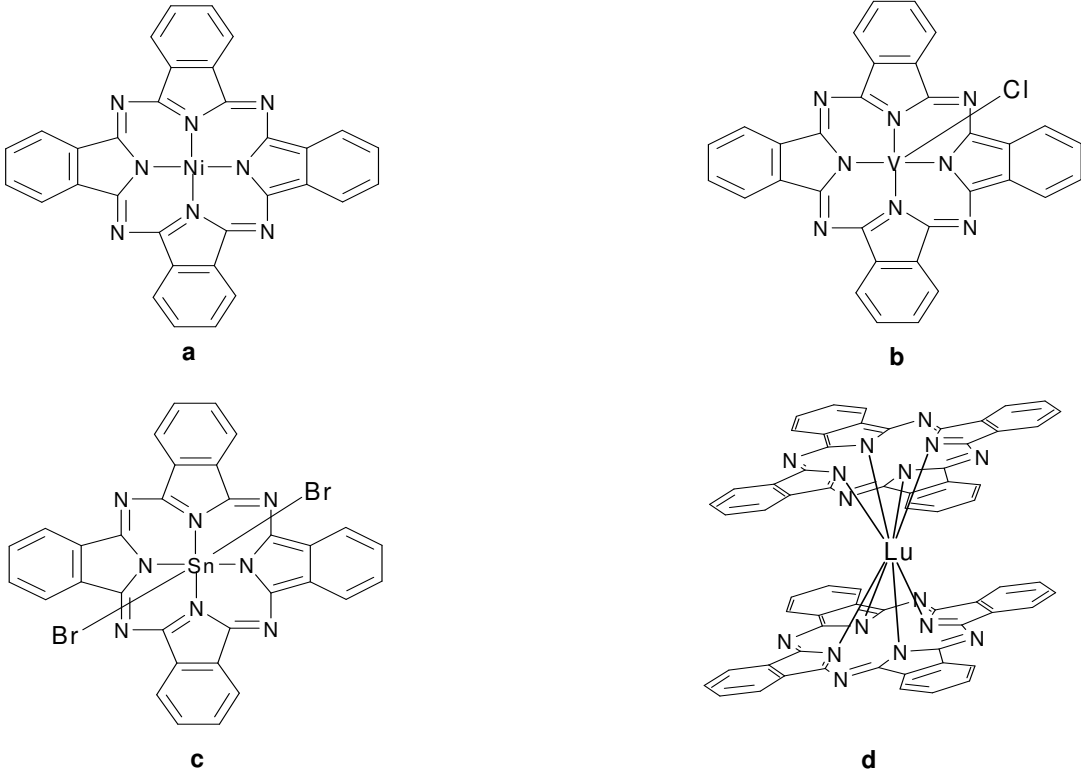
Şekil 12. Metallî ftalosiyanin ve porfirin

Ftalosiyenin ilk kez 1907 yılında 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında bir yan ürün olarak elde edildi. Fakat bu keşif o zamanlar pek ilgi görmedi. 1927 yılında, 1,2-dibromobenzen'in piridinli ortamda CuCN ile ısıtılması sonucu %23 verimle CuPc elde edildi. Ftalosiyenin terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanıldı. 1929 yılından 1939'a kadar Linstead ve arkadaşları, ftalosiyenin yapısını açıklayarak bazı metal ftalosiyenler için sentetik metotlar geliştirdiler [29, 30, 31].

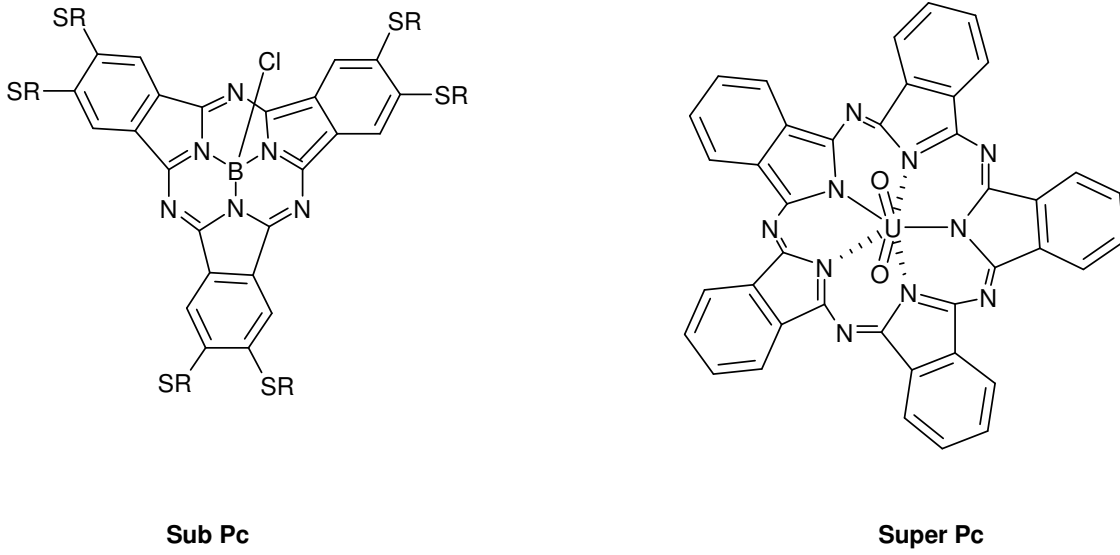
Ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından elde edilen bakır ftalosiyenin endüstriyel üretimi, 1935 yılında ICI ile başladı. 1936 ve 1937 yıllarında I. G. Farbenindustrie ve Du Pont şirketlerini takiben, bu en önemli ftalosiyenler (CuPc) günümüzde dünya çapında üretilmektedirler. Işık, kimyasal etki ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı mavi pigment CuPc, endüstriyel olarak boya, plastik, tekstil ve hepsinden de önemlisi mürekkep boyası üretiminde kullanılmaktadır. Ftalosiyenlerin yapısındaki yeşil pigmentler, hidrojenin klor ve brom ile yer değiştirmesi sonucu elde edilirler. Bu pigmentler, alüminyum ve sodyum klorürün ötektik erime sıcaklığında, CuPc'nin doğrudan halojenlenmesi ile hazırlanırlar. Klorlandırma sonucu mavimsi-yeşil ftalosiyenler oluşurken, bromlandırma sonucu sarımsı-yeşil ftalosiyenler oluşmaktadır.

Şimdiye kadar, 70 civarında farklı element ftalosiyenlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Hemen her metalin yanı sıra bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metalloidler ve ametal olan fosfor, bir ftalosiyenin ligandı ile koordinasyona girebilir. Kare düzlem ftalosiyenin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile birleşme sonucu kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılar oluşur. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi aksiyal ligandların bir ya da ikisi ile koordine olur. Lantanid ve aktinidler durumunda, iki ftalosiyen ve bir merkez atomu sekiz koordine azot atomuyla sandviç yapı bir kompleks oluşturur [32].

Diğer nadir ftalosiyen halkaları; merkezinde bor atomu bulunan ve üç izoindolin biriminden oluşan subftalosiyenler (SubPc) [33] ile merkezinde uranyum atomu bulunan ve beş izoindolin biriminden oluşan superftalosiyenler (SuperPc)'dir [34, 35].

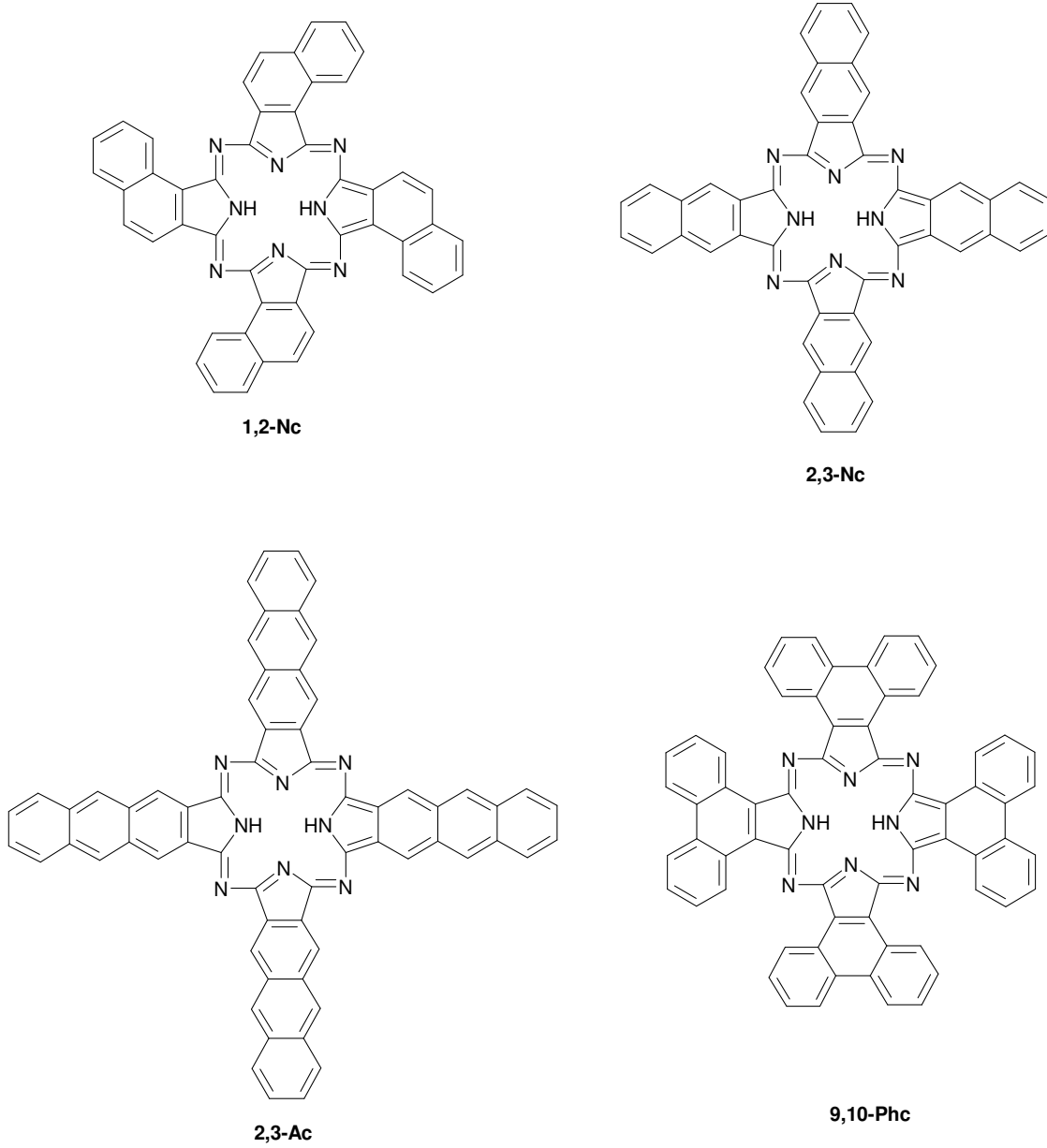


Şekil 13. Metal ftalosiyeninlerin ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 6 koordinasyonlu tetragonal d) 8 koordinasyonlu sandviç



Şekil 14. Subftalosiyenin (SubPc) ve superftalosiyenin (SuperPc)

Benzen birimlerinin yerine, genişletilmiş  $\pi$ -sistemleri içeren bazı ek türevler naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) yapılarıdır. Bunlar da ftalosiyanın sınıfındadır. Naftalen sistemi için, 1,2-naftalosiyanın (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) olmak üzere iki tür makrosiklik bilinmektedir [36].



Şekil 15. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanınlar

## 1.9. Ftalosiyenin Sentezi

Ftalosiyenler, hemen hemen periyodik tablodaki bütün metallerle sentezlenebilir. Genellikle yüksek kaynama noktalı çözücü kullanılarak, tek adımlı bir reaksiyonla uygun ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, izoindolindiimin veya 1,2-dibromobenzen türevlerinden elde edilebilir.

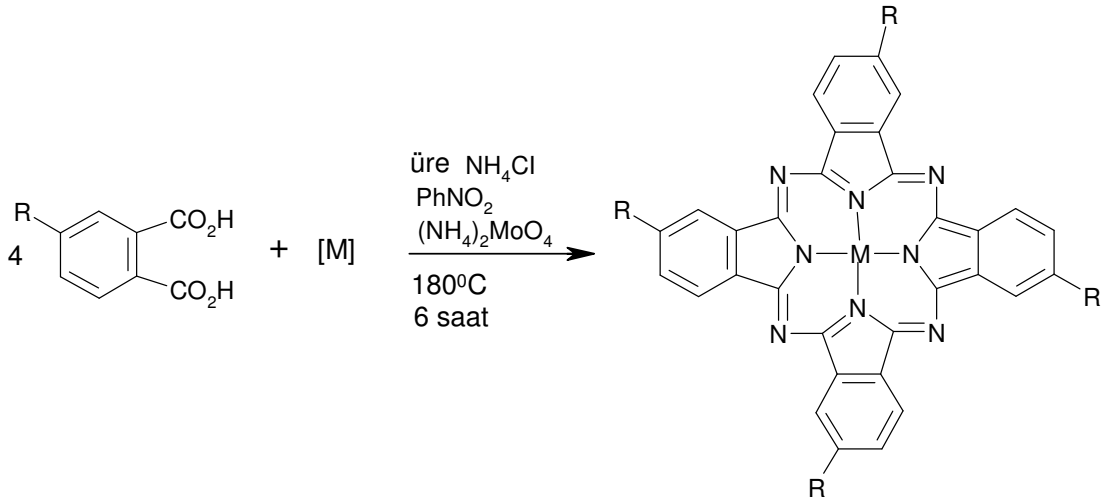
Ayrıca ftalosiyenler, alkali-metal ftalosiyenlerinden metal değişimi ile de elde edilebilirler. Eğer, taze hazırlanmış alkali-metal ftalosiyenin reaksiyon karışımına, hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton donörler ilave edilirse, metalsiz ftalosiyenler ( $H_2Pc$ ) meydana gelir. Diğer yandan, bir alkali-metal ftalosiyenin çözeltisine, uygun metal tuzu katılırsa, metaloftalosiyenin ( $MPc$ ) oluşur.

Ftalosiyenler, uygun substitue veya substitue olmayan başlangıç bileşiklerinin siklotetramerizasyonu sonucu elde edilebilmektedirler. Ftalosiyenlerin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri, reaksiyon şartları ve çeşitleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

### 1.9.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra ham ürün süzüldü ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkandı. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edildi ve kısa süre ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Katı kısım 0.1M NaOH çözeltisinde  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çözüldü ve süzüldü. Çözeltiye NaCl ilave edilerek  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de amonyak çıkışı tamamlanincaya kadar ısıtıldı. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırıldı. Benzer şekilde diğer metaloftalosiyenler de sentezlenebilir [37].

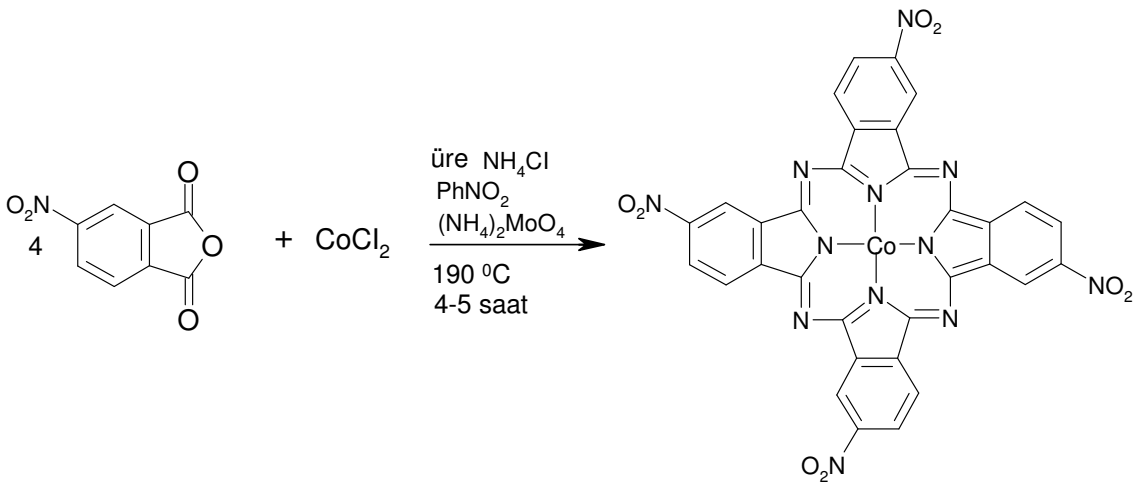




Şekil 16. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.9.2. Ftalik Anhidrit Türevleri Üzerinden

Bu tür maddelerin ftalosiyanın reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir.



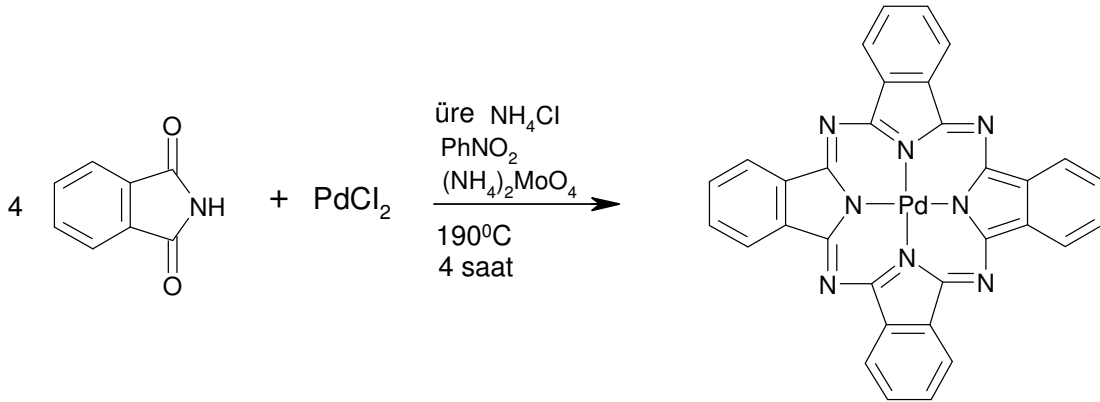
Şekil 17. 4-Nitroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanın sentezi

4-Nitroftalik anhidrid, üre ve  $\text{CoCl}_2$  karışımı, katalizör olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  varlığında  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de nitrobenzen içerisinde 4 saat karıştırıldı. Karışım, soğutulduktan sonra süzülde ve metanol ile yıkandı. Ham ürün, ilk önce 1M HCl ve ardından 1M NaOH çözeltileri ile kaynatıldı ve süzülde. Yıkama suları nötral oluncaya kadar su ile yıkandı. Daha sonra katı MeOH içerisinde karıştırıldı, süzülde ve vakumda 6 saat  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutularak %60 verimle elde edildi [38].

### 1.9.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

Birçok ftalosiyanınin sentezi ftalimidler ile başlamaz. Bu, içerdikleri oksijen nedeniyle olabilir. Çünkü sentez süresince yüksek sıcaklıklarda farklı metallerle metal-oksijen bağları oluşabilir.

$\text{PdCl}_2$ , ftalimid ve üre karışımı katalizör olarak ftalimid miktarının %2'si kadar  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  varlığında,  $\text{PhNO}_2$  içerisinde 4 saat riflaks edildi. Oluşan ürün sırasıyla propan-2-ol, %2-3'lük NaOH ve %2-3'lük HCl ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen PdPc, dört kez konsantre sülfirik asitten kristallendirildi [39].

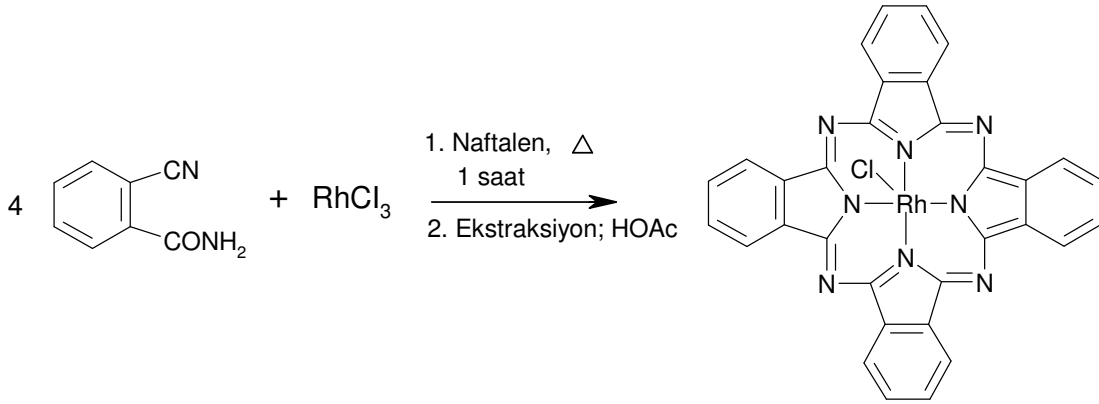


Şekil 18. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanınin sentezi

### 1.9.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

İlk ftalosiyanın olan CuPc, 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında keşfedildi. Bununla birlikte, başlatıcı olarak 2-siyanobenzamid kullanılarak sadece substitue olmayan ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.

$RhCl_3$ , 2-siyanobenzamid ve naftalen karışımı 1 saat ısıtıldı. Oluşan mavi katı, glasiyal asetik asit ile renksiz bir çözelti elde edilinceye kadar Soxhlet cihazında ekstrakte edildi. Asetik asit kalıntılarını uzaklaştırmak için  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurutuldu [35].

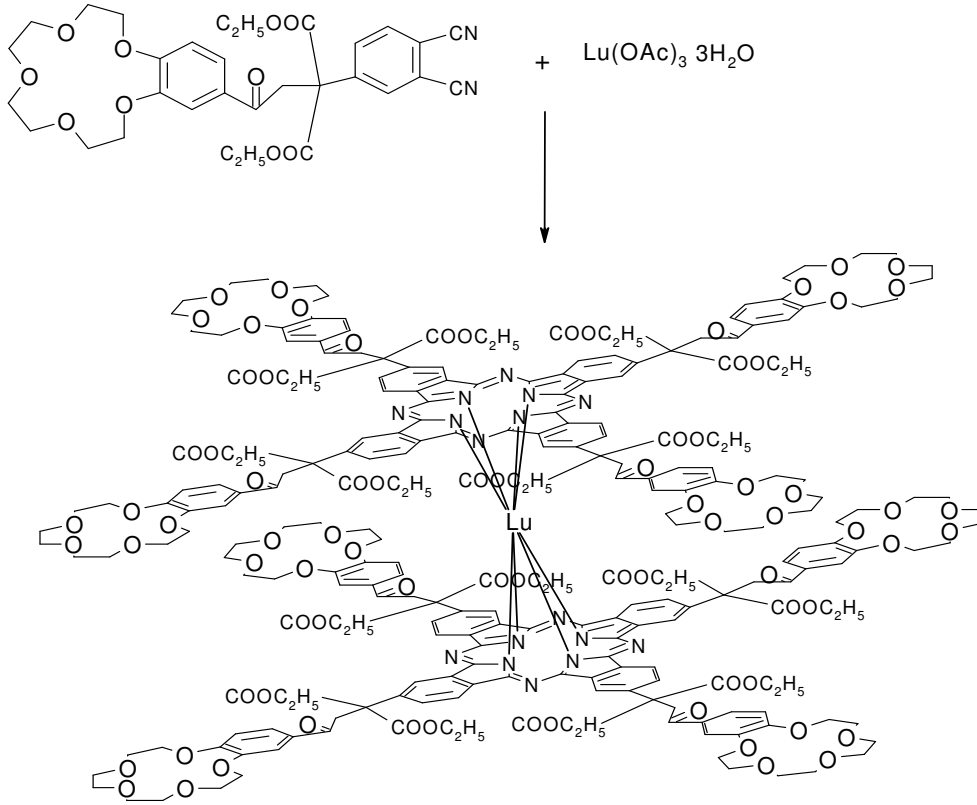


Şekil 19. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.9.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Substitue olmayan ftalosiyanınlar, ftalonitrilin metal, alaşım, metal tuzu ya da metal koordinasyon bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilirler. Çoğu kez, bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime sıcaklığının üzerinde çözücüsüz ısıtılır.

Koçak ve arkadaşlarının sentezlediği iki katlı ftalosiyanın, ftalonitrillerden ftalosiyanın sentezine örnek verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi,  $Lu(OAc)_3 \cdot 3H_2O$ , DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde  $170-175\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Uygulanan kolon kromatografisi ile istenilen çift katlı ftalosiyanın bileşiğine ulaşılmıştır [40].

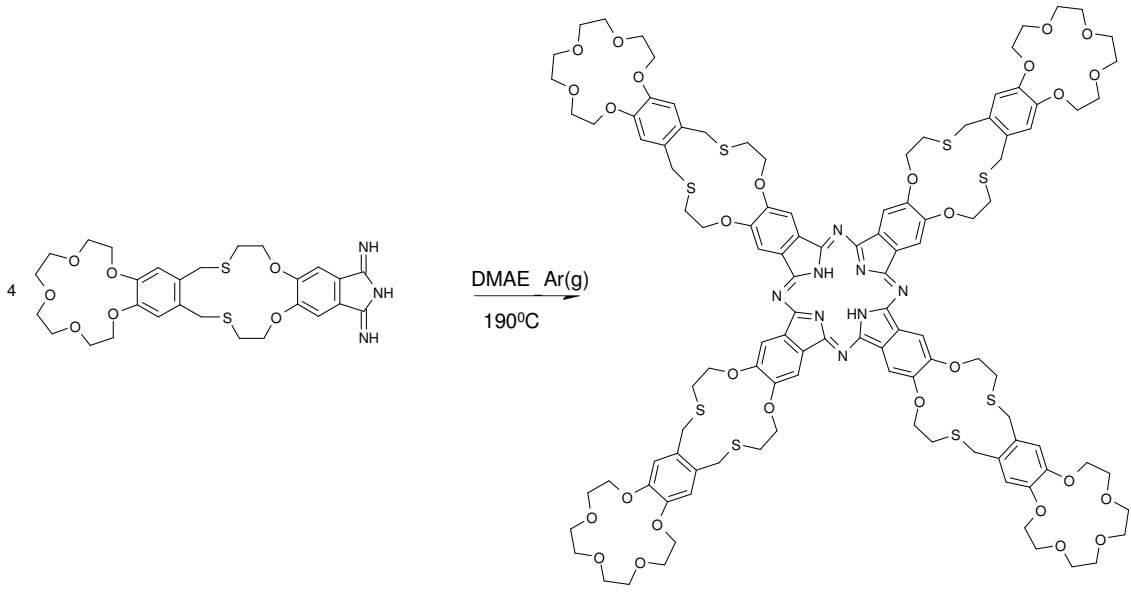


Şekil 20. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.9.6. İzindolindiimin Türevleri Üzerinden

Ftalonitril türevlerinin, sodyum metoksit ve metanollü ortamda içerisinde amonyak gazı geçirilmesi ile ilgili bileşiklerin izindolindiimin türevleri elde edilir. Yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda, diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir.

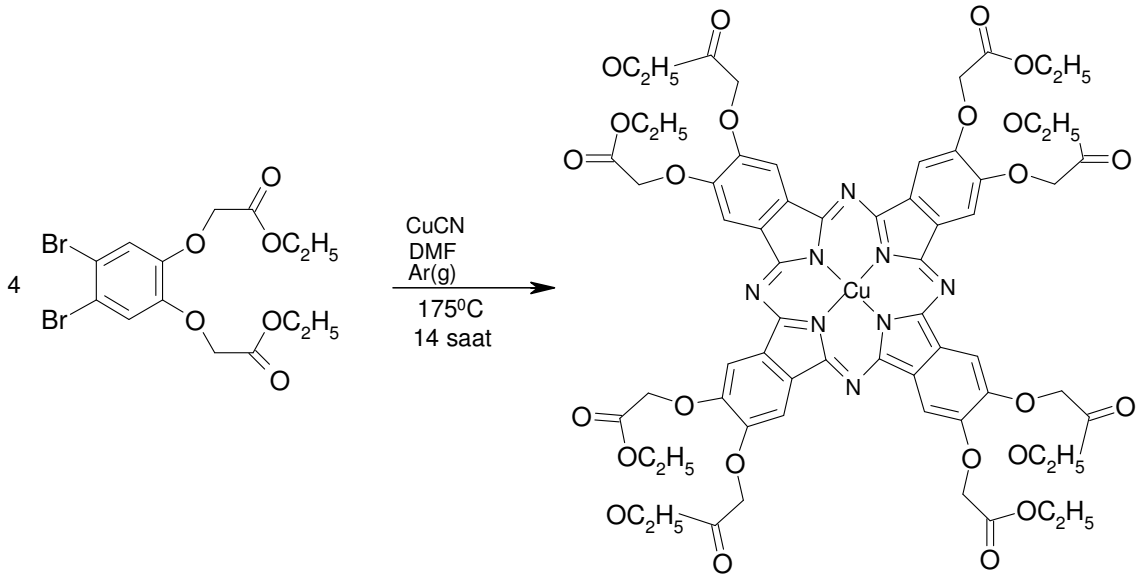
5,6-Disubstitue diminoizindol ve dimetilaminoetanol argon atmosferinde 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulduktan sonra etil asetat ile seyreltildi ve süzüldü. Kalıntı etil asetat, dietil eter ve etanolla yıkandı. Ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [41].



Şekil 21. İzoidolindiiminler üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.9.7. 1,2-Dibromobenzenden

*Rosenmund-von Braun* reaksiyonu ile ftalonitrillerin sentezi sırasında, bazen bakır(II) ftalosiyanine doğrudan dönüşüm meydana gelir.



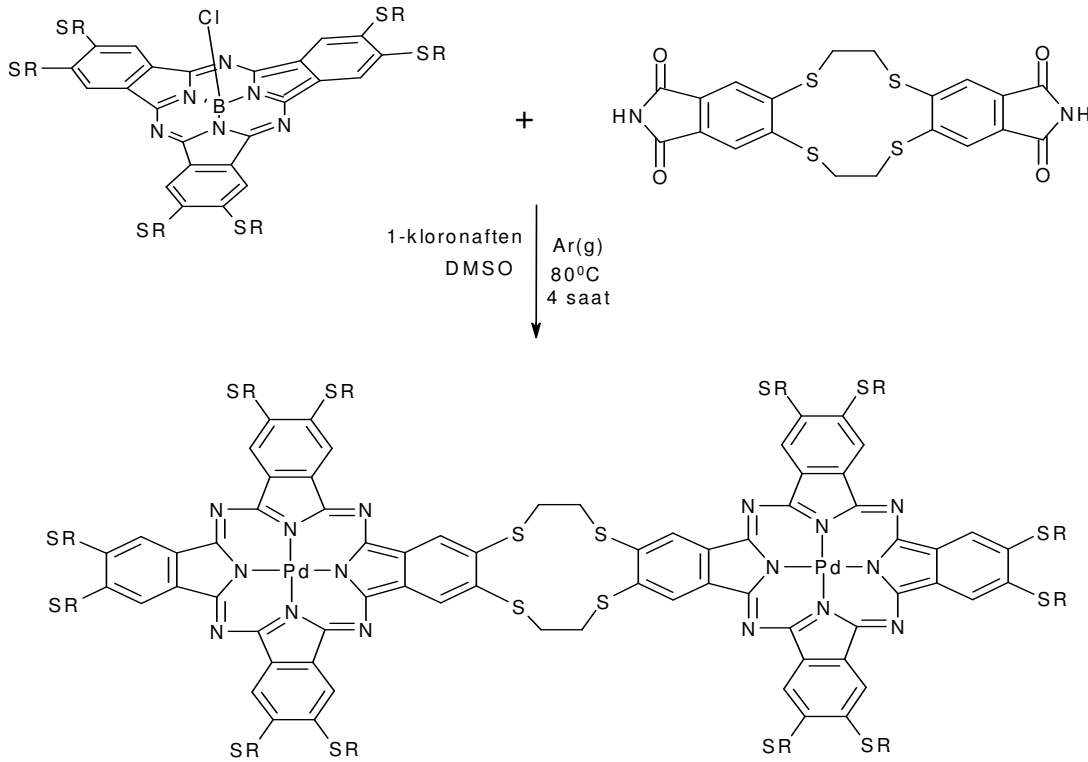
Şekil 22. 1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyanın sentezi

Ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında çoğunlukla yan ürün olarak elde edilen bakır (II) ftalosiyanimler, büyük ya da tek ürünler olarak da elde edilebilirler.

1,2-Bis(etoksikarbonilmetoksi)-4,5-dibromobenzen bileşiği, CuCN ve DMF karışımı, katalitik miktarda piridin varlığında 14 saat karıştırılarak kaynatıldı. Ele gecen ürün 24 saat amonyak ile içerisinden hava geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra su-etanol içerisinde NaCN ile riflaks edilerek CuCN fazlası uzaklaştırıldı. Ürün, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucu elde edildi [42].

### 1.9.8. Halka Büyümesiyle Subftalosiyanimlerden

Kloro[2,3,9,10,16,17-hekzakis(hekziltiyo)-7,12,14,19-diimino-2,5-nitrilo-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazasiklopentadesinato-(2-)-N22,N23,N24]-(T-4)-boron (SubPc), izoindolindiimin bileşiği, susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım,



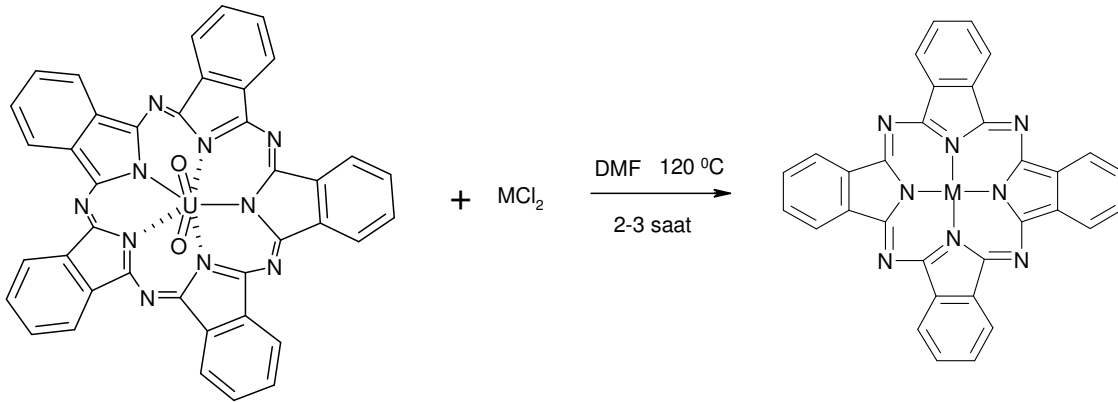
Şekil 23. Subftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanim sentezi

Argon atmosferinde 80 °C'de 4 saat ısıtıldı. Karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilti. Ayrılan mumsu çökelti etanol ile ısıtıldı ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlendi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [43].

### 1.9.9. Halka Büzülmesiyle Superftalosiyanimlerden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş birimli superftalosiyanim makrosikliği, sırasıyla metalsiz ftalosiyanim ya da metal ftalosiyanimler oluşturmak üzere büzülür. Bu reaksiyonun sentetik değerinden fazla bilimsel önemi vardır.

Susuz  $\text{CuCl}_2$ 'ün kuru DMF'deki çözeltisine, dioksouranyum (VI) superftalosiyanim ilave edildi ve karışım 120 °C'de  $\text{N}_2$  atmosferinde 3 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda, çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan katı su, aseton ve etanol ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Viyole renkli, mikrokristalin toz halinde bir madde elde edildi [44].

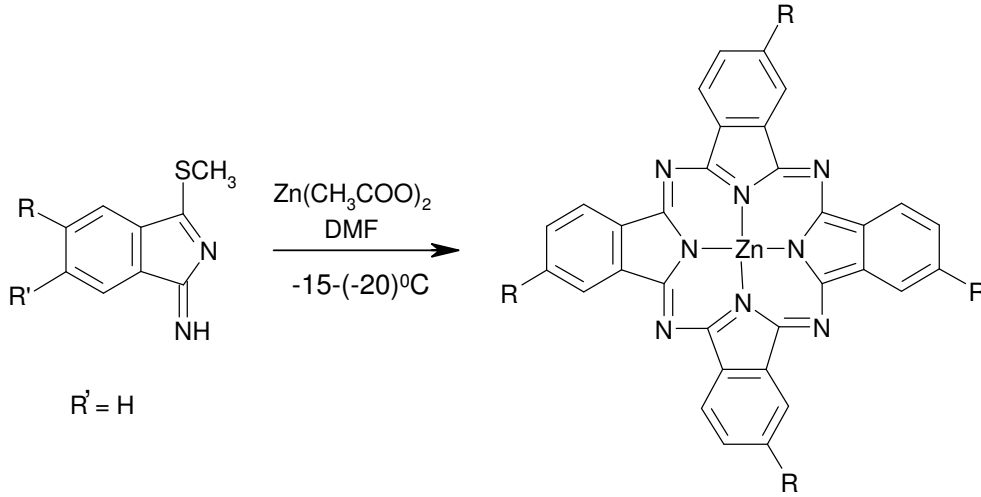


Şekil 24. Superftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanim sentezi

### 1.9.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanim Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanimlerin -20 °C'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin'in DMAE'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanim, %5-18'lik bir verimle elde

edildi. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15-(-20) °C'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanimato Zn(II) elde edilir [45].



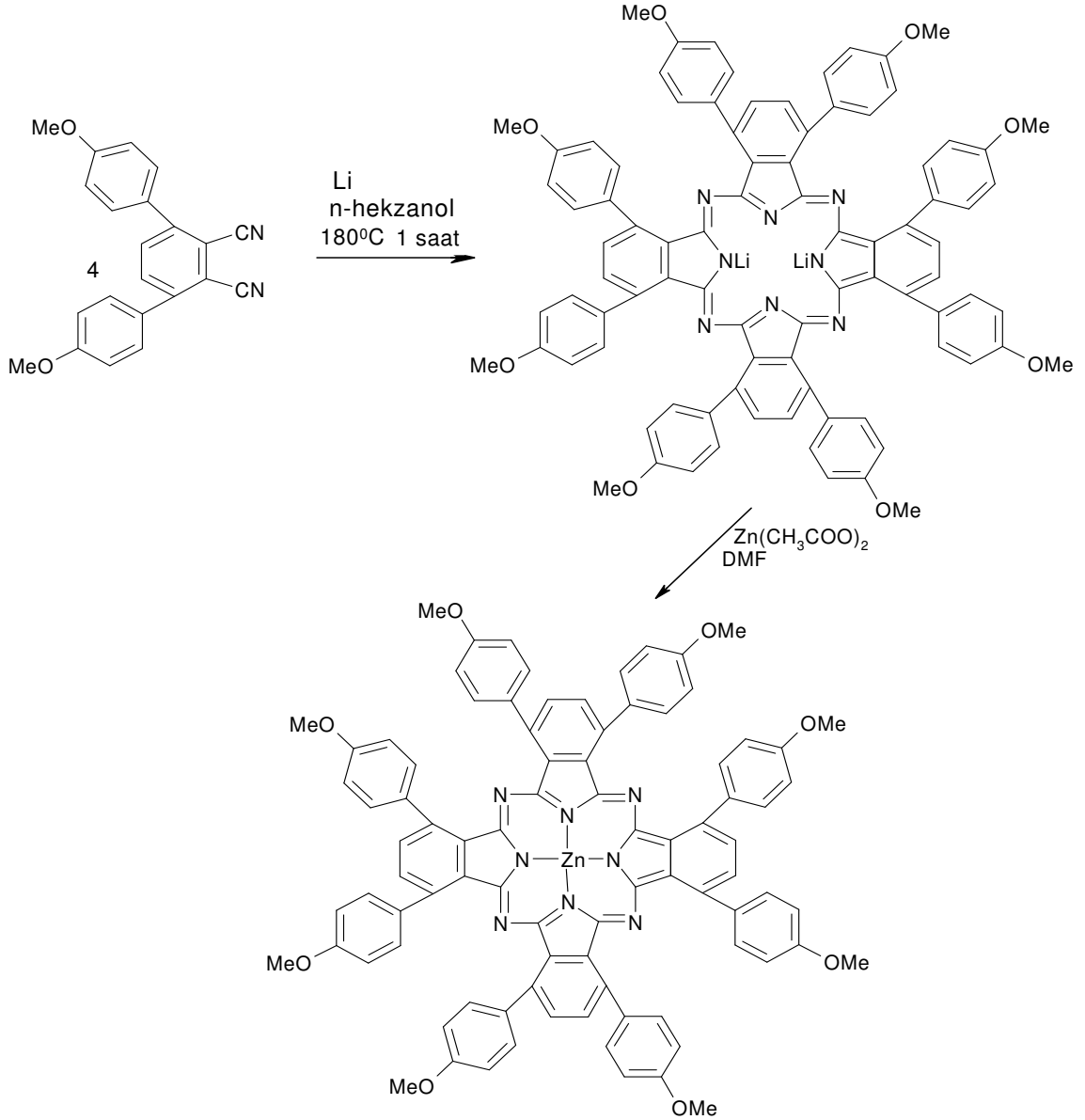
Şekil 25. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanimato Zn(II) sentezi

### 1.9.11. Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyanimatlar

Alkali-metal ftalosiyanimatlar, yaygın olarak uygun ftalosiyanimatın pentan-1-ol gibi bir alkolde lityum ile reaksiyonundan elde edilirler. Eğer sentez süresince yüksek sıcaklıklar gerekli ise, kaynama noktası çok daha yüksek olan oktan-1-ol kullanılır. Reaksiyon karışımı, istenen metal atomunu içeren bir bileşik ile reflaks edilerek uygun metal ftalosiyanimat elde edilir.

Ftalonitril türevi ile lityum hekziloksitin 180 °C'de 1 saat n-hekzanol içerisinde ısıtılması ile alkali-metal ftalosiyanimat elde edildi. Ham ürün asetik asit ile protonlandıktan sonra silikajel kolondan saflaştırıldı. Ele geçen kahverenkli ürün, 20 ekivalent susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile DMF içerisinde reaksiyona sokuldu. 90 dakika sonra çözücü buharlaştırıldı ve kalıntı silikajel kolondan saflaştırılarak elde edildi [46].





Şekil 26. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi

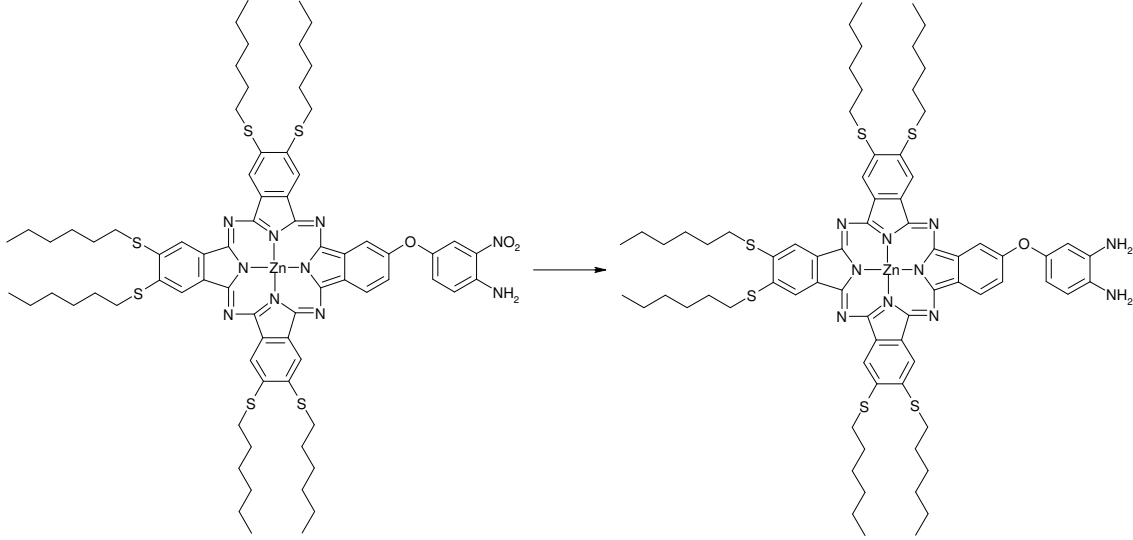
### 1.9.12. Metalsiz Ftalosiyaninlerden

Metal ftalosiyaninler, hidrojen/metal değişimi ile metalsiz ftalosiyaninlerden sentezlenebilirler.

Metalsiz ftalosiyanın ve  $NiCl_2$ 'ün DMF'deki çözeltisi 150 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisine dietil eter ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Kısa alumina kolondan geçirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutuldu [41].



NH<sub>2</sub> grubuna indirgemişlerdir. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan ve çözücü buharlaştırıldıktan sonra ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır [47].

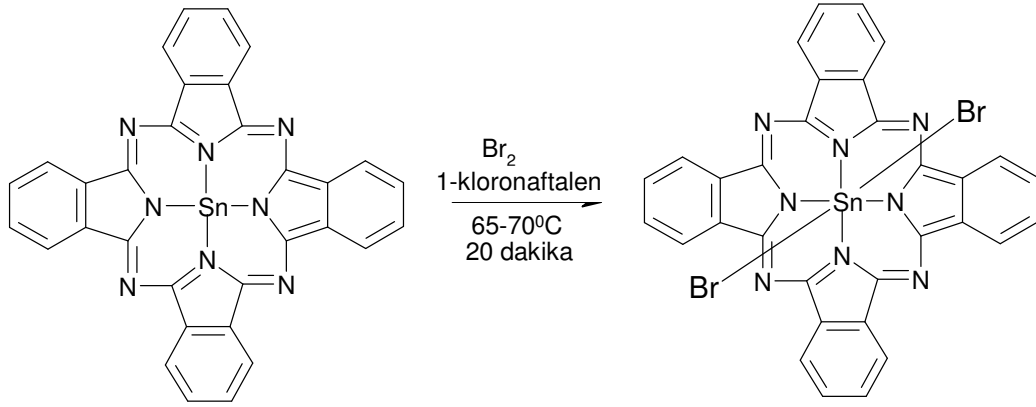


Şekil 28. Ftalosiyanın substituentler ile olan reaksiyonu

### 1.10.2. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

Hemen her metal atomu, ftalosiyanın halkasının merkezine yerleştirilebilir. Merkez metal atomunun kimyasal yapısı, bazen ftalosiyanın makrosikliği tarafından etkilenir. Örneğin, rutenyumun oksidasyon basamağı, metalsiz ftalosiyandan rutenyum ftalosiyanine geçişte +III'den +II'ye değişmektedir. Fakat bu durumun, metal ftalosiyanın koordine olmuş metal kimyası için genelleştirilemeyeceği açıktır. Merkez metal atomunun reaksiyonları, metalin özelliklerine çok bağlıdır

Ftalosiyanın oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyonejen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferik substitüentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, SnPc(II) ve Br<sub>2</sub> karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün SnPc(IV) elde edilir [48].



Şekil 29. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonlar

### 1.10.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler, düzlemsel  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle hem enzimi,  $\text{B}_{12}$  vitamini ve sitokrom P450'ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Bu nedenle, ftalosiyanimlerin katalitik ve fotokatalitik özelliklerine ilgi artmıştır. İlave aksiyal ligandları bağlama kabiliyeti olan geçiş-metal (örneğin, kobalt, demir, rutenyum) ve metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri; oksijen taşıyıcıları olarak, epoksidasyonların oksidasyon katalizörü olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonlarında, fenol ve tiollerin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak görev yaparlar. Bununla birlikte, platin ftalosiyanimler gibi kapalı elektron kabuklu düzlemsel kompleksler de katalitik özellik gösterirler [49, 50, 51].

### 1.11. Genel Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmayan ftalosiyanimler ve bunların metal türevleri, konsantre sülfürik asitte çözümlerini takiben suda çöktürülerek [29] yada süblimasyon ile [30, 31] kolayca saflaştırılabilirler. Ftalosiyanimler, ısı ve aside karşı yüksek kararlılık gösterdikleri için bu klasik saflaştırma yöntemleri onlara uygulanabilmektedir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırmaları da mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte

çözünebilen ftalosiyanimler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür [31].

Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırıcı yan grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Konsantre sülfürik asitte çözüp ardından soğuk su veya buz ile tekrar çöktürmek;
- 2) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler derişik HCl'de çözülüp daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürülerek;
- 3) Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek ve çözücünün uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirme ile;
- 4) Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla;
- 5) Jel-permisyon yöntemi ile;
- 6) Çözünür olmayan ftalosiyanimleri çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle safsızlıkları uzaklaştırarak;
- 7) Çözünür ftalosiyanimleri çözünür olmayan safsızlıklardan çeşitli çözücülerle sıcak ekstraksiyonu yapıp, çözücünün uzaklaştırılması ile veya ekstrakte edilmiş ftalosiyanimin yeniden kristallendirilmesi ile;
- 8) Süblimasyon tekniğiyle;
- 9) Diğler teknikler; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflaştırılabilirler.

Yukarıda bahsedilen saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Substitue ftalosiyanimlerin molekül ağırlığında meydana gelecek artış, substituent gruplar arasındaki dipol etkileşimi artacaktır. Bu etkileşimin artması sonucunda, bu tür ftalosiyanimlerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılması mümkün olmamaktadır [52]. Substitue ftalosiyanimler için zaman zaman uygulanan sülfürik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyanimlerin bazıları sülfürik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Ya da sülfürik asit varlığında bazı substitue metal ftalosiyanimlerin sülfürik asit içerisinde çözünmüyor olmalarına rağmen fenil halkalarının sülfolandığı gözlenmiştir [53]. Bu sebeplerden dolayı, substitue ftalosiyanimlerin sülfürik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur. Amino substitue ftalosiyanimler, HCl asit içerisindeki çözüldükten sonra sulu baz içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünebilir hem de yeniden ftalosiyanimle birlikte çökebilir. Çözünebilir

substitue ftalosiyeninler için kromatografik saflaştırma oldukça sık kullanılan bir yoldur. Fakat ftalosiyeninler oldukça kuvvetli agregasyon özelliği göstermesinden dolayı [54], kolon kromatografisi sırasında elue edilen band saf substitue ftalosiyenin olarak sanılsa da, substitue olmayan türevde içerisinde bulundurabilir. Bundan dolayı TLC’de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek band olarak toplanan fraksiyonların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte elue edilmiş olabilir. Bundan dolayı maddeler bu safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmalıdırlar [54]. Çözünür olmayan substitue ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geri de kalacaktır. Çözünür substitue ftalosiyeninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığında ftalosiyenin ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyenin saflaştırılabilir. Ancak TLC’den saflaştırılmış ftalosiyenini geri kazanmak oldukça zahmetlidir.

## **1.12. Ftalosiyenin Türleri**

### **1.12.1. Metal Ftalosiyeninler (MPc)**

Bir ftalosiyenin sentezi için gerekli olan reaksiyon şartları, makrosiklinin çevresindeki ilave substituentlere ve yapıya eklenen metale bağlıdır. Genel olarak, çözünür substitue türevlerin sentezi, substitue olmayan ftalosiyeninlerin sentezinden çok daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilir. Bunun nedeni, substituentlerin termal duyarlılığıdır. Bununla birlikte, başlangıç maddesinin artan çözünürlüğü ile elde edilen ürünün reaksiyon üzerinde pozitif bir etkisi olabilir. Son zamanlardaki araştırmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklığın düşürülmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir [42]. Çoğu kez uygulanan işlemler, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu [29-31] ile Tomoda’nın metodundan [55, 56] türetilmiştir. Her iki durumda da reaksiyon, riflaks olan pentan-1-ol yada benzer bir alkolde gerçekleştirilir. Tomoda’nın metodunda bir baz olarak katalitik miktarlarda 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead’in metodunda kullanılan lityum alkoksitler, farklı bir metal tuzu ilavesiyle diğer bir metal ftalosiyenin türüne

kolayca dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyanın ara ürününün oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca sülfürik asitle muamele edilerek serbest baz ( $H_2Pc$ ) elde edilebilir.

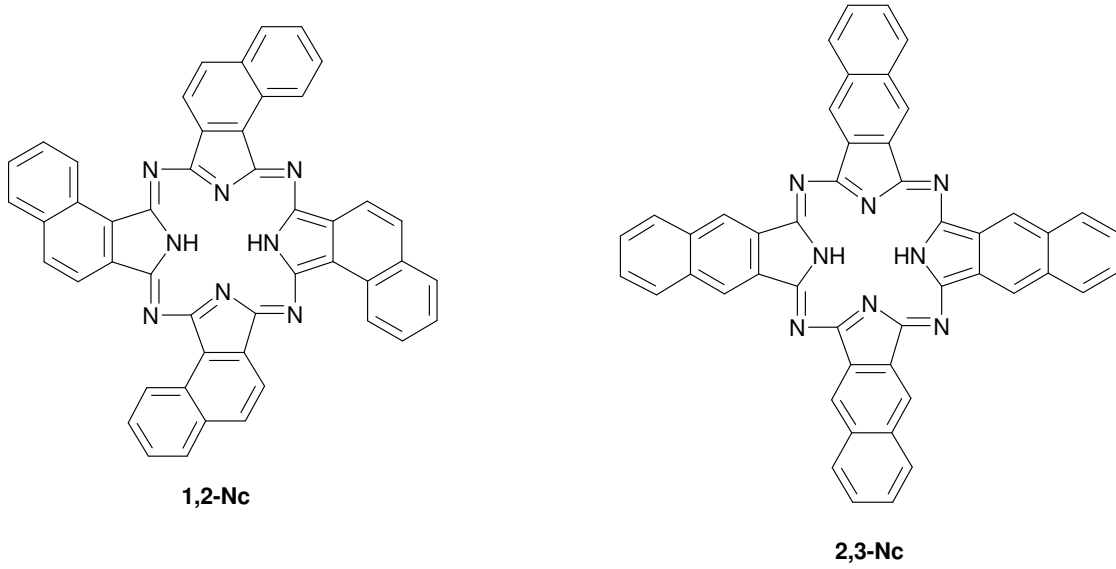
Bu yöntemler farklı merkez atomlar (örneğin,  $H_2$ , Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, vb.) içeren çok sayıda ftalosiyanın sentezinde kullanılmalarına rağmen, bütün metal ftalosiyaninler bu yöntemlerin biriyle elde edilemeyebilir.

### 1.12.2. Metalsiz Ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ )

Metalsiz ftalosiyanın, genellikle ftalonitrilden çözücü kullanarak veya kullanmayarak elde edilebilir. 1-pentanol, 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücüler metalsiz ftalosiyanın hazırlanmasında sıkça kullanılan çözücülerdir [57,58]. Ürünün verimini artırmak için DBU veya susuz  $NH_3$  gibi bazik katalizörler eklenebilir. Baz olarak lityum veya sodyum alkoksit kullanıldığı zaman, reaksiyon sonucunda alkali metal ftalosiyanın meydana gelir. Bu alkali metal ftalosiyanın asit veya su ile muamele edilirse serbest baz olan metalsiz ftalosiyanın türevi elde edilir [59]. Çözücü kullanmadan metalsiz ftalosiyanın sentezi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık  $200\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtılır [60]. Bu yöntemlerin dışında da çeşitli yöntemler kullanılarak metalsiz ftalosiyanın türevleri hazırlanabilir.

### 1.12.3. Naftaftalosiyaninler (Nc)

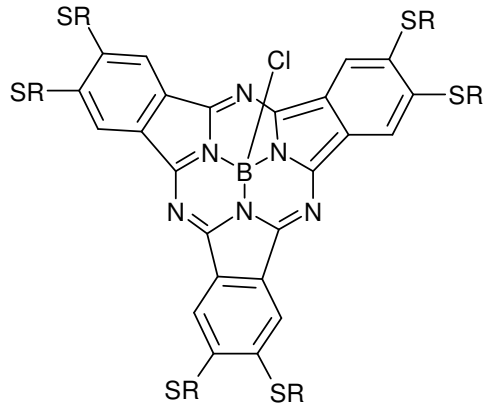
Naftaftalosiyaninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Başlangıç naftalonitril bileşiğine bağlı olarak, iki tür naftaftalosiyanın vardır. Eğer 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 1,2-naftaftalosiyanın (1,2-Nc), 2,3-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 2,3-naftaftalosiyanın (2,3-Nc) elde edilmektedir [61]. Ftalosiyaninlere benzer olarak, ışık spektrumunda yaklaşık 765-790 nm'de Q bandında ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Yapılarında bulundukları ilave  $\pi$  elektron sistemi ile oldukça ilgi çeken bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin ve analoglarının birçok uygulama alanı bulmasına karşın, naftaftalosiyaninler daha az ilgi çekmişlerdir. Bunun nedeni, sentezlenmelerindeki güçlüğün yanı sıra birçok organik çözücü içerisindeki çözünürlüklerinin az olması olarak açıklanabilir. Yapılarındaki ilave  $\pi$  elektron sistemi, bu bileşiklerin potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [62].



Şekil 30. 1,2- ve 2,3-naftalosiyinin

#### 1.12.4. Subftalosiyaninler (SubPc)

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [63]. Genel ftalosiyaninler, yapısında dört diiminoizindol birimi bulundururlar ve düzlemsel yapıdırlar. Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [64].



Şekil 31. Bir subftalosiyanin örneği

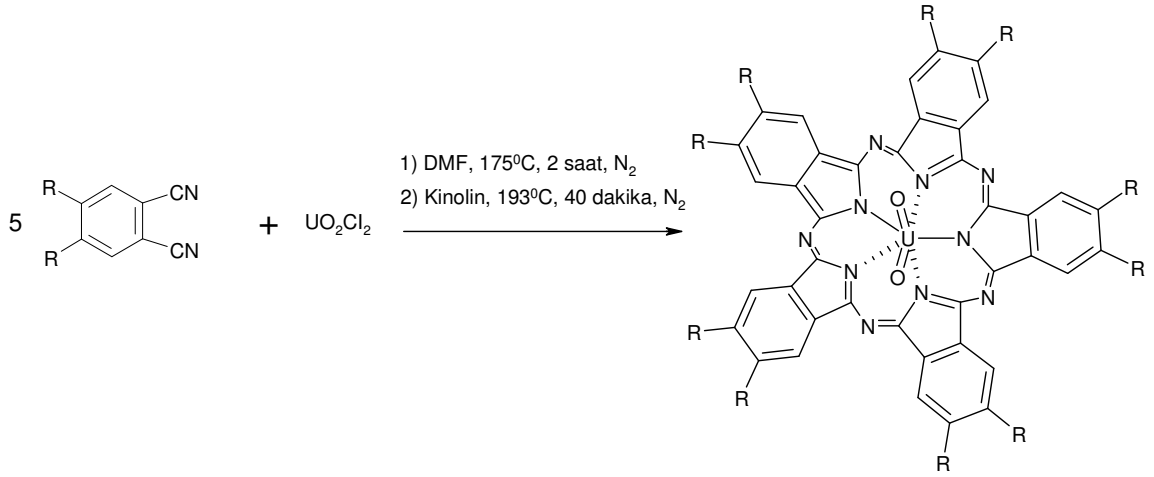


Subftalosiyeninler delokalize olmuş  $14-\pi$  elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyeninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler delokalize olmuş  $20-\pi$  elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyeninler de UV-Vis spektrumunda 302 ve 667 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Her bir izoindolindimin biriminin Q bandı enerji değişimine katkısı yaklaşık  $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Fakat subftalosiyenin (SubPc) ile ftalosiyenin (Pc) halkalarının  $\epsilon$  değerleri karşılaştırıldığında, sırasıyla  $(5-8) \times 10^4$  ve  $(8-24) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. İzoindolindimin birimlerinin sayısı ile orantılı bir artış gözlenememiştir. En büyük değer ftalosiyenin (Pc) için olduğu görülmektedir. Buda ftalosiyenin halkasının düzlemsel olmasına ve  $\pi$  elektron sisteminin subftalosiyeninde düzlemsel olmamasına bağlanmaktadır [34]. Gerek subftalosiyeninler gerekse de subnaftaftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup "kase" biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [65].

### 1.12.5. Süperftalosiyeninler (SuperPc)

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 (diiminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SuperPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler  $22 \pi$ -elektronuna  $(4n+2)$  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  $2.5-2.6 \text{ \AA}$  ya da  $1.85-2.05 \text{ \AA}$ 'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama  $0.20 \text{ \AA}$ 'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman  $914 \text{ nm}$ 'de yoğun bir band,  $810 \text{ nm}$ 'de bir omuz ve  $420 \text{ nm}$ 'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır.

Süperftalosiyeninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz  $UO_2Cl_2$ 'ın siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür. Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler.



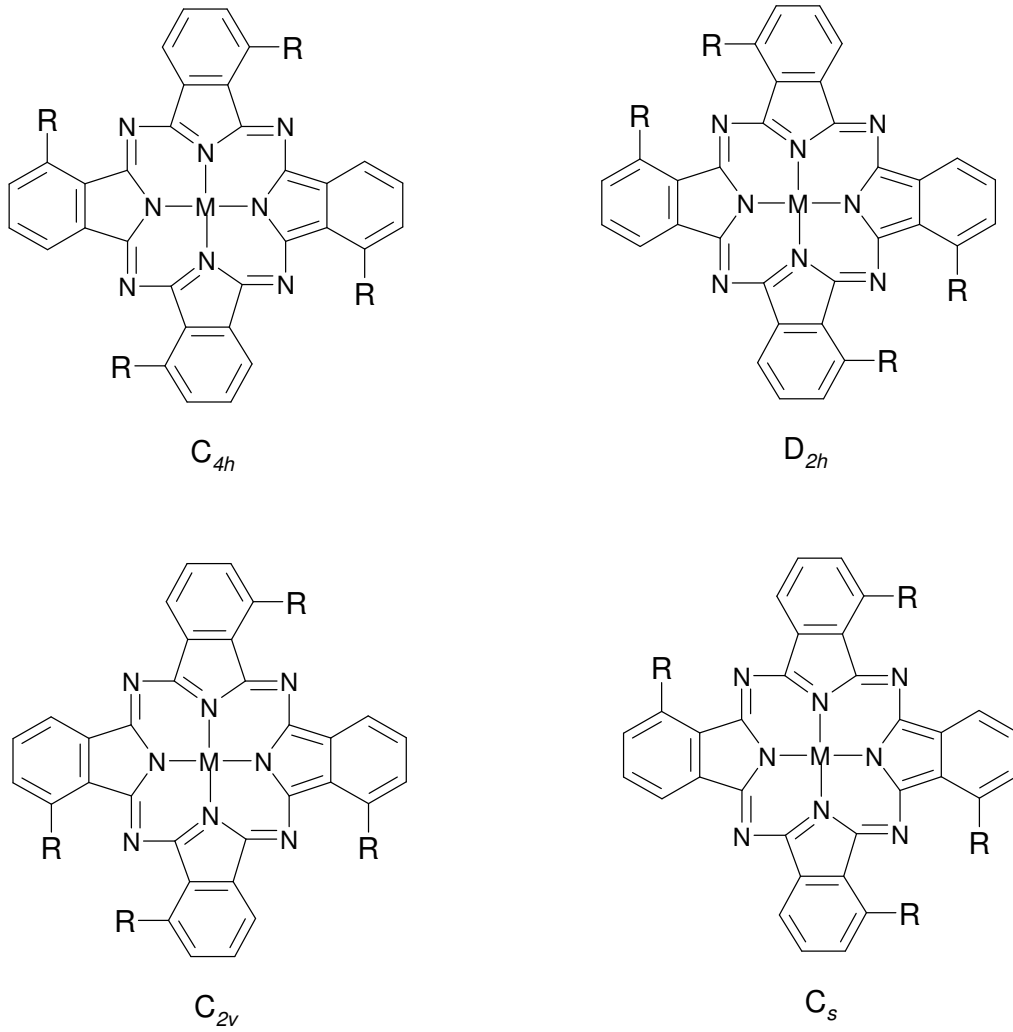
Şekil 32. Substitue süperftalosiyenin sentezi

Süperftalosiyeninlerin asitlerle, metaloftalosiyeninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyaninden dört tane iminoizindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine büzülmesine neden olur, Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ya da  $Fe^{3+}$  ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıli dört alt birimli metal o ftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip  $Sn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyeninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyeninlerin kararlılığını sağlamada ne derecede önemli bir rol oynadığını gösterir [34, 44].

### 1.12.6. Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, bir asimetrik substitue ftalonitrilden başlanarak (3-, 4-, 3,4, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- substitue) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler.

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyenin dört yapısal izomerinin bir karışımını meydana getirirler.



Şekil 33. Asimetrik ftalosiyenin dört yapısal izomerik karışımı

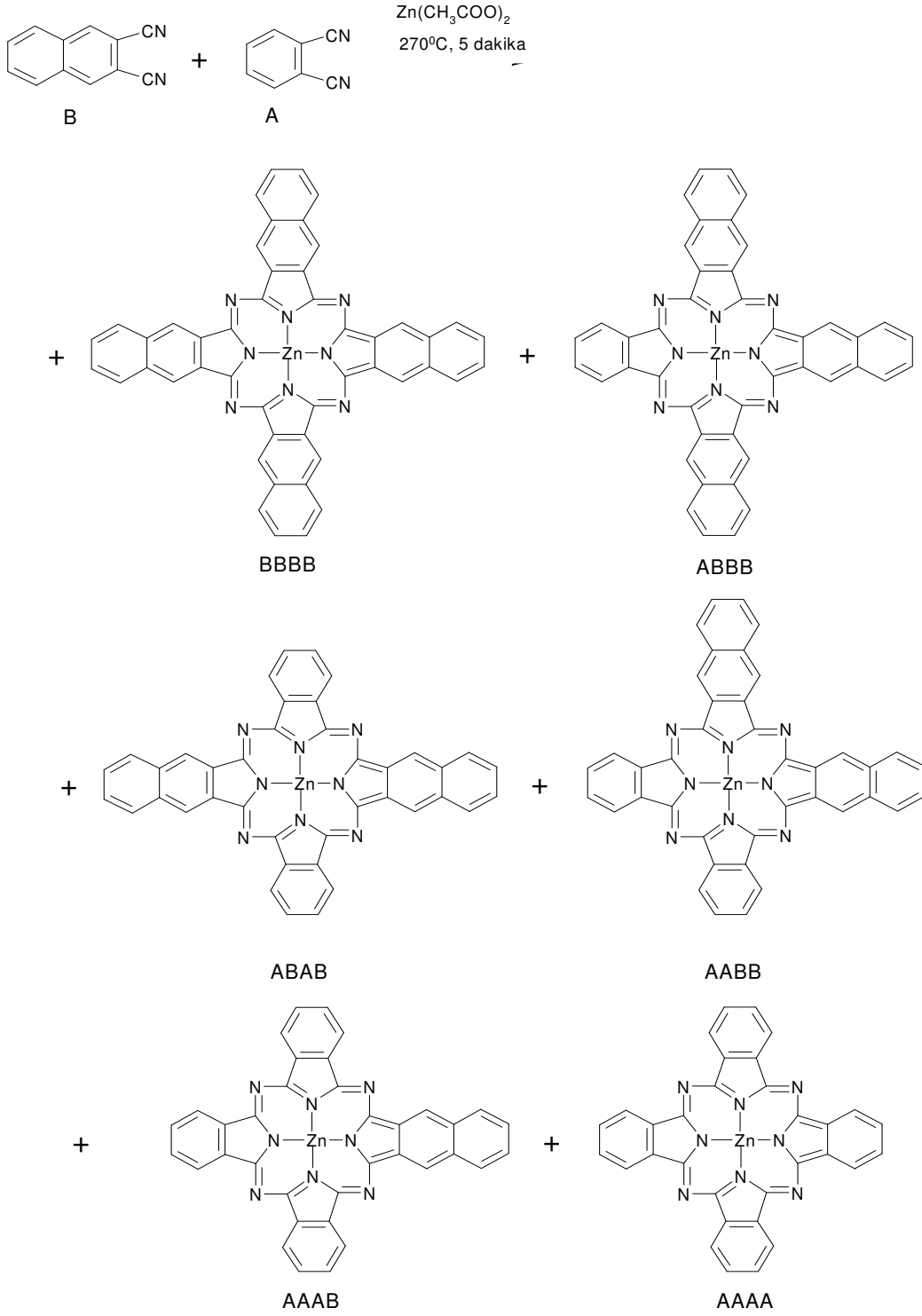
Asimetrik bir substitue ftalosiyenin bir izomerini ayırmak ya da sentezlemek için birçok deneme yapılmasına rağmen, ürün karışımı sadece iki durumda ayrılmıştır [66]. İstatistiksel ürün karışımının kromatografik ayrımından başka, hacimli substituentlerin sterik engellemesinin kullanımı ile  $C_{4h}$  izomerini sentezlemek mümkündür. Örneğin, 7-tert-butilnaftalen-1,2-dikarbonitril hekzan-1-ol içerisinde ısıtıldığında sadece tetra(tert-butil)substitue 1,2-NcFe'nin  $C_{4h}$  izomeri oluşur. Son zamanlarda, 3-substitue

ftalonitrillerde hacimli substituentler kullanılarak bazı 1,8,15,22-substitue saf izomerler düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir.

Aynı substituentleri taşıyan izoindolin birimlerine sahip ftalosiyeninler (tetra- yada oktasubstitue)'in aksine, iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenen düşük simetrik ftalosiyeninlerin sayısı çok azdır. Bu durum, onların sentez ve ayrılmalarındaki güçlüklerden kaynaklanmaktadır. İki farklı izoindolin birimi içeren asimetric ftalosiyeninlerin sentezi için dört yöntem bilinmektedir. Bu yöntemler şunlardır:

- i. Polimer destek yöntemi [67]
- ii. Subftalosiyeninlerin genişlemesi [68]
- iii. 1,3,3-trikloroizoindolin ve izoindolindiiminin reaksiyonu [45]
- iv. İstatistiksel kondenzasyonu takiben ürünlerin ayrılması [69]

İlk iki yöntem kullanılarak, sadece üç benzer ve bir farklı izoindolin biriminden oluşan tek bir ürün elde edilebilir. Üçüncü yöntem, iki benzer izoindolin biriminden oluşan  $D_{2h}$  simetrisindeki doğrusal bir ürünü elde etmede kullanılabilir. Asimetric ftalosiyenin diğer bir türünü sentezlemek için istatistiksel kondenzasyon yöntemi kullanılmalıdır. İki ftalonitrilin böyle bir kondenzasyonundan, altı farklı ftalosiyenin oluşumu mümkündür.

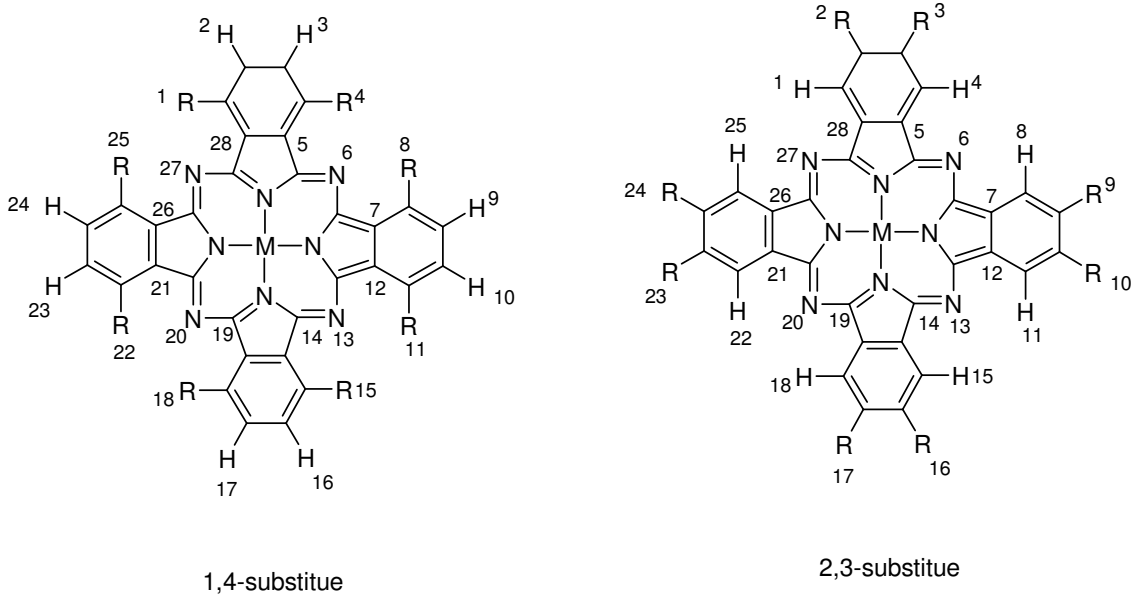


Şekil 34. İki ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanın oluşumu

Elde edilen ftalosiyenin sayısı, bir ftalonitrilin aşırısını kullanarak ya da self-kondenzasyona uğramayan tetrafenilftalonitril benzeri bir ftalonitril kullanılarak azaltılabilir.

### 1.12.7. Çözünür Ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makrosiklinin çevresine uzun zincirli ya da hacimli substituentlerin bağlanmasıyla veya metale ilave aksiyal ligandların bağlanmasıyla artırılabilir [70]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarına substituentlerin yerleşmesi nedeniyle tetra- ve oktasubstite ftalosiyenler sırasıyla 2,3- ve 1,4-substite yapılar olarak adlandırılırlar.



Şekil 35. 1,4- ve 2,3-substite çözünür ftalosiyenler

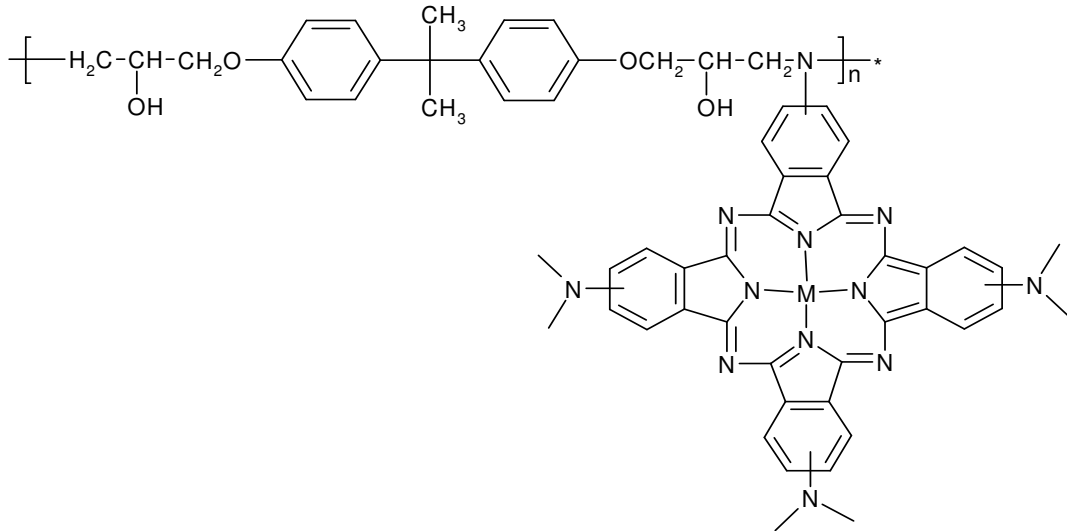
Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-substite ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilirler. Bu en yaygın tetra- ve oktasubstite ftalosiyenlerden başka, 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstite ve 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 - heksadekasubstite ftalosiyenler de sentezlenmiştir [71].

Bu substituentler, yığılmış makrosiklikler arasındaki daha büyük bir mesafeden sorumludurlar ve bu makrosikliklerin solvasyonunu kolaylaştırırlar. Etraflı bir şekilde

incelenen periferel substitue çözümler ftalosiyanimler, tetra- ve oktasubstitue olanlardır. Genellikle, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin çözümlüğü, oktasubstitue analoglarının çözümlüğünden daha fazladır. Bu davranışın ana nedeni, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir [72]. Bu durum, katı halde simetrik oktasubstitue ftalosiyanimler ile karşılaştırıldıklarında, onların daha düşük bir düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca, daha düşük dereceli simetrik izomerler, makrosikliğün çevresindeki substituentlerin daha çok simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan daha yüksek bir dipol momente sahiptirler. Bu yapısal izomerler karışımının ayrılmasının mümkün olduğu kanıtlanmıştır [66].

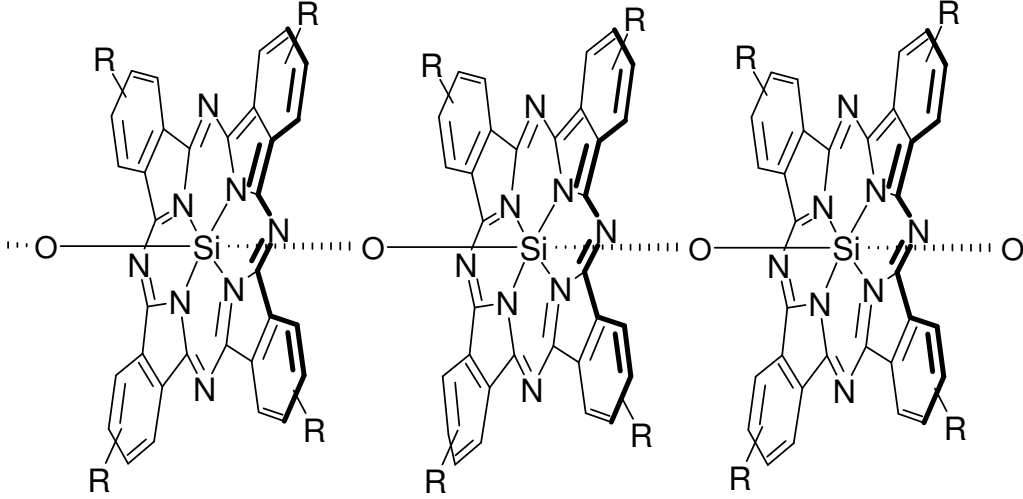
### 1.12.8. Polimerik Ftalosiyanimler

Bir ftalosiyanimin bir polimerle birleşmesi ya da bir ftalosiyanimin bir polimer içine yerleştirilmesi, ilginç özelliklere sahip bileşiklerin sentezinde etkili bir yöntemdir. Ftalosiyanimleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem vardır. En kolay yöntem, ftalosiyanimin bir yan grup vasıtasıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [73].

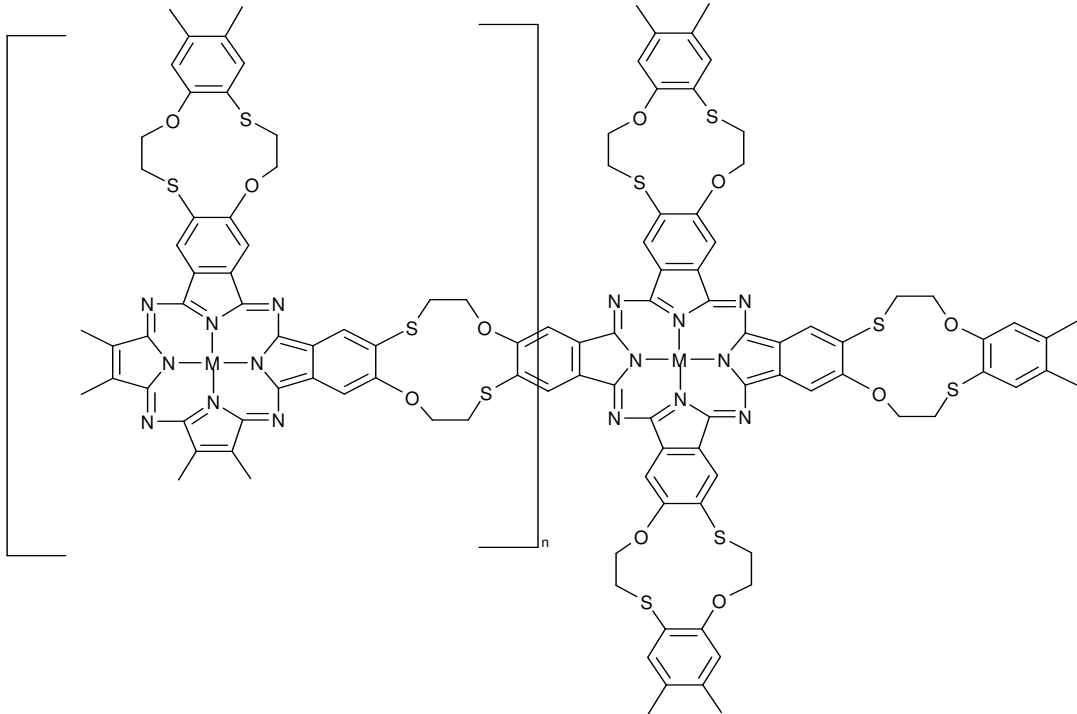


Şekil 36. Ftalosiyanimin bir yan grup ile bir polimer zincirine bağlanması

Ftalosiyenin polimerleri oluşturmanın diğer bir yolu ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atom kullanılmasıdır. Silisyum, germanyum ve kalay gibi elementler oksijen ve diğer kalkojenler ile köprü oluşturabilirler.



Şekil 37. Merkez atom üzerinden polimer oluşturma



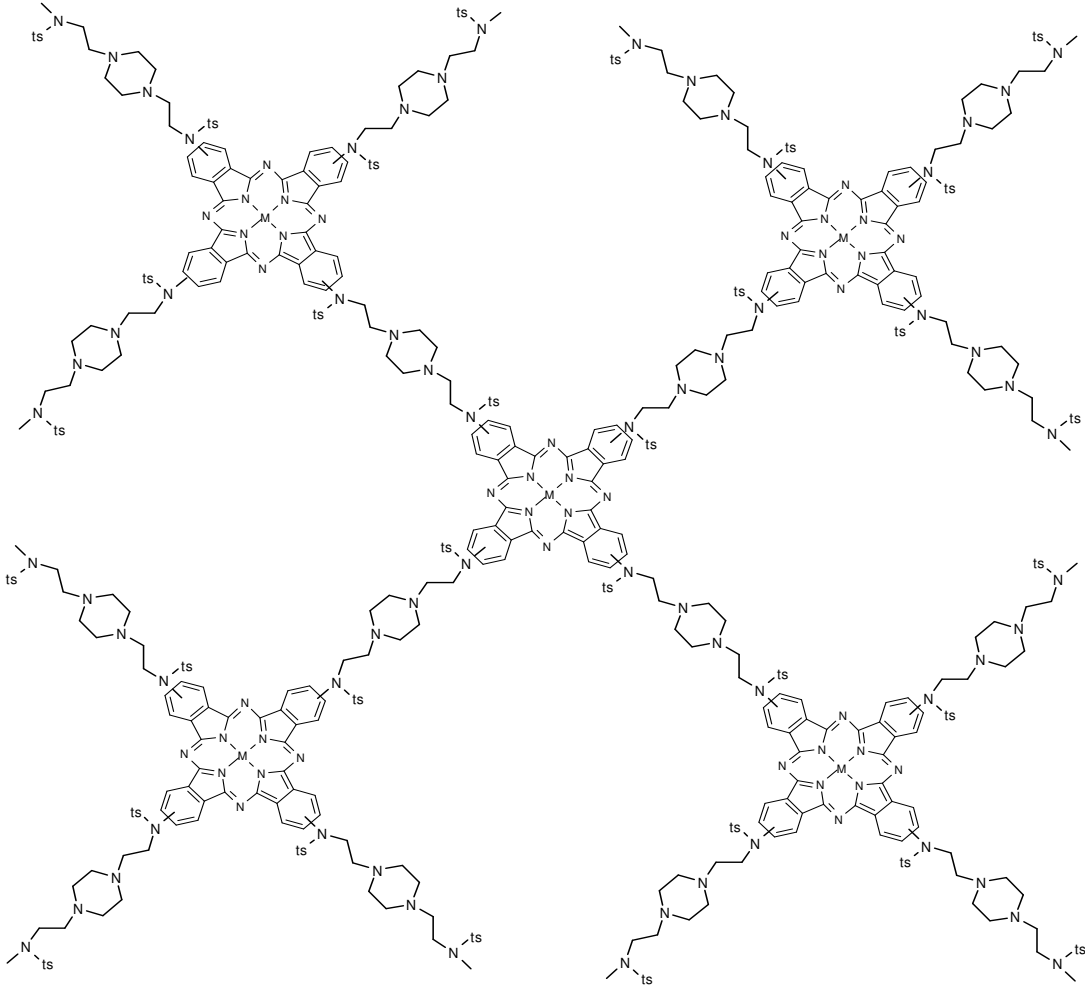
Şekil 38. Düzlemsel polimerize ftalosiyenin  $[PcM]_n$



Bu elementleri içeren ftalosiyanimler, merkez atomlarının polimere bağlanmasıyla poliesterlere katılabilirler.  $[\text{PcSiO}]_n$  için polimerizasyon derecesi (n), 65-140 arasında değişim göstermektedir. Demir oksijen ile sadece bir köprülü dimer oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyanobenzen ve siyanür gibi bidentat ligandlar ile bir polimer oluşturmak üzere diğer bazı geçiş metalleri gibi bağlanabilir [74].

Üçüncü bir yöntem ise, ftalosiyanimleri düzlemsel makrosiklikleri yardımıyla polimerize etmektir (Şekil 39) [75].

Ftalosiyanim network polimerleri elde etmek için diğer bir yaklaşım ise, makrosiklikler arasında köprü birimleri olarak taç eterler ya da dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanımınıdır [76].



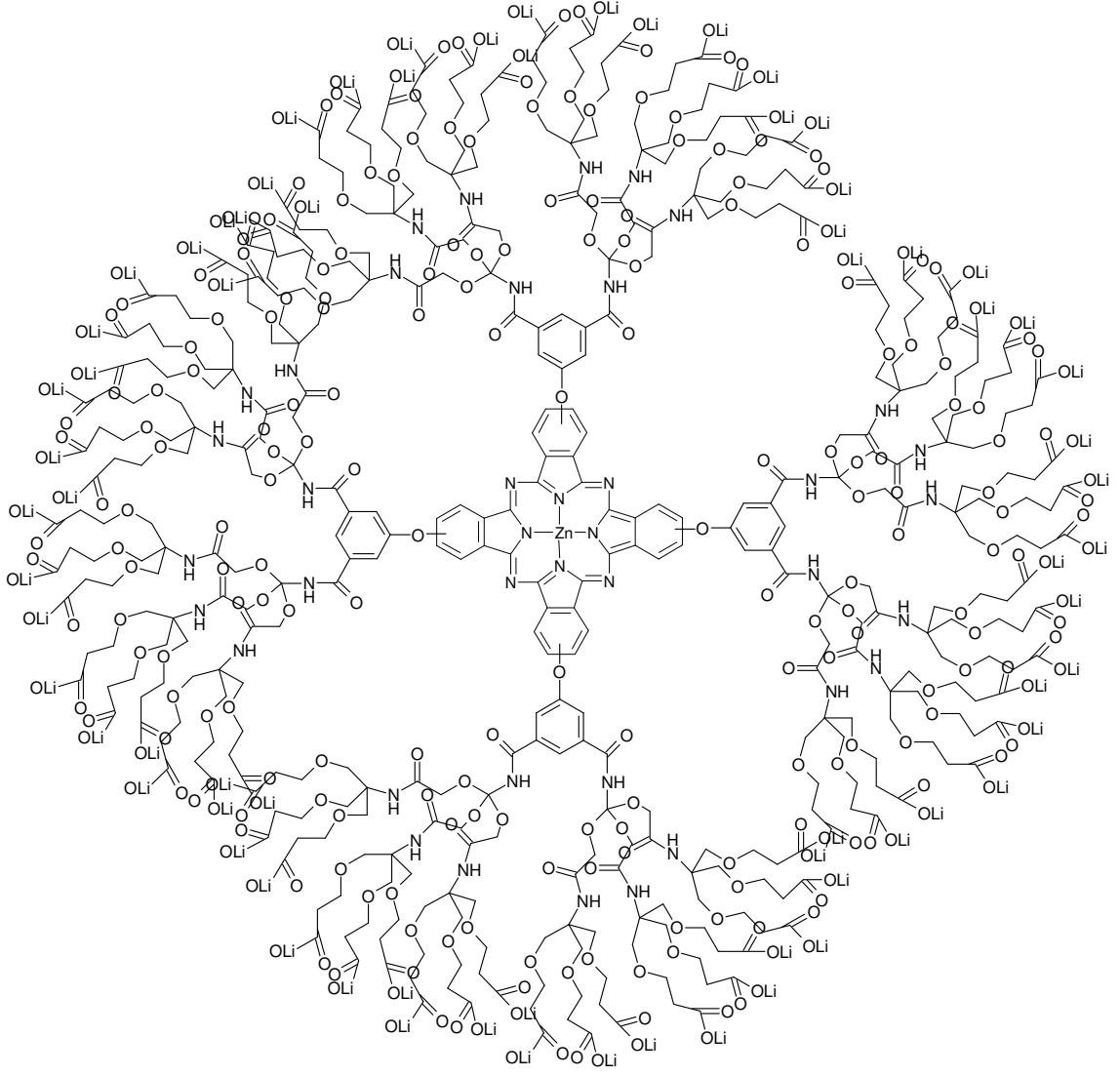
Şekil 39. Network polimer ftalosiyanim

Farklı metotların kullanılması ile elde edilen polimer ftalosiyanimler, siyah, kahverengi veya mavi renkli bileşiklerdir. Siyah ve kahverengi renk, çoğunlukla safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Yapısal olarak tek tip olan polimerler, düşük molekül ağırlıklı analogları ile hemen hemen aynı renge sahiptirler. Co, Cu, Ni ve Al metali içeren polimerler  $H_2SO_4$  ile muamale edilmeye kısa bir süre dayanırlarken Mg, Cd, Pb, Sn ve Fe içeren polimer ftalosiyanimler metallsiz polimer analoglarına dönüşmektedirler. Polimerler  $500\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar iyi termal kararlılık gösterirler. Polimer ftalosiyanimlerden yapılan ince filmleri  $10^{-2}$  ile  $10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$  aralığında iletkenlik gösterirler. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [77].

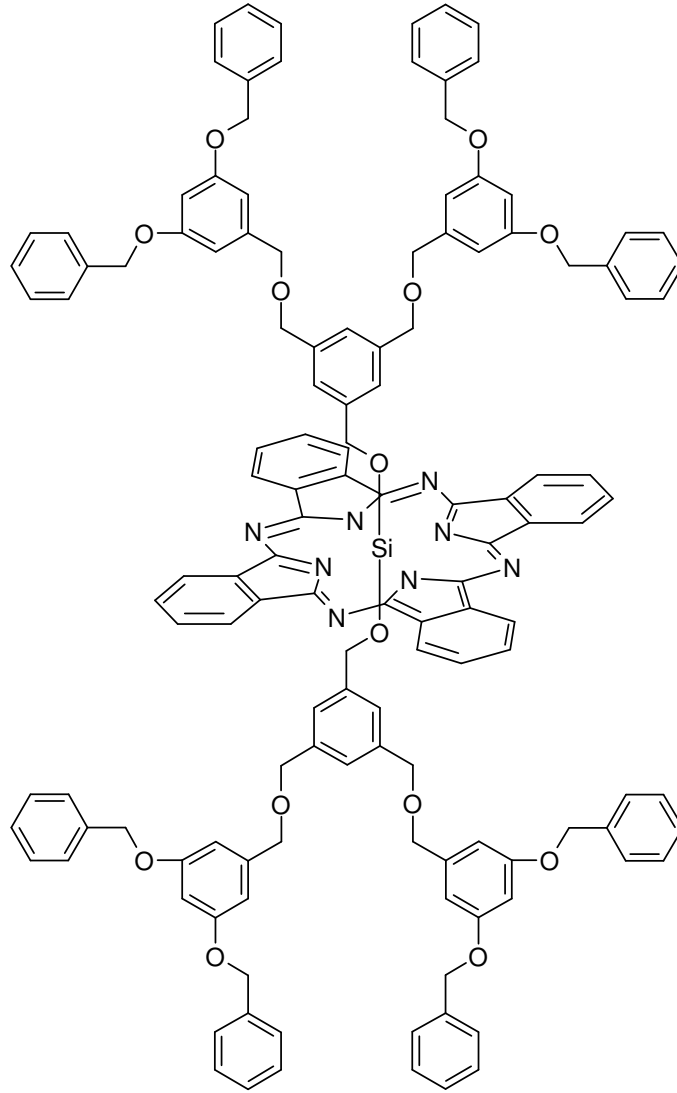
### 1.12.9. Dendritik Ftalosiyanimler

Sentezlenen ilk dendritik ftalosiyanim Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmişti. İlk olarak [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyanim sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanim içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize uğratıldı. Bu reaksiyonun tekrar edilmesi ile ikinci jenerasyon dendrimer elde edildi. İkinci jenerasyon dendrimerin hidroliz edilmesi ile, ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyanim elde edildi [78].

İkinci dendritik ftalosiyanim örneği silikon ftalosiyanimidir. Bu bileşik yukarıdaki dendritik ftalosiyanimden farklıdır. Burada dendritik substituentler direkt olarak ve aksiyal pozisyonlarda merkez atoma bağlanmışlardır [79].



Şekil 40. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın

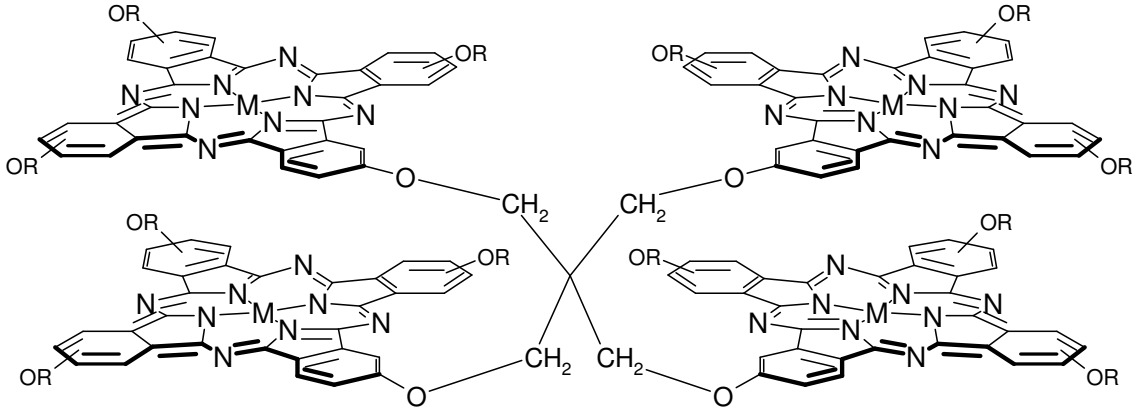


Şekil 41. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanin

### 1.12.10. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Metal ftalosiyaninler, bir fuel hücre katodunda genellikle oksijen indirgeme de kullanılmaktadırlar. Dimerik ve polimerik ftalosiyanin türevleri oksijen indirgeme de mono nükleer türevlerine göre daha etkilidiler. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanin türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanin halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile polinükleer ftalosiyanin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 42). Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaertirol

gurubunun ftalosiyenin merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyenin 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 [54].



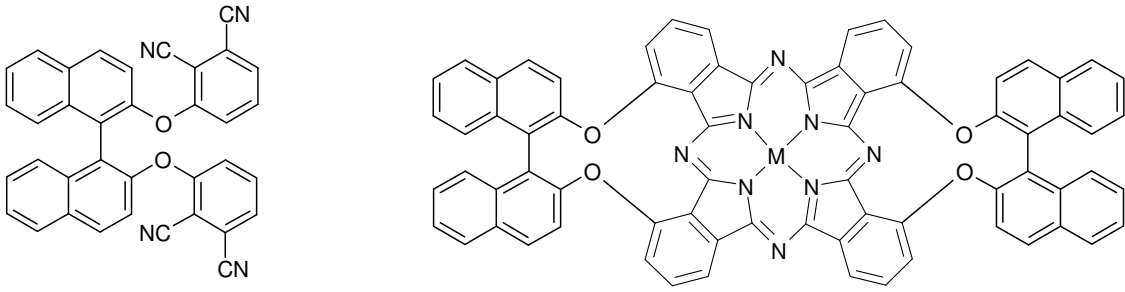
Şekil 42. Çok çekirdekli ftalosiyenin

### 1.12.11. Kiral Ftalosiyenler

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 ftalosiyenlerde kiralite hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyenler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyenlerin moleküler yapılarını kontrol etmekteki güçlük olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda kiral ftalosiyenler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyenler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyenlerin sirküler dikroizm 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 ftalosiyenler üzerinde yoğunlaşmaktadır [80].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyenin ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri bildirilmiştir. Bu bileşiklerin eldesinde

kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan Şekil 43'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktivlik kaybı olmamaktadır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentezi 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 tür kiral ftalosiyanın elde edilmektedir [81].



Şekil. 43. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın

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

### 1.13. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

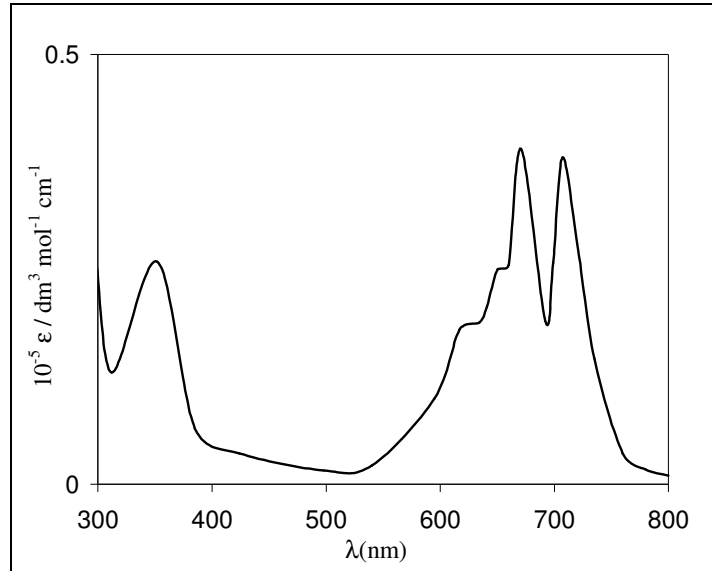
Ftalosiyanınlar, görünen ışığı absorplarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopi açısından çok ilginç özellikler gösterirler. Ayrıca, bu bileşiklerin optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ile kristal özellikleri de ilginç olduğu kadar önemlidir.

### 1.13.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin saflığı ve renk derinliği, görünür ışık spektrumunun sonundaki uzak-kırmızı bölgede 670 nm civarında genellikle  $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'i aşan bir molar absorpsiyon katsayısına sahip izole edilen bir band (Q bandı) ile kendini göstermektedir. İkinci absorpsiyon (B bandı) ise daha az yoğunudur ve görünür spektrumun mavi bölgesine doğru kayarak 340 nm civarında kendini gösterir [82]. Ftalosiyanimlerin kristal, ince film, çözelti ve buhar fazı deneylerinden elde edilmiş UV-Vis spektrumları bildirilmiştir. Bu verilere göre, ftalosiyanim kompleksleri için genellikle beş çeşit spektrum gözlenmektedir.

❖ Metalsiz ftalosiyanimler için genel UV-Vis spektrumu:

Metalsiz ftalosiyanim durumunda, azalan  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu yüzden, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Tüm temel belirgin geçişler x veya y yönlerinde polirize olmaktadır. Bu tür geçişlerin görüldüğü örnek UV-Vis spektrumu Şekil 44'de gösterilmektedir.

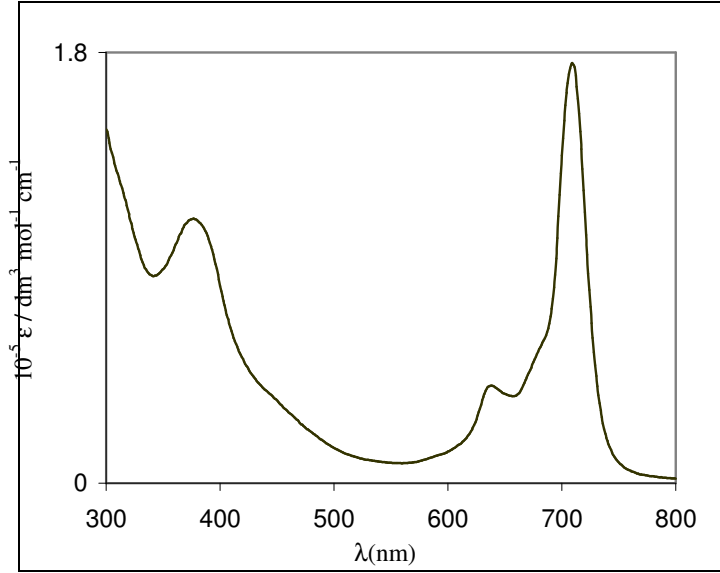


Şekil 44. Metalsiz ftalosiyanim için beklenen UV-Vis spektrumu

❖  $D_{4h}$  simetrisindeki ftalosiyanim kompleksleri için beklenen UV-Vis spektrumu:

$D_{4h}$  simetrisindeki ftalosiyanim kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerinden meydana gelen bandlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-Vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir band ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki

metal ftalosiyaninin 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.  $\pi-\pi^*$  geçişine imkan sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir  $a_{2u}$  ve aynı  $e_g$  orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır. [83]. Bu tür ftalosiyanin komplekslerine ait örnek bir UV-Vis spektrumu Şekil 45’de gösterilmektedir.

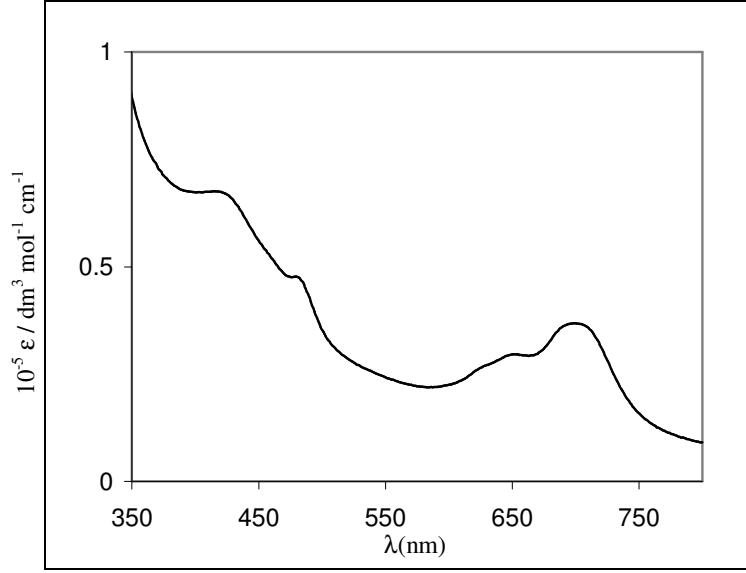


Şekil 45.  $D_{4h}$  simetrisindeki ftalosiyanin kompleksleri için beklenen genel UV-Vis spektrumu

❖ İlave bandların gözleendiği UV-Vis spektrumu:

Genellikle yük transfer bandları olarak adlandırılan ve ftalosiyanin halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin gözleendiği bölgede gözlenen metal-ligand veya ligand-metal yük geçişlerine ait ilave bandları içeren UV-Vis spektrumları da gözlenmiştir. Yük geçişlerinden meydana gelen bu bandlar daha çok 450-600 nm bölgesinde ortaya çıkmaktadır [82]. Yük geçişlerinin gözleendiği bir ftalosiyanin kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil 46’da gösterilmektedir.

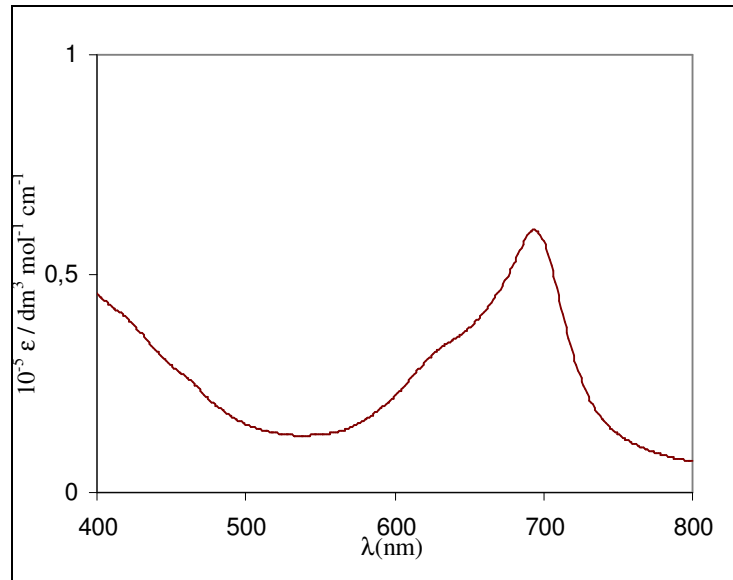




Şekil 46. İlave bandların gözleendiği UV-Vis spektrumu

❖ Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-Vis spektrumu:

Ftalosiyanın türlerinin çözelti içerisinde dimerik türler oluşturduğu, alınan UV-Vis spektrumunda 620 nm civarında gözlenen güçlü bir absorpsiyon ile karakterize edilmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen etkileşim sonucu Q bandının maviye kayması ile ortaya çıkmaktadır. Çözeltideki dimerik türlerinin varlığını gösteren bir UV-Vis spektrumu Şekil 47’de gösterilmektedir.



Şekil 47. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-Vis spektrumu

❖ Ftalosiyenin türlerinin katı halde alınan UV-Vis spektrumu:

Ftalosiyenin türlerinin ince film halinde alınan UV-Vis spektrumları, çözelti halinde alınanlardan farklılık göstermektedir. Katı halde Q bandı çok yayvan bir şekilde yaklaşık 500-750 nm arasında gözlenmektedir. Katı halde ftalosiyeninlerin spektrumları, band durumlarında da kaymalara neden olan uyarılma kaplingi etkilerinden dolayı genişlemektedir.

### 1.13.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının, makrosiklik  $\pi$ -sistemi nedeniyle büyük diyamanyetik halka akım kaymaları gösterdiği bilinmektedir [84]. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlanmış ligandların protonları, yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterirler. Yüksek alana kayma, makrosiklikteki protonların ilgili durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik  $^1\text{H-NMR}$  kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Son zamanlarda, düzlemsel ftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının, agregasyon olayı nedeniyle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma gösterdiği belirlenmiştir [59]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligandlarla ya da 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenirse, bu etki azaltılabilir.

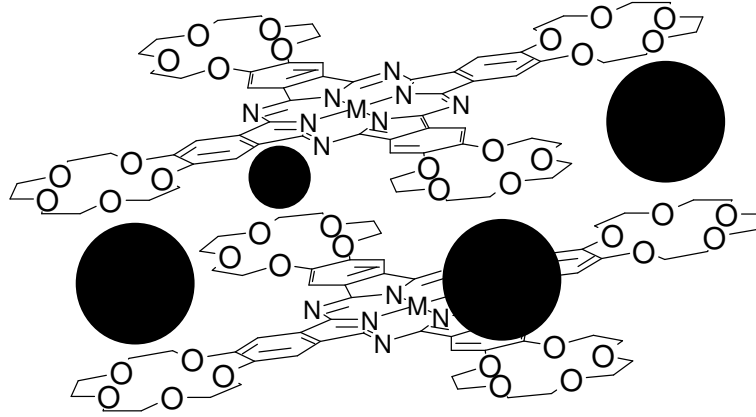
### 1.14. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çözünmesinde, çoğunlukla halkayı ya da merkezdeki metal atomunu ilgilendiren bir redoks reaksiyonu söz konusudur. Metal ftalosiyeninlerin halka sistemi ve metal atomu ile ilgili olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları hoş renklere sahip çözeltilerin ortaya çıkmasında etkilidir. Bu reaksiyonlar özellikle çözeltilerdeki renk tonları üzerinde etkilidir.

Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyenin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine agregasyon adı verilir. Ftalosiyeninlerin en çarpıcı çözelti özelliği olan agregasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır. Burada

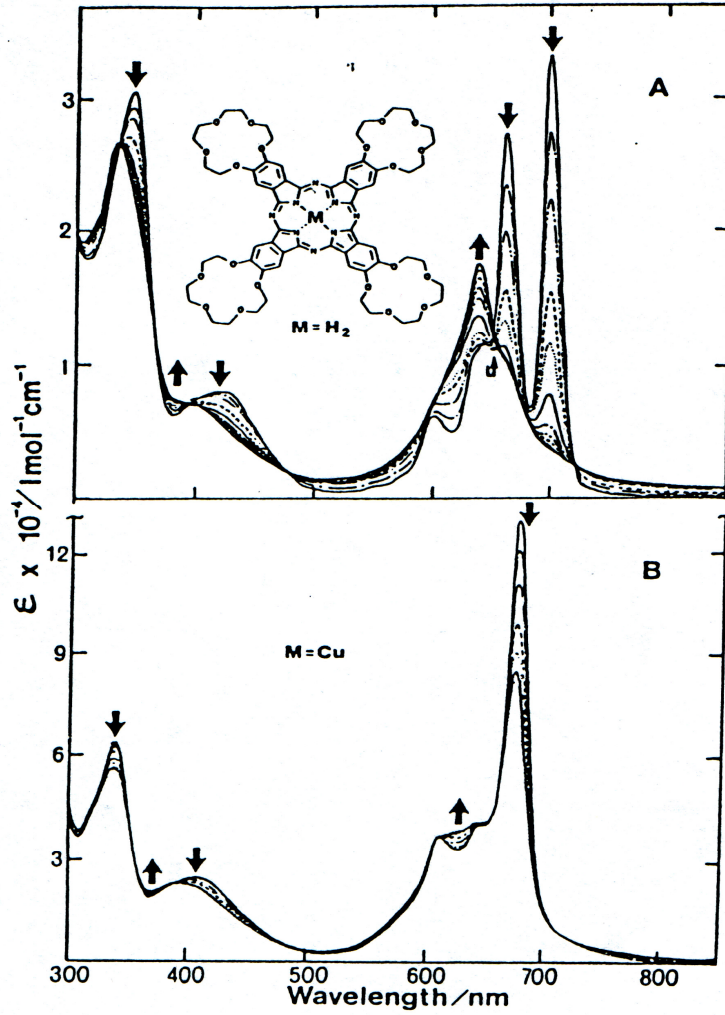
agregasyona yani moleküllerin üstüste istiflenmelerine neden olan faktörler şöyle sıralanabilir:

a) Taç eter halkalarını ya da diğer benzeri makrosiklik halkaları substituent olarak içeren ftalosiyanın  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{2+}$  gibi katyonlarla verdikleri sandviç şeklindeki kompleksler, bu ftalosiyanın moleküllerinin makrosiklik halkaları üzerinden istiflenmelerine neden olurlar [57, 85].



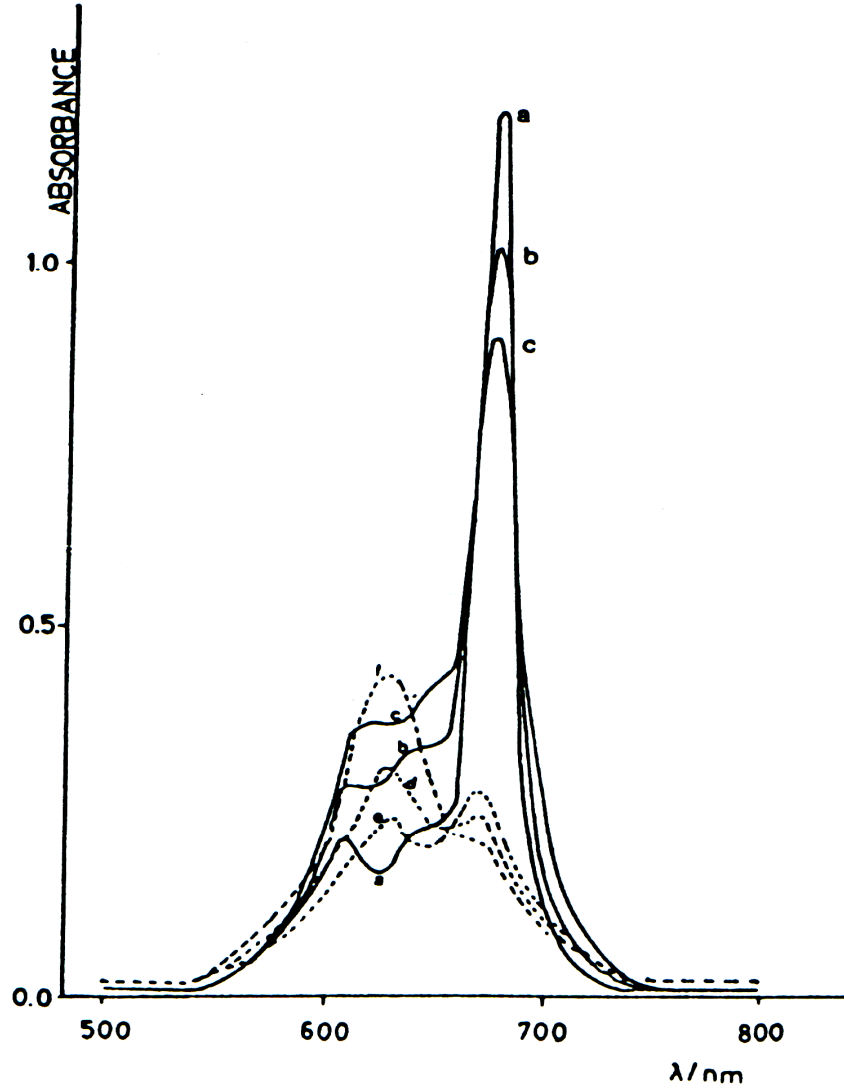
Şekil 48. Tetrakis (benzo-15-taç-5) substitue metal ftalosiyanın makrosiklik halka üzerinden  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{2+}$  ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi

Agregasyon olarak adlandırılan bu olay, monomer halindeki ftalosiyanın absorpsiyon spektrumunda monomer bantları olarak belirlenen 660-700 nm arasındaki Q bantlarının maviye kaymasına (görünür bölgede piklerin kırmızı bölgeden, daha düşük dalga boylu mavi bölgeye kayması) neden olur. Böylece 40-60 nm'lik kayma ile dimer pikleri olarak belirlenen yeni pikler 620-640 nm'de ortaya çıkar. Bu değişikliklerin yanında, varolan absorpsiyon şiddetlerindeki azalmalar ve piklerin keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşmaları da yine agregasyon olayının bir sonucudur [57].



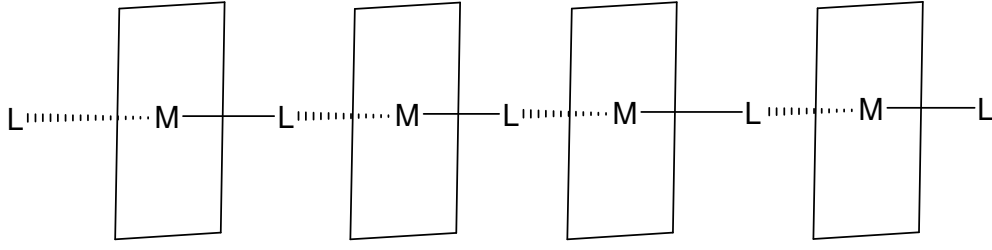
Şekil 49.  $H_2Pc$  (A) ve  $CuPc$  (B)'nin  $CHCl_3$  içinde alınan absorpsiyon spektrumları, kasyon konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değişiklikler; A için  $CH_3COOK$  ve B için  $CH_3COONa$ 'nın metanoldeki çözeltileri kullanılmıştır

b) Substituent olarak makrosiklik halka ya da farklı grupları içeren substitue ftalosiyeninler farklı çözücüler içerisinde spektrumları alındığında, makrosiklik substitue ftalosiyeninlerde kationların neden olduğu agregasyon değişikliklerine benzer değişikliklerin ortaya çıktığı görülmüştür [86]. Organik çözücülerde iyi çözünen ftalosiyeninlerde agregasyona neden olan diğer bir etken de çözücüdür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar [86].



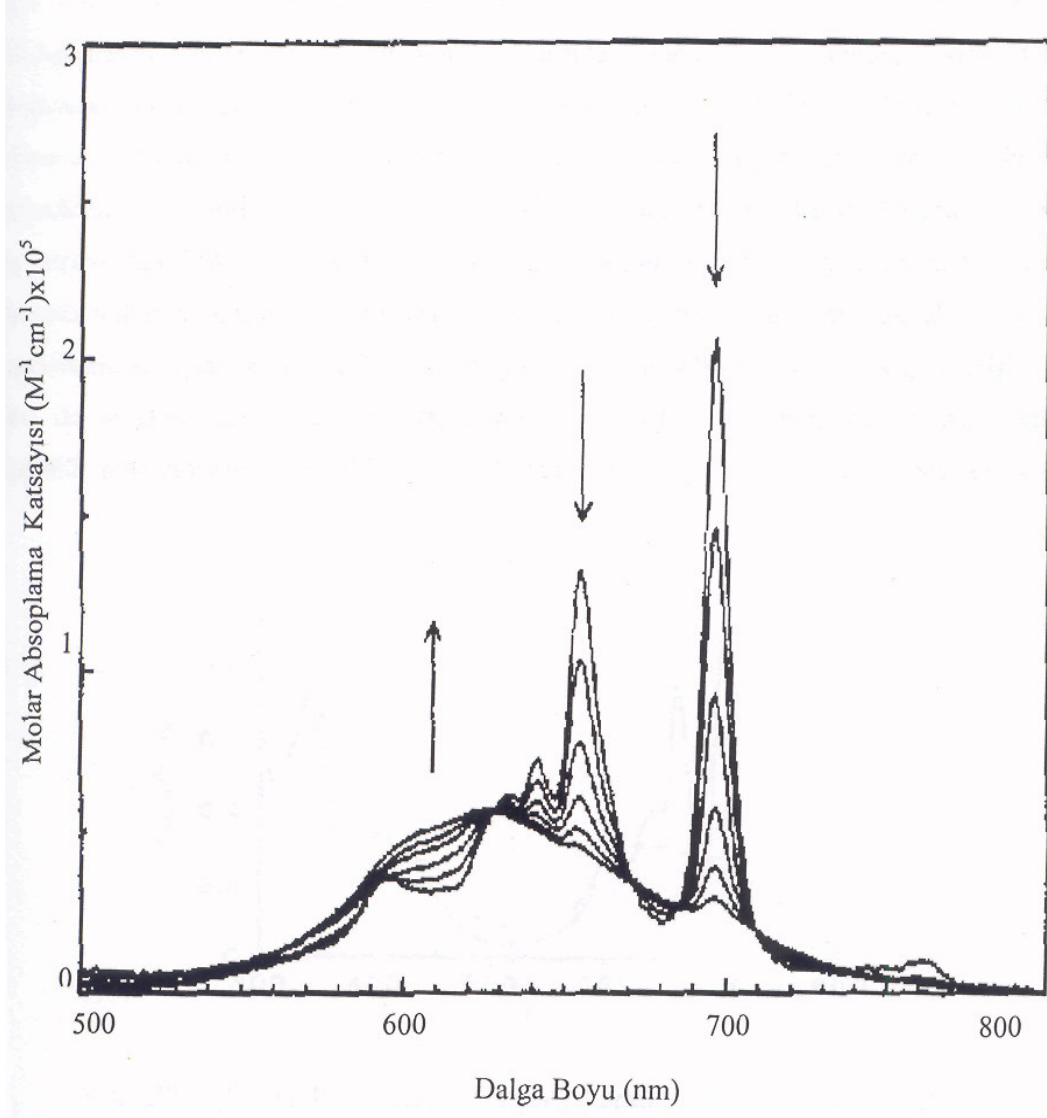
Şekil 50. Substitue grup olarak 18-taç-6'yı içeren CuPc'nin absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler. a) kloroform b) diklorometan c) piridin d) etanol e) n-butanol f) metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agregasyona uğramaktadırlar

c) Metal ftalosiyanimlerde, ftalosiyanim halkalarının merkezdeki atom üzerinden pirazin, tetrapirazin, 4,4'-bipiridin, p-disiyanobenzen gibi iki dişli ligandlar ile birbirine bağlanması da "agregasyon" olarak değerlendirilebilir [86].



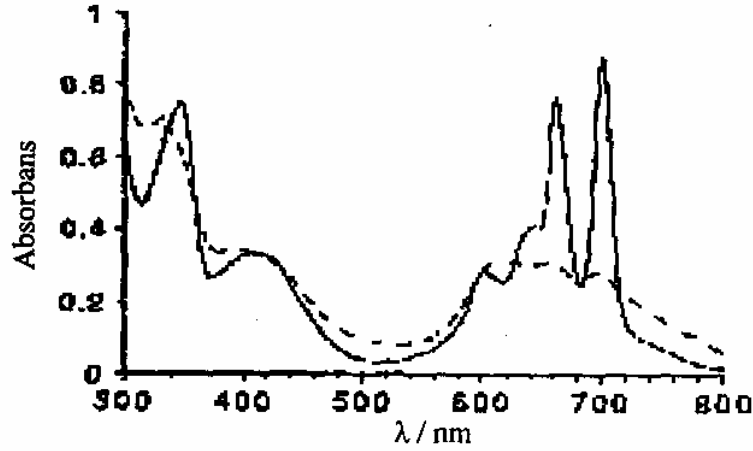
Şekil 51. L iki dişli aksiyal ligandlar ile birbirine bağlanan metal ftalosiyanimler

Yapılan deneysel çalışmalar konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-(3,7-dimetiletoksi)ftalosiyanimin ( $H_2Pc$ ) dodekan çözeltilisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu incelenmiştir (Şekil 52). Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözünün etkisinden kaynaklı agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyanim çözeltilisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [87]. Bunun nedeni konsantrasyon artışı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



Şekil 52. H<sub>2</sub>Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı ( $7.74 \times 10^{-6}$ - $4.89 \times 10^{-4}$ M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir

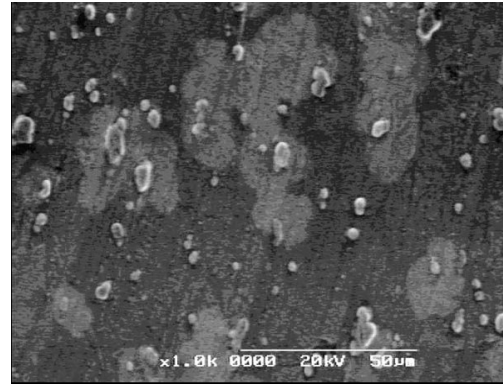
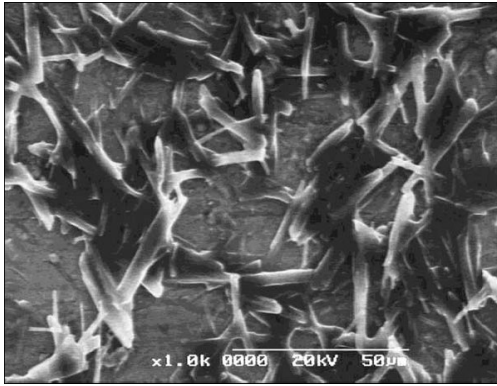
Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Bu konuyla ilgili bir çalışma Nolte ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Sentezledikleri maddenin yaklaşık 25 °C'de UV-Vis spektrumunda 614 nm'de yayvan bir bant gözlemişlerdir. Bu da maddenin dimer halinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra sıcaklığı 50 °C'ye çıkartarak tekrar UV-Vis spektrumu almışlar ve 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlemişlerdir. Bu da sıcaklık artışı zaman agregasyonun azaldığını ve monomer forma dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 53) [95].



Şekil 53. H<sub>2</sub>Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu

### 1.15. Ftalosiyanın Kristal Yapıları

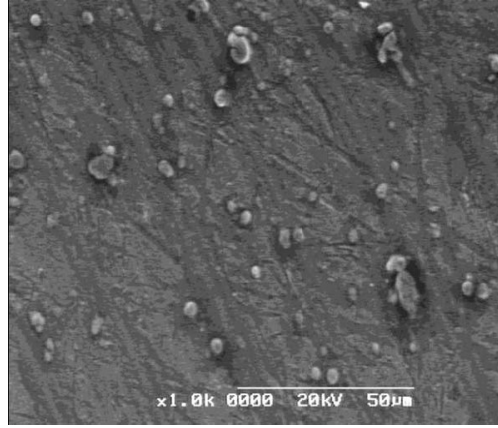
Polimorfizm, bir kimyasal bileşiğin birden daha fazla kristal düzeninde bulunması olarak tanımlanmaktadır. Organik molekül kristallerinde, molekül içi etkileşimler oldukça zayıftır. Bu nedenle, aynı enerji düzeyinde birden fazla molekül düzenlenmesi mümkün olmaktadır. Metalsiz ftalosiyanın yapısının belirlendiği andan beri, bu organik moleküle ait on farklı kristal düzenlenmesi ortaya çıkarılmıştır. Bunlar  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\pi$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau$ ,  $\eta$ ,  $\iota$  ve  $\chi$  formlarıdır.



Şekil 54. Metalsiz ftalosiyanın SEM filmleri,  $\alpha$ -formu (sol üstte),  $\beta$ -formu (sağ üstte) ve  $\gamma$ -formu (altta)

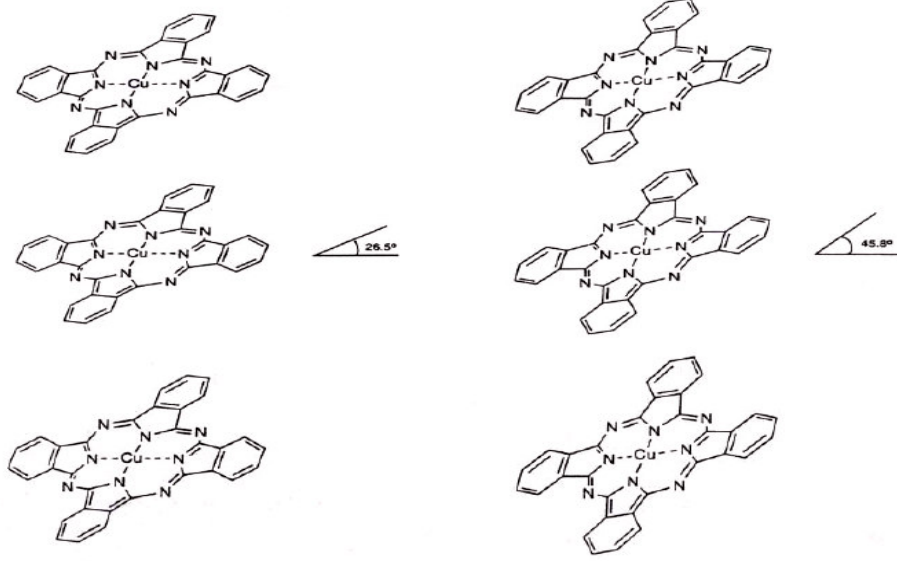


Şekil 54'ün devamı



Metalsiz ftalosiyenin polimorfik yapıları vakumla biriktirme, doğrudan sentez, öğütülme ve organik çözücü muamelesi farklı yöntemler ile hazırlanabilmektedir. Metalsiz ftalosiyenin molekülünün çeşitli organik çözücüler ile muamelesi sonucu polimorfik formların birbirine dönüşümünün mümkün olduğu gözlenmiştir [88]. Metalsiz ftalosiyenin doğrudan sentezi ile termodinamik yönden en kararlı  $\beta$ -formları elde edilmektedir. Metalsiz ftalosiyenin  $\alpha$ -formu,  $\beta$ -formu içerisinde dimorfik değişimle elde edilir. Bu form değişikliği ısı veya çözücü etkisiyle kolayca gerçekleştirilebilir. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin sülfürik asit, izopropanol veya 2-dimetiletanolamin ile yeniden çöktürülmesinden  $\alpha$ -formunun elde edildiği görülmüştür.  $\chi$ -Poliformu elde etmenin metodlarından biri,  $\alpha$ -formunun düzenli olarak öğütülmesiyle gerçekleştirilirken,  $\beta$ -formunun öğütülmesi ise  $\alpha$ -formunun oluşmasıyla sonuçlanır [89]. Metalsiz ftalosiyenin  $\gamma$ -formu,  $\beta$ -formunu konsantre sülfürik asitte çözüp aseton ile çöktürmeyle elde edilebilmektedir.

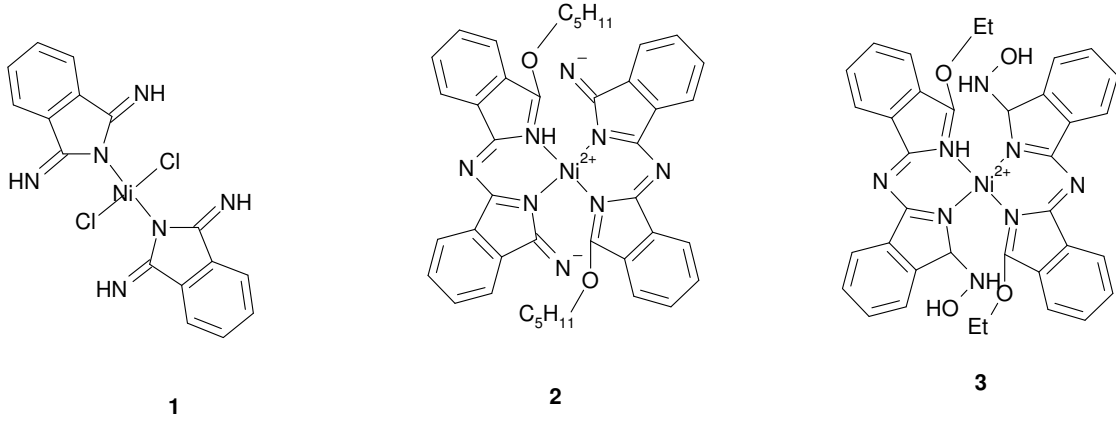
Farklı geçiş metalli ftalosiyenin tek kristalleri ile ilgili x-ışını kırınım çalışmaları,  $\beta$ -formunun kolonlardaki moleküler istiflenme ile molekül düzlemleri, kolon eksenleri boyunca eğilmiş olduğunu göstermektedir. Eğilmenin yönü, pek çok aromatik halkanın bulunduğu çapraz bir düzenleme için kolondan kolona değişmektedir. Ftalosiyenin halkası düzleminin normali ile kolon eksenine yaklaşık  $45.8^\circ$ 'lik bir açı oluşturur.  $\alpha$ -Formu için bu açı  $26.5^\circ$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 55. Bakır(II) ftalosiyanin bileşiğinin ,  $\alpha$ -formu ve  $\beta$ -formu

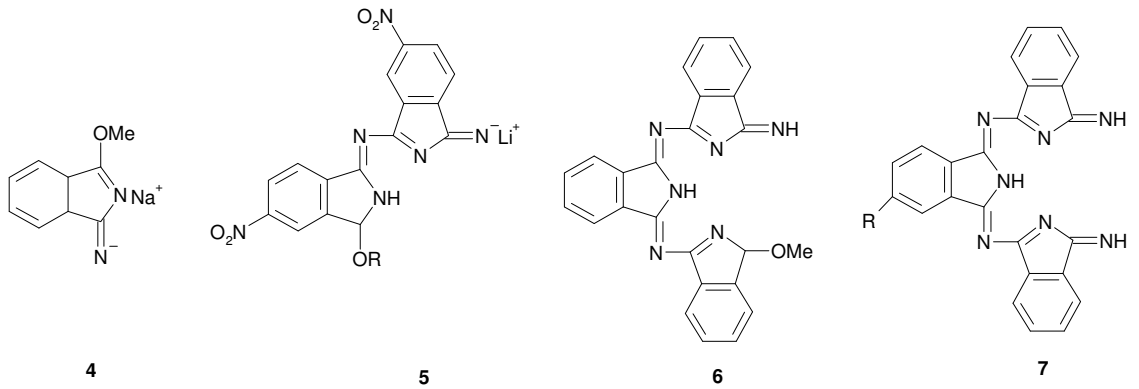
### 1.16. Ftalosiyanin Oluşum Mekanizmaları

Başlangıç maddelerinin ve uygulanan reaksiyon şartlarının karmaşıklığı ve yüksek sıcaklık nedeniyle ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmalarını detaylı olarak aydınlatmak çok zordur. Üre ile ftalik anhidridin ftalonitril benzeri ftalik aside dönüşümü üzerinden yürüyen ftalosiyanin oluşumu mekanizması için yapılan bir öneri doğrulanmasına rağmen, tamamen anlayışamamıştır [90]. Ftalosiyaninler çok farklı yöntemlerle elde edilebilir. Bu sentetik yöntemlerin bazıları bilinen ara ürünler üzerinden yürütülmesine rağmen; bütün yöntemlerin aynı mekanizma ile ilerlemesi gerekmez. Örneğin, izoindolindimin 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 56. Metalli ftalosiyenin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Özellikle metallsiz ftalosiyenin oluşumunda, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metallsiz ftalosiyenin sentezi reaksiyonlarında herhangi bir template merkezi olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır [91]. Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden bazıları izole edilebilmiştir.



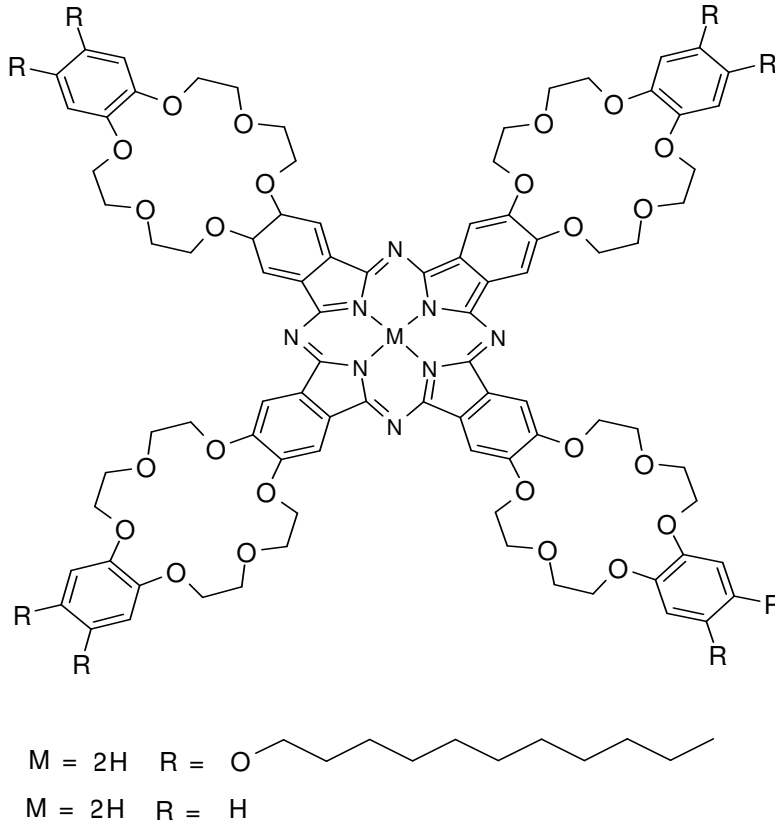
Şekil 57. Metallsiz ftalosiyenin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Metallsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyenin oluşu mekanizmalarındaki fark, ancak bunların sentezi sırasında uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında ftalosiyenin oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır [92]. Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir [36]. Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan 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 asimetrik ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyanın senteziyle oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamada yardımcı olmaktadır. Örneğin, 3,5-di-tert-butilftalonitril, metal iyonu varlığında beklenen istatistiksel izomer karışımını meydana getirirken, metal yokluğunda yalnızca en küçük sterik engelli izomer meydana gelmektedir.

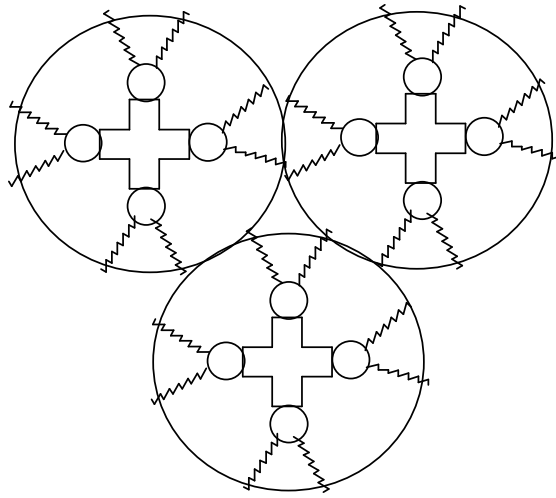
### 1.17. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

Moleküler ftalosiyanın malzemelerin dizilimi, çeşitli uygulama alanları için aydınlatılmalıdır. Bu, ftalosiyanın moleküllerine taç eter eklenmesiyle ve alkali metal iyonlarının katılmasıyla veya polimerleştirilerek gerçekleştirilebilir. Diğer bir yaklaşım Simon ve arkadaşlarınca 1982 yılında ortaya atılmıştır [93].



Şekil 58. Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyanın örnekleri

Bu çalışmada ftalosiyanın molekülüne, sıvı kristal dizilimine imkan sağlayan sekiz tane alkoksümetil zinciri periferal olarak bağlanmıştır. O günden beri, alkil, alkilkarboniloksi ve alkoksi zincirleri ihtiva eden çeşitli sıvı kristal ftalosiyanın türevleri sentezlenmektedir. Çok geniş sıcaklık aralığında, 148 °C'den bozunma sıcaklığı olan 320 °C kadar mesofaz gösteren bir sıvı kristal taç eter ftalosiyanın hazırlandı (Şekil 58) [94,95]. Hazırlanan bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın molekülleri birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyondadır. Mesofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmişlerdir. Ayrıca ilginç bir özellik olarak bu ftalosiyanın bileşiği kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluşturarak kendiliğinden düzenlenmektedir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde kloroformlu ortamda bu agregatların birbirine karışmış çok uzun lifler olduğu tespit edilmiştir. Oluşan fiber ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durum, büyük ftalosiyanın diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel bir dengenin sonucudur.



Şekil 59. Alkoksi zincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi

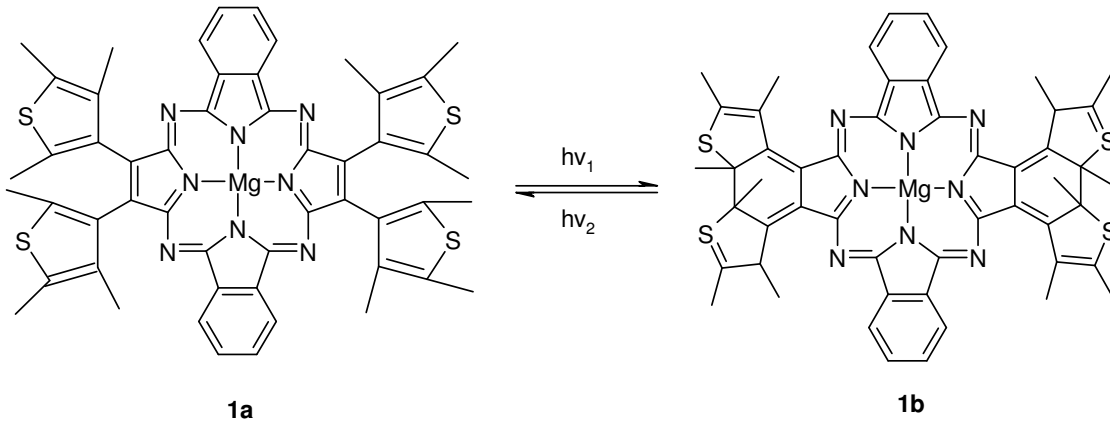
Oluşum ısısı -125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sadece  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesine dayanan etkileşimler için bu değer oldukça büyüktür. Aynı bileşiğin hidrokarbon zincirleri

içermeyen türevi, organik çözücülerde çözünmemektedir. Hidrokarbon zinciri içeren bileşikte solfobik etkileşimlerin kuvvetli agregasyona katkı sağladığını desteklemektedir [96]. Ftalosiyanın molekülüne periferal olarak ekstra aromatik grupların eklenmesi agregasyonu artırmaktadır. Bu etki, benziloksietoksi grupları ihtiva eden ftalosiyaninleri kullanarak O'Brien ve arkadaşlarınca da gösterilmiştir [97]. Bu bileşik ekstra  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar.

### 1.18. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Başlangıçta sadece boyar madde olarak bilinen ftalosiyaninler, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik kullanım alanları bulmuştur.

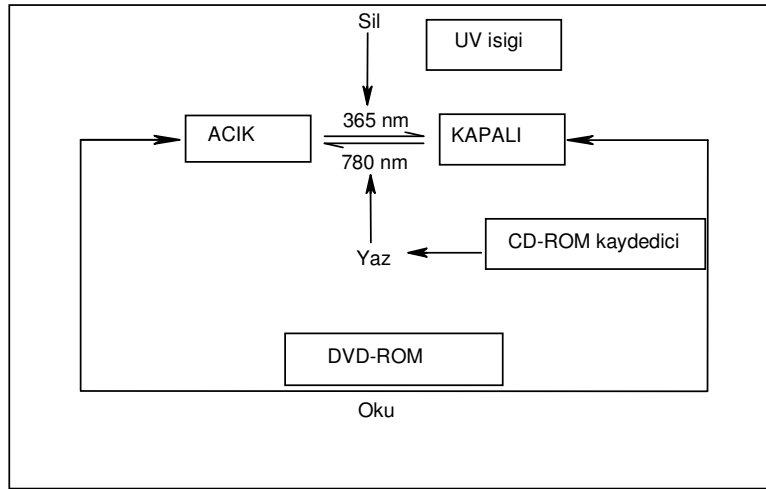
Yüksek kapasiteli bilgi depolama ve hızlı veri transferinde gibi ileri teknoloji uygulamalarında fotokromik maddeler oldukça önemlidir. Fotokromik maddeler uyarıldıklarında oluşan her izomer kendine özgü ve eşsiz spektroskopik özellikler göstermektedir. Gösterdikleri bu özelliklerden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde, veri okuma, yazma ve silmede kullanılma olanağı sunmaktadır. Fakat bu maddelerin izomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları zaman zaman girişim yapabilmektedir. Bu durum ileri teknoloji uygulamalarında istenmeyen bir durumdur.



Şekil 60. Işığa duyarlı bistieniletan magnezyum ftalosiyanin bileşiği

Fotokromik maddelerin ışın spektrumunun ultraviyole ve görünür bölgesinde absorpsiyon yapabilen ftalosiyanin molekülleri ile birleştirilmesi sonucu, izomer dönüşümlerine sebep

olan absorpsiyon bandlarının arası etkileşim yapmayacak kadar açılabilir. Bu tür uygulamaya yönelik yapılan bir çalışmada, fotokromik bir bileşik olan bistienilen bileşiği bir ftalosiyanın ile birleştirilerek, yeni bir ftalosiyanın ve hibrid türleri elde edilmiştir (Şekil 60). Elde edilen bistienilen magnezyum ftalosiyanın bileşiği ışık ile uyarıldığında fotosiklizasyon reaksiyonu göstermektedir. Bileşik dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarılmadan önce 1a formunda 609 ve 702 nm’de yarılmış Q bandına sahip iken, dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarıldığında halka kapanması meydana gelmekte ve bileşik 1b formuna dönüşmektedir. Bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda, 730 nm’de şiddetli başka bir absorpsiyon daha gözlenirken 609 nm’deki absorpsiyon bandının şiddetinin yaklaşık 3 kat azaldığı tespit edilmiştir. 1b formu tekrar dalga boyu 730 nm olan ışık ile uyarıldığı zaman halka açılması meydana gelerek bileşik 1a formuna tekrar dönüşmüştür. Daha sonra bu bileşiğin ince filmi hazırlanarak aynı özellikleri gösterip göstermediği test edilmiş ve film formunda sadece UV-Vis bandlarında ufak kaymalar dışında bileşiğin aynı özellikleri taşıdığı gözlenmiştir. Film halinde alınan UV-Vis spektrumunda 609 nm’deki band 619 nm’ye 730 nm’deki band 759 nm’ye kaymıştır. Bileşiğin bu şekilde sırası ile 365 ve 730 nm’lik dalga boyundaki ışık ile 30’ar kez uyarılmış ve her seferinde bileşiklerin UV-Vis spektrumları tekrar incelendiğinde aynı özelliği gösterdiği ve hiçbir girişimin olmadığı tespit edilmiştir. Bu bileşiğin CD-ROM ve DVD-ROM cihazlarında nasıl işlediği şematik olarak şu şekilde gösterilebilir.



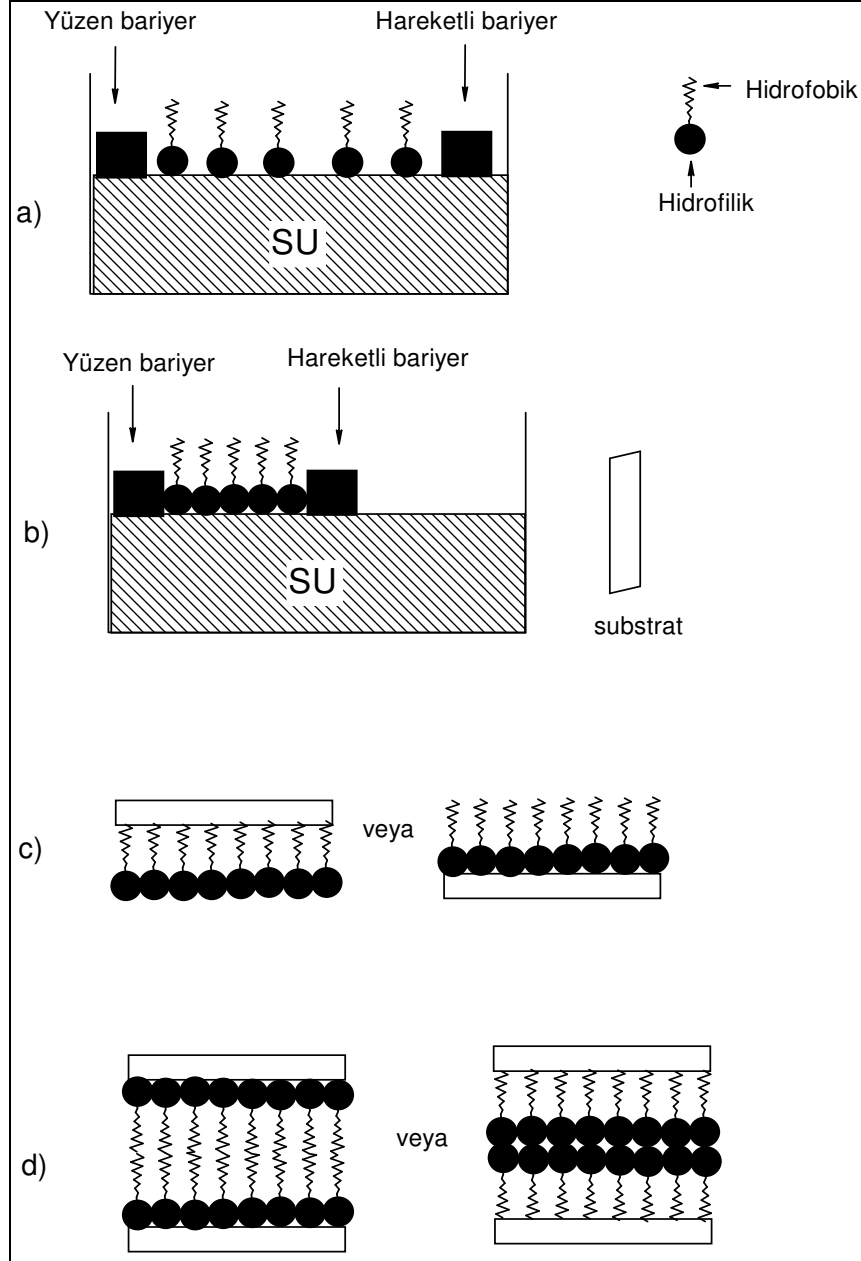
Şekil 61. Ftalosiyanın bileşiklerinin CD-ROM ve DVD-ROM'larda kullanımı

365 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma *silme*, 780 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma *yazma* ve 609 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma *okunma* komutu olarak kullanılmaktadır [5].

Bir maddedeki renk değişiminin görsel sinyaller vermesi bir gözlemci için oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Özellikle görüntü teknolojisinde renk değişimlerinin incelenbilmesi oldukça önemlidir. Lutesyum bis(ftalosiyanın) ince filminin elektrokromik özellik göstermesinin keşfinden beri, metal ftalosiyanınların elektrokromik özellikleri incelenmeye başlamıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin uygulanan potansiyellere bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesi, bu bileşiğin birçok prototip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Yapılan denemeler sonunda lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin elektrokromik özelliğinin dönüşümlü olduğu, hızlı cevap zamanı ve  $5 \times 10^6$  döngüden sonra çok az bir bozulma gösterdiği belirlenmiştir. Elektrokromik etki gösteren ftalosiyanınların ticari olarak bulunduğu uygulama alanları; araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, pil ömrü göstergelerinde, elektrokromik güneş gözlüklerinde, kamuflaj malzeme üretiminde olarak sıralanabilir [6].

Ftalosiyanın bileşiklerinin mikroelektronik cihazlarda kullanılabilmesi için genellikle bu bileşiklerin ince filmlerinin üretilmesi gerekmektedir. Birçok film üretme tekniğinin arasında, teknolojik uygulamalarda oldukça sık kullanılan bir teknik Langmuir-Blodgett film yapımı tekniğidir.



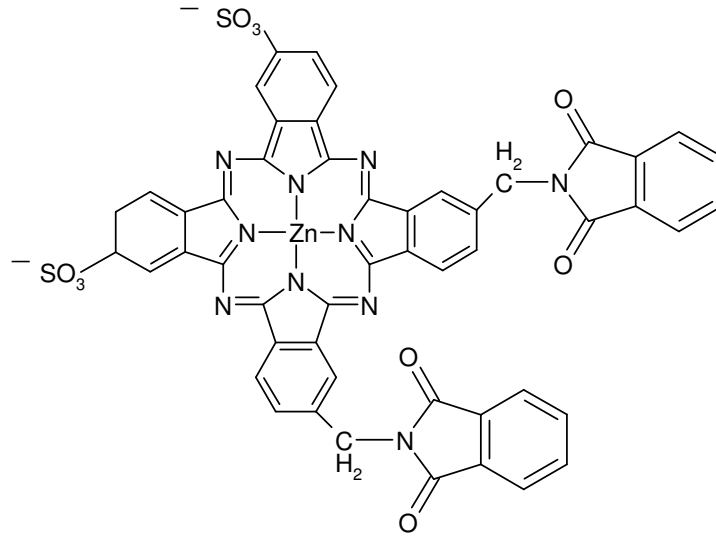


Şekil 62. Langmuir-Blodgett filmi üretimi

Bu teknikte, amfifilik ftalosiyanın uçucu bir çözücünün içerisinde çözülerek su yüzeyine serpilir ve uçucu çözücünün buharlaşması beklenir. Daha sonra oluşan ince film tabakası yüzen bariyerler ile tek tabaka oluşturacak şekilde sıkıştırılır. Oluşan tek tabakalı katman bir substrat yüzeyine, daldırma, kaldırma veya döndürme teknikleri kullanılarak tutturulur. Çok tabakalı katmanlar bu işlemlerin tekrarlanması ile elde edilmektedir [7].

Ftalosiyeninlerin tıp alanında oldukça önemli uygulamalarda da yeri vardır. Özellikle kanserli hücrelerin tedavisinde de kullanılan fotodinamik tedavide (PDT) kullanımı gittikçe artmaktadır. Fotodinamik tedavi iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda ışığa karşı hassasiyet gösteren ftalosiyenin gibi maddeler kanserli hücre içerisine veya etrafına yerleştirilmeye çalışılmaktadır. Daha sonra bu alan görünür bölge ışığına maruz bırakılarak buradaki zararlı hücre ölümünün gerçekleşmesi sağlanmaktadır. PDT’de kullanılan ilk jenerasyon moleküller olan hemotoporfirinlerin dezavantajı, bu moleküller maksimum absorpsiyonlarını 400 nm civarında yapmaktadır. Bu da hastaya enjeksiyon sonrası hastanın güneş ışığından zaman zaman 10 haftaya yakın kendisini korumasını gerektirmektedir. Çünkü 400 nm dalga boyunda absorpsiyon yapan porfirinler hastaların bazılarının derilerinde alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Ayrıca artan ışığın artan dalga boyu deri dokusuna daha fazla nüfuz etmekteydi. Bu sonuçlar doğrultusunda yeni tür ışığa duyarlı moleküller araştırılmaya başlandı. Bu noktada ftalosiyeninler PDT’de ikinci jenerasyon molekülleri olarak kullanılmaya başlandı. Ftalosiyeninler, porfirin sistemine oldukça benzemektedir. Porfirinden ftalosiyenin molekülüne geçilirken meydana gelen yapısal değişim molekülün absorpsiyon bandının 400 nm’den 650-700 nm arasına kaymasına neden olmuştur. Ftalosiyeninlerde gözlenen 300-400 nm’deki absorpsiyon bandının daha düşük olması PDT çalışmaları için ayrıca bir avantaj olmuştur. Bu sayede hastaların derilerinin ışığa karşı gösterdikleri hassasiyet azalmıştır [8].

Klinik gelişmelere paralel olarak PDT için geliştirilmiş ikinci nesil ftalosiyeninlerin biyolojik özellikleri geniş bir biçimde araştırılmaktadır. PDT için ilaç geliştirme çalışmaları da olanca hızıyla devam etmektedir. İlaç geliştirme çalışmalarına yönelik, son zamanlarda Peng ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve patent alınan 2,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyenin çinko-di-potasyum tuzunun (Şekil 63) S<sub>180</sub> kanser türüne karşı farelerde yapılan ilaç testi denemelerinden %90 oranında hastalıklı bölgeyi iyileştirdiği görülmüştür.



Şekil 63. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyani çinko-di-potasyum tuzunun yapısı

Bu çalışmalardan hidrofobik ve hidrofilik grupları yapısında bulunduran ftalosiyani türevlerinin PDT’de daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [9, 98]. Ftalosiyani halkasının merkezinde bulunan metal iyonu, bileşiğin fotofiziksel özelliklerini oldukça etkilemektedir. Çinko metalinin ışığa duyarlı madde geliştirilmesinde en uygun metallerden biri olduğu gözlemiştir. Çinko metali kullanmanın diğer avantajları, singlet oksijen üretebilmekte, sadece (+2) oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Bundan dolayı yapı kesin olarak bilinebilmektedir [10, 11, 12, 92].

Günümüzün modern endüstrisi günlük yaşantımız için oldukça iyi imkanlar sunmakla birlikte beraberinde problemleri de getirmektedir. Özellikle çevresel kalite bakımından hava kirliliğinin kontrol altında tutulabilmesi ve sürekli olarak değişimlerin hassas bir şekilde izlenebilmesi alınacak tedbirler bakımından oldukça önemlidir. Özellikle son yıllarda atmosferde zehirli gazların oranı gittikçe artmaktadır. Büyük şehirlerde kış aylarında yaşanan hava kirliliklerinin sebeplerinden olan bu zehirli gazların düzeylerinin tespiti ve sürekli izlenebilmesi için bu gazların tespitine yönelik hassas sensörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Metal ftalosiyani’ler bu açıdan oldukça önem taşımaktadır. Bu sınıf bileşikler birçok zehirli gaza karşı oldukça hassas ve seçimli olabilmektedirler. Ayrıca bu bileşiklerin diğer bir avantajı, metal atomunun veya substitüenlerin değiştirilmesi ile istenilen özelliklere sahip moleküllerin sentezine olanak sağlamaktadırlar. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, nikel ftalosiyani’lerden üretilen

ince filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında *ozon*'a karşı iyi bir sensör olarak davranabildiğini ortaya koymuştur [99].

Ftalosiyanın bileşiklerinin film şekline getirildikten sonra sensör geliştirmede kullanılmasına ilişkin diğer önemli gelişmeler tıp alanında olmaktadır. Metal ftalosiyanınların bazı gaz moleküllerine karşı gösterdikleri hassasiyet ve seçicilik, bazı hastalık türlerinin teşhisinde önemli olmaktadır. Özellikle insan nefesinde var olan uçucu gazların konsantrasyonları ppb seviyesindedir. Bu gazlar biyo-işaretçiler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu gazların konsantrasyonlarının hassas bir şekilde tayini ile bazı hastalıkların teşhisi konulabilmektedir. Normal sağlıklı bir insanın nefesinde aseton 5 ppm ve azot monoksit 5-8 ppb arasında iken, şeker hastası bir kişide aseton seviyesi 300 ppm ve astım hastası bir kişide azot monoksit seviyesi 50-80 ppb arasında olmaktadır [100].

Organik ışık veren malzemelerin (OLED) düz ekran ya da plazma teknolojisinde kullanımı oldukça önemli olan bir diğer gelişmedir. Organik ışık veren malzemeler çoklu tabaka olarak yapılandırılırlar. Bu malzeme içerisinde ftalosiyanın molekülü yük taşıyıcı olarak görev yapmaktadır. Ftalosiyanın bileşiklerinin bu tür malzeme içerisinde kullanılması ile giriş voltajının düşmesi sağlanmış, sistemde ilerleyen akım kararlılığı sağlanmış ve en önemlisi cihazların kullanım ömrünün artışı sağlanmıştır [101].

Ftalosiyanınların kullanım alanı bulunduğu diğer uygulamalar;

Sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılırlar.

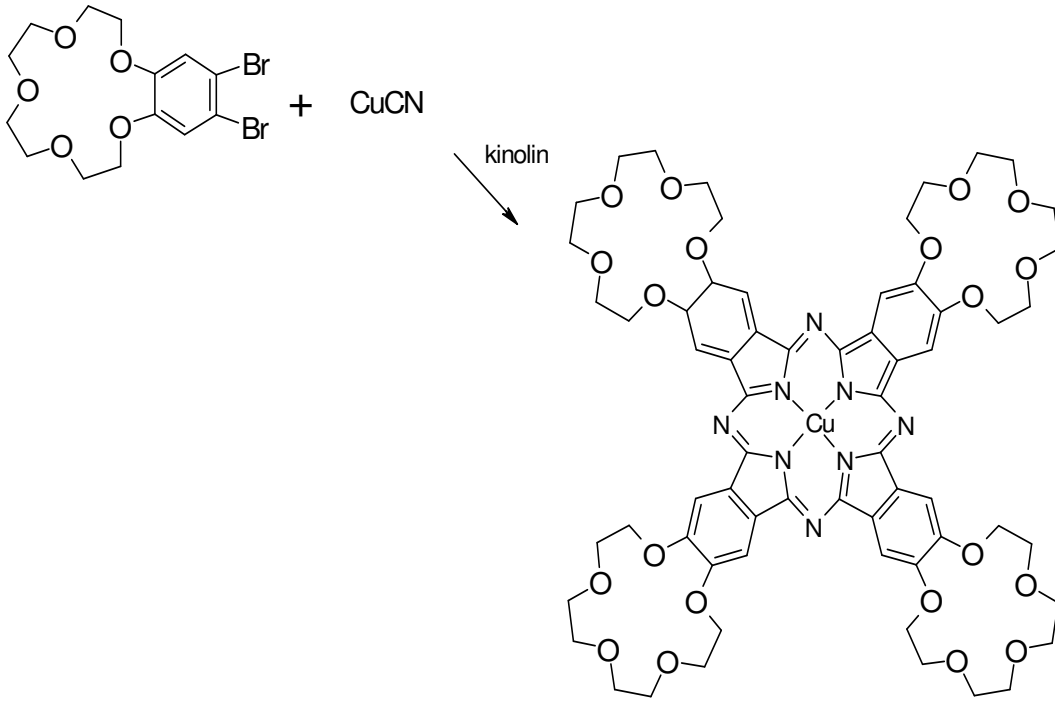
Demir, bakır, nikel, kobalt ve palladyum ftalosiyanınlar, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanınlar, yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidirler.

Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel ve platin ftalosiyanınlar hidrojenleme katalizörü olarak kullanılırken, bakır ftalosiyanın ile diklorotitanyum ftalosiyanın polimerizasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Metal ftalosiyanınlar, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar [102].

### 1.19. Makrosiklikler ve Ftalosiyanimlerle İlgili Son Gelişmeler

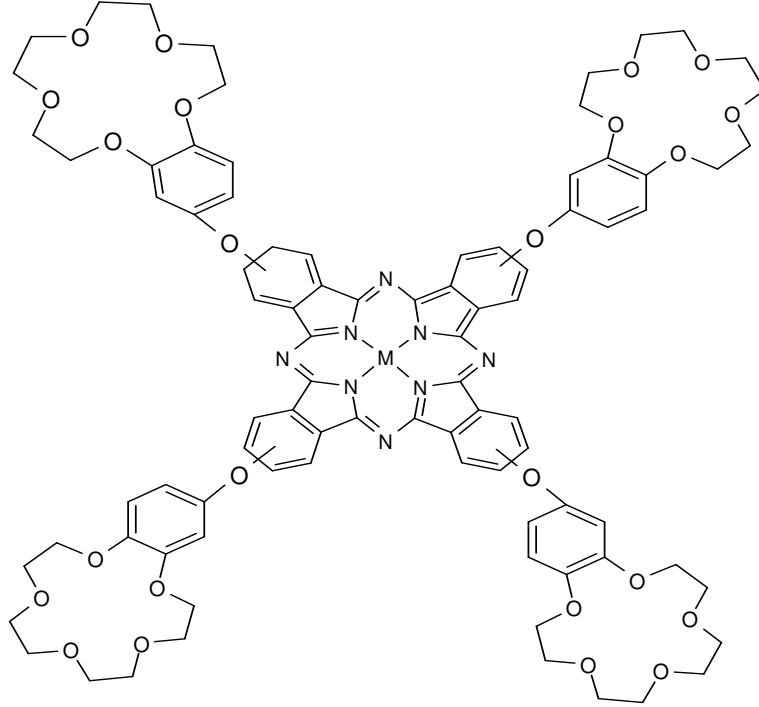
Makrosiklik taç eterleri ftalosiyanimlerle birleştirerek ilk örneklerinin verilmesi Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yapılmıştı [103]. Çözünebilir taç eter substitue bakır(II) ftalosiyanim bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-taç-5 ile CuCN'ün kinolin içerisinde 8 saat kaynatılması ile elde edildi. O andan beri bu bileşik sınıfı üzerine artan bir ilgi olmuş ve günümüze kadar birçok özellikleri araştırılmış ve sentezleri olanca hızıyla sürmüştür.



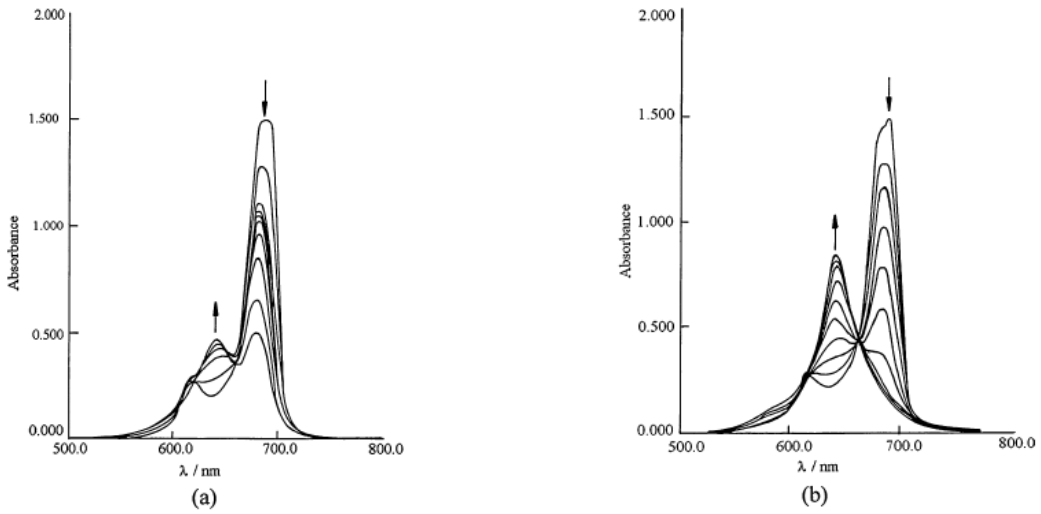
Şekil 64. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter substitue ftalosiyanim

Taç eter substitue ftalosiyanimler ile ilgili yeni bir çalışma, Hamuryadan tarafından yapılmıştır. Ftalosiyanim iskeletine oksijen köprüsü yardımıyla dört benzo-15-taç-5 makrosiklik birimi eklenmiş ve bu bileşiğin Co, Zn ve Ni metallerini içeren metalftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir [104]. Sentezlenen bileşiklerin çözücü içerisinde alkali metal iyonları Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> ile yaptıkları agregasyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca metalftalosiyanim bileşiği kullanılarak Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve Rb<sup>+</sup> alkali metal pikratların sulu

fazdan organik faza taşınma yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, taç eter halkasının sahip olduğu kavitenin  $K^+$  iyonu için daha uygun olduğunu ortaya koymuştur.

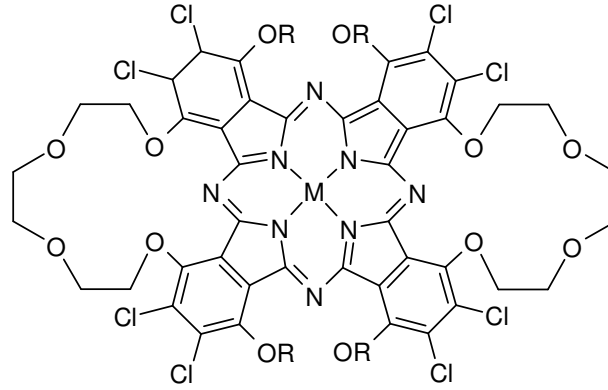


Şekil 65. Benzo-15-taç-5 halkalarının oksijen köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanın



Şekil 66. (a)  $Na^+$  iyonu ve (b)  $K^+$  iyonu ile agregasyon çalışmaları

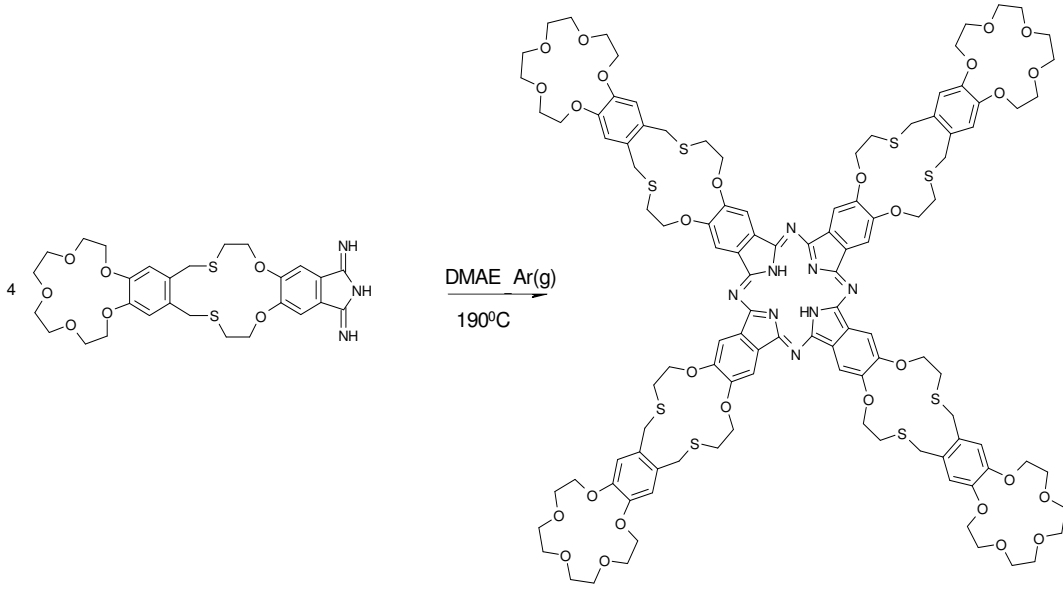
Matsunami ve arkadaşları çok değişik tarzda, molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın sentezlediler. Bileşiğin sentezi, uygun ftalonitril türevi ile birlikte metal tuzunun katalitik miktardaki DBU varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonu ile gerçekleştirildi [105].



Şekil 67. Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın

Bu bileşiğin kloroform içerisinde NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> ile yapılan kompleks oluşturma denemelerinden bileşiğin sadece Fe ile kompleks verdiği ve katı formda koyu kırmızı renkte olduğu görülmüştür.

Karışık donörlü makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyanın sentezi Bilgin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. İki makrosiklik boşluğa sahip bu ftalosiyanın bileşiği, yapısında iki farklı makrosiklik sistemi bulundurmaktadır. Makrosiklik halkalardan biri donör atom olarak sadece oksijen içerirken diğeri hem oksijen hem kükürt içermektedir. Bileşiğin sentezi, 5,6-disubstitue diminoizoidolün dimetilaminoetanol içerisinde argon atmosferinde 48 saat reflaks edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Ham ürün daha sonra silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır [41].



Şekil 68. İki makrosiklik boşluk içeren ftalosiyanın sentezi

Ftalosiyanimlerle ve makrosikliklerle 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) katalogunda bu tür bileşiklerle ilgili başlangıç maddeleri ve hatta bazı ftalosiyanın ve makrosiklik türevleri yer almaktadır. Bu alanda yayınlanan bilimsel makalelerin sayısında son yıllarda büyük artış olmuştur.



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi Mattson 1001 FT-IR Spektrofotometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometresi Bruker 300 ve 500 MHz Spektrofotometresi
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi Varian Cary 50 UV-Vis Spektrofotometresi
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS VL type Agilent 1100 series LC/MSD
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı Unicam 929 AA Spektrofotometresi
Analitik Terazı	: Gec Avery VA304-IAA2M13AAE
Termostatlı Çalkalayıcı	: Grant SS 30

### 2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler: Argon gazı, katehol, 2-kloroetanol, teknik etanol, kuru etanol, metanol, glasiyal asetik asit, sodyum hidroksit, brom, kuru sodyum iyodür, 2-aminotiyofenol, tiyoniklorür, 4,5-dikloro-ftalik asit, asetik anhidrit, 2-merkaptometanol, magnezyum sülfat, sodyum sülfat, benzen, piridin, derişik hidroklorik asit, asetik asit, formamid, sodyum bikarbonat, petrol eteri, n-hekzan, n-pentan, aseton, kloroasetil klorür, diklorometan, dietil eter, 2,2'-ditiyoetantiyol, kuru sodyum karbonat, kuru potasyum karbonat, kuru aseton, kuru dimetilformamid, piridin, fosfor pentaoksit, sodyum bor hidrür, kuru tetrahidrofuran, kloroform, bakır(I) siyanür, derişik ve seyreltik amonyum hidroksit çözeltisi, etilasetat, bortriflorür dietil eter kompleksi, susuz nikel(II) klorür, susuz çinko(II) asetat, kuru kinolin, kuru 2-(dimetilamino)etanol, silikajel, preparatif TLC. Kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırıldılar [106].

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal standartları (Ni, Cu, Hg, Zn, Ag, Cd, Pb, Mn, Co) 1000 mg/L (ppm) derişiminde 1 litre hacminde stok çözeltiler halinde Merck firmasından temin edildi.

### **2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi**

#### **2.3.1. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi [107]**

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 ml etil alkol konuldu ve Schlenk sisteminde azot gazı ile doyuruldu. Azot atmosferi altında, balona katehol (55 g, 0.5 mol) ilave edildi. Yağ banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye ayarlandı ve balon içerisindeki katehol'un geri soğutucu altında karıştırılarak çözülmesi sağlandı. Bu çözeltiliye (50.5 g, 1.26 mol) sodyum hidroksit ilave edildi. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 ml saf su ilave edildi ve çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltilisine 80 ml 2-kloroetanol (96 g, 1.2 mol) bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlandı ve kaynama başladı. Bu çözelti 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan tuzlar mavi banttardan süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsi kalıntı 1.5 litre kloroformda çözüldü, 100 ml %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Kloroformun evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edildi. Ele geçen ürün P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 64 g (%75); e.n.: 78-80 °C. Gerekirse ürün benzen/petrol eteri karışımı ile kristallendirilir.

#### **2.3.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi [108]**

Bir litrelik üç boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen (60 g, 0.30 mol), 54 ml piridin ve 270 ml benzen konuldu. Yağ banyosunda 86 °C'ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözüldü. Bu esnada kaynama başladı. Geri soğutucu altında

kaynamakta olan reaksiyon çözeltisine  $\text{SOCl}_2$  (90.12 g, 0.757 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, ilave işleminden sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3.6 ml %37' lik HCl' in 9 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 alındı. Evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yarı katı madde metanolde yeniden kristallendirildi. Ele geçen ürün  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında vakumda kurutuldu. Verim: 52 g (%73); e.n.: 63-64 °C.

### 2.3.3. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [109]

İki litrelik bir balona 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen (41.5 g, 0.176 mol) ve 415 ml glasiyal asetik asit konuldu ve karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti 0-5 °C'ye soğutularak 20.75 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  kompleksi ilave edildi. Bu sıcaklıkta  $\text{Br}_2$ 'un (56.48 g, 0.353 mol) 200 ml glasiyal asetik asitteki çözeltisi 4 saatte ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Bu süre içerisinde HBr gazı çıkışı oldu. 36 saat sonunda reaksiyon içeriği 2000 g kırılmış buza döküldü ve 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde, vakumda desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 67 g (%96); e.n.: 98-100 °C.

### 2.3.4. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [109]

Tek boyunlu bir litrelik bir balona 1,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (35 g, 0.089 mol) ve 785 ml kuru aseton konularak argon gazı altında çözüldü. Bu çözelti üzerine kuru NaI (53.43 g, 0.356 mol) ilave edilerek 48 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Kısa süre sonra çözelti bulanmaya başladı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tuz mavi banttandır süzüldü ve kuru asetonla yıkandı. Ana çözelti ve yıkama çözeltileri birleştirilerek evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı yeniden 500 ml kloroformda çözüldü ve organik faz saf su

(2x200 ml) ile yıkandı. Kloroform fazı bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzildükten sonra, kloroform evaporatörde düşük basınç altında 15 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gece bekletildi ve yıldız şeklinde kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzüldü ve oda sıcaklığında vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 37.5 g (%73); e.n.: 93-94 °C.

### 2.3.5. 1,2-Bis (2'-aminofenilsulfoniletoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [110]

İki boyunlu bir litrelik bir balonda, 2-aminotiyofenol (14.97 g, 0.12 mol) argon atmosferi altında 260 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 12 ml %40'lık NaOH çözeltisi ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma, 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iodoetoksi) benzen'in (34.5 g, 0.06 mol) 760 ml etanol içerisindeki çözeltisi 1 saati aşkın bir sürede ilave edildi. Reaksiyon içeriği 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon çözücüsü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'da çözüldü ve organik faz iki kez %5'lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile, daha sonra saf su (3x100 ml) ile yıkandı. Bir ayırma hunisi yardımıyla ayrılan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> süzüntüsü düşük basınç altında 15 ml hacme kadar buharlaştırıldı ve buzdolabına konuldu. 2 saat buzdolabında bekletildikten sonra, çöken kısım krozeden süzülerek ayrıldı ve krozedeki kalan katı kısım etanolle yıkandı. Ele geçen katı madde, oda sıcaklığında vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 26 g (%76); e.n: 96-97 °C.

### 2.3.6. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [58]

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 4,5-dikloro-ftalik asit (50 g, 0.212 mol) ve asetik anhidrit (116.6 ml) konuldu ve balonun ağzına geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üstüne kuru CaCl<sub>2</sub> tüpü takıldı. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında karıştırılarak 20 saat dikkatlice kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzüldü ve petrol eteri ile bolca yıkandı. Ele geçen beyazımsı katı vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 43 g (%93); e.n. 184-186 °C.

### 2.3.7. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi [58]

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (43 g, 0.198 mol) ve HCONH<sub>2</sub> (59.82 ml) ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak süzüldü. Elde edilen katı su ile yıkandı ve vakumlu etüvde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 42.5 g (%99); e.n.: 217 °C.

### 2.3.8. 5,6-Dikloro-1,2-benzendikarboksiamid Sentezi [58]

İki litrelik bir erlene, 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (42.5 g, 0.195 mol) ve %25'lik 582 ml NH<sub>3</sub> ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda %32'lik 196 ml NH<sub>3</sub> ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü. Ele geçen katı, yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60 °C'de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 38.08 g (83%); e.n.: 245-247 °C.

### 2.3.9. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi [58]

Çift cidarlı bir kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutularak yeni destillenmiş SOCl<sub>2</sub> (134.2 ml) ve 190.4 ml kuru DMF ilave edilerek argon gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (38.08 g, 0.163 mol) 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 su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. Katı vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 30 g (%93); e.n.: 180 °C.

### 2.3.9. 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [43]

Üç boyunlu bir litrelik bir balona, 2-merkaptoetanol (11.74 g, 150.53 mmol), 89 ml kuru DMF ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (13.18g, 66.9 mmol) ilave edilerek argon gazı

atmosferinde 50 °C'de 15 dakika karıştırıldı. Hızlı bir şekilde karıştırılan bu çözeltiye iyice ezilip toz haline getirilmiş kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (24.82 g, 234.15 mmol) küçük kısımlar halinde 2 saati aşan bir sürede ilave edildi. Reaksiyon karışımı azot gazı ile doyurulduktan sonra, argon gazı atmosferinde 50 °C'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan kırmızı-kahverengi karışım oda sıcaklığına soğutulup süzülde. Süzüntü vakum pompasıyla düşük basınçta buharlaştırıldı. Elde edilen yağmsı maddeye 15 ml diklorometan ilave edilip bir gece buzdolabında bekletildi. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metanolden kristallendirilip vakumlu etüvde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 13 g (%61); e.n.: 165-166 °C.

### **2.3.10. 1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [43]**

Çift cidarlı bir kriyostat hücresine 1,2-bis-(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.2 g, 47.14 mmol) konularak argon atmosferinde 57 ml kuru DMF'de çözüldü. Bu çözelti 0 °C'ye soğutulurak tiyonil klorür (16.82 g, 141.42 mmol) bir damlatma hunisinden damla damla yarım saatte ilave edildi. Tiyonil klorür ilavesi tamamlanınca oda sıcaklığında iki saat daha karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği 110 g buz üzerine döküldü ve 110 ml saf suyla seyreltilde. Oluşan katı süzüldektan sonra sırasıyla, doygun sodyum bikarbonat çözeltisiyle, suyla ve etanolla yıkandı. Metanolde yeniden kristallendirildi. Verim: 13.10 g (%88); e.n.: 118-120 °C.

### **2.3.11. 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [111]**

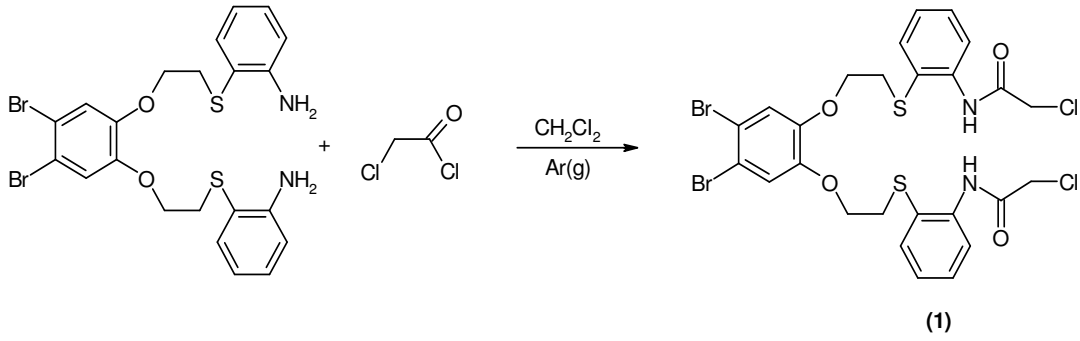
Bir litrelik tek boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.10 g, 41.32 mmol), kuru NaI (24.8 g, 165.3 mmol) ve 360 ml kuru aseton konularak argon atmosferinde altında karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 72 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon TLC kloroform/petrol eteri/metanol (7:2:1) çözücü sistemi ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan tuzlar mavi banttandır süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geriye kalan kalıntı 200 ml kuru diklorometanda çözülecek yeniden mavi banttandır süzülde. Diklorometan vakumda uzaklaştırıldı ve oluşan ham ürüne 25 ml metanol ilave edilerek bir gece buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzülür ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 16 g (%77); e.n.: 152-153 °C.

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. 2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (1) Bileşiminin Sentezi

İki boyunlu iki litrelik bir balona, 1,2-bis(2'-aminofenilsulfonilethoksi)-4,5-dibromobenzen (23.38 g, 0.041 mol) ve 750 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konularak argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu reaksiyon içeriği 0-5 °C'ye soğutuldu ve kloroasetil klorür'ün (11.58 g, 0.102 mol) 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla argon atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltisiye 1.5 saati aşkın bir sürede ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon içeriği oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda, karışım süzüldü ve elde edilen beyaz renkli katı ürün sırası ile doygun NaHCO<sub>3</sub>, su, aseton, alkol ve dietileter ile yıkandı. Ele geçen ürün P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Madde ayrı bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın bu hali ile makrosiklik sentezi için kullanıldı. Verim: 22.82 g (%77); e.n.: 185-186°C.

Elementel Analiz	: C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 43.17; H: 3.34; N: 3.87
Bulunan (%)	: C: 42.64; H: 3.63; N: 3.58
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3278, 3169, 3111, 3060, 2996, 2966, 2922, 2876, 1678, 1582, 1528, 1498, 1459, 1438, 1424, 1351, 1326, 1303, 1284, 1248, 1200, 1011, 841, 760, 650, 582.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 9.63 (br, s, 2H, NH), 7.68-7.20 (m, 8H, ArH), 7.26 (s, 2H, ArH), 4.43 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl), 4.12 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.21 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 164.88, 148.10, 141.18, 137.06, 131.84, 127.73, 126.09, 124.17, 118.91, 114.72, 68.00, 43.09, 32.87.
MS (m/z)	: 724 [M+H] <sup>+</sup>



Şekil 69. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

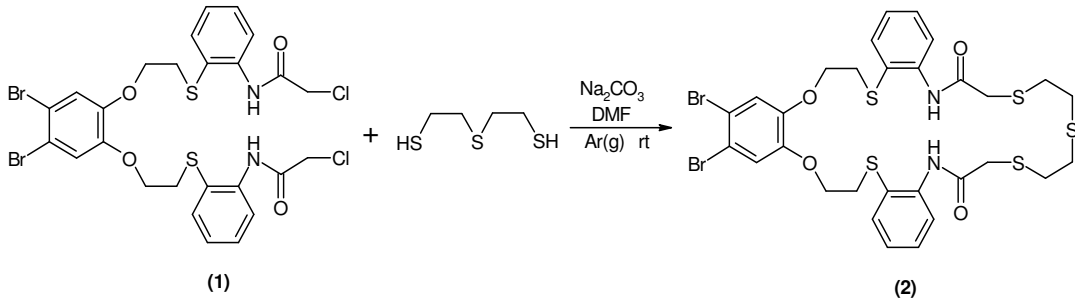
**2.4.2. 27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H, 17H)-dion (2) Bileşiğinin Sentezi**

Üç boyunlu iki litrelik bir balona, kuru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (14.79 g, 139.58 mmol) ve 630 ml kuru DMF konularak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma, 2,2'-ditiyoetantiyol bileşiğinin (5.37 g, 34.9 mmol) 630 ml kuru DMF'deki çözeltisi ve 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksifenoksi-etilsulfanil]-fenil]-asetamid bileşiğinin (1) (25.23 g, 34.9 mmol) 630 ml kuru DMF'deki çözeltisi ayrı iki damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 2.5 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra, reaksiyon içeriği [pentan-etil asetat (6:4)] çözücü sistemi ile takip edildi ve oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kalıntıya 500 ml su ilave edildi, oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve süzüldü. Beyaz ürün, alkol ve dietiler ile yıkandı,  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 22.7 g (%81); e.n.: 183-184 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$
Hesaplanan (%)	: C: 44.78; H: 4.01; N: 3.48
Bulunan (%)	: C: 44.31; H: 4.22; N: 3.25.
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	: 3266, 3057, 2971, 2925, 2875, 1664, 1578, 1515, 1491, 1463, 1415, 1351, 1298, 1246, 1190, 1159, 1009, 908, 849, 762, 748, 652, 530.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 9.66 (br, s, 2H, NH), 7.78-7.18 (m, 8H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH), 4.14 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.43 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> ), 3.18 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.80 (m, 8H, SCH <sub>2</sub> ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 167.84, 148.23, 137.97, 132.73, 128.07, 127.17, 125.40, 123.35, 119.32, 114.83, 68.30, 35.45, 33.41, 32.31, 30.85.
MS (m/z)	: 805 [M+H] <sup>+</sup>



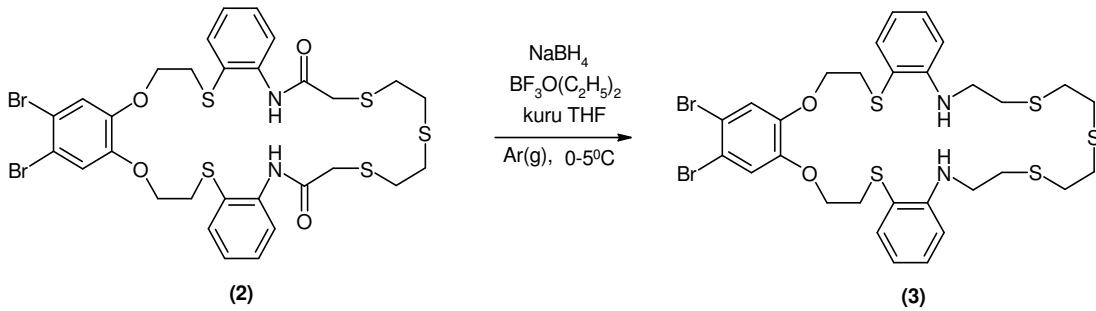
Şekil 70. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.3. 27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri - benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentiyadiasikloheptakosin (3) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu bir litrelik bir balona, 27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentiyadiasikloheptakosin-6,16- (7H,17H)-dion (2) (12.25 g, 15.23 mmol) ve 600 ml kuru THF konularak argon atmosferi altında (2) bileşiği tamamen çözününceye kadar geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra reaksiyon balonu önce oda sıcaklığına ve daha sonra bir buz banyosu yardımıyla 0-5 °C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta reaksiyon karışımına NaBH<sub>4</sub> (5.23 g, 137.12 mmol) katı olarak eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Bor triflorür etil eterat (23.78 g, 167.59 mmol), 0-5 °C'de ve argon atmosferi altında karışmakta olan reaksiyon içeriğine 0-5 °C'de ilave edildi. İlave bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon içeriği bu süre içinde [pentan-etil asetat (6:4)] çözücü sistemi ve ince tabak kromatografisi kullanılarak izlendi. Bu süre sonunda, karışım süzüldü ve süzüntü, pH'sı 8-9 oluncaya kadar %20'lik NaOH çözeltisi ile 0-5 °C'de nötrleştirildi. Nötrleştirilen karışımdan THF'in tamamı uzaklaştırılıncaya kadar içerik düşük basınçta

buharlaştırıldı. Kalıntı süzüldü ve su, alkol ve dietileter ile yıkandı. Ham ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Kolon kromatografisi diklorometan:pentan (9:1) çözücü sistemi ile başarılı bir şekilde yapıldı. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katı ürün  $P_2O_5$  yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 6.1 g (%51); e.n.: 102-103°C.

Elementel Analiz	: $C_{30}H_{36}Br_2N_2O_2S_5$
Hesaplanan (%)	: C: 46.39; H: 4.67; N: 3.61
Bulunan (%)	: C: 46.12; H: 4.33; N: 3.43
IR (KBr tablet), ( $cm^{-1}$ )	: 3346, 3058, 3023, 2959, 2919, 2857, 1593, 1494, 1463, 1425, 1353, 1321, 1248, 1210, 1006, 860, 746, 654.
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 7.46-6.61 (m, 8H, ArH), 6.96 (s, 2H, ArH), 5.53 (br, s, 2H, NH), 4.06 (t, 4H, $OCH_2$ ), 3.35 (t, 4H, $NCH_2$ ), 3.07 (t, 4H, $SCH_2$ ), 2.81 (t, 4H, $SCH_2$ ), 2.68 (s, 8H, $SCH_2$ ).
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 148.83, 148.17, 137.10, 130.78, 118.70, 117.12, 116.20, 115.37, 110.21, 68.03, 42.39, 33.58, 32.29, 32.12, 31.69,
MS (m/z)	: 777 $[M+H]^+$

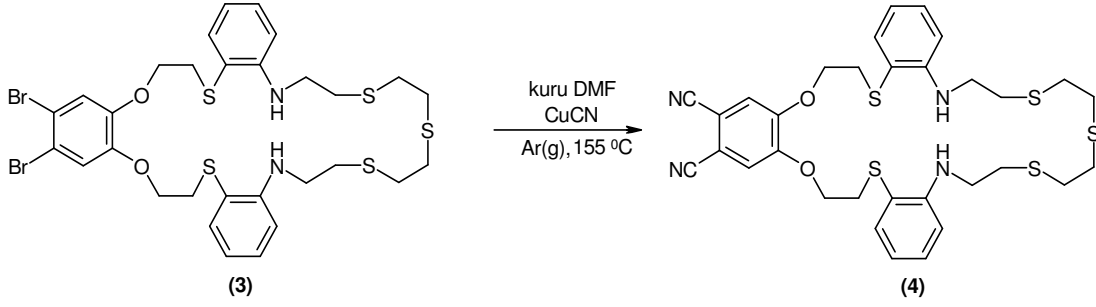


Şekil 71. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.4. 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) Bileşiminin Sentezi**

Bir Schlenk tüpüne, 27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin (3) (2.5 g, 3.22 mmol), CuCN (0.88 g, 9.66 mmol) ve 40 ml kuru dimetil formamid konularak argon gazı ile doyuruldu ve içerisinden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği, bir yağ banyosunda 155 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Bu sürenin bitiminde ısıtma durduruldu ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Sistem havaya açıldı ve içerisine %10'luk 300 ml NH<sub>3</sub> ilave edilerek içerisinden 24 saat boyunca hava geçirildi. Hava geçirilmesi süresince, çözelti mavi renk oldu ve kahverengi katı oluştu. Bu karışım, süre sonunda süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar bol su ile yıkandı. Ele geçen ham ürün, silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Kolon kromatografisi, diklorometan:etil asetat (9.7:0.3) çözücü sistemi ile başarılı bir şekilde yapıldı. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katı ürün P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 0.455 g (%21); e.n.: 137-138°C.

Elementel Analiz	: C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 57.45; H: 5.42; N: 8.37
Bulunan (%)	: C: 56.97; H: 5.48; N: 8.03
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3308, 3057, 3023, 2938, 2924, 2900, 2855, 2230, 1593, 1520, 1494, 1460, 1423, 1357, 1320, 1284, 1222, 1213, 1093, 977, 889, 853, 742, 629, 532.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.46-6.65 (m, 8H, ArH), 6.92 (s, 2H, ArH), 5.48 (br, s, 2H, NH), 4.15 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.37 (t, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.10 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.83 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.68 (s, 8H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 151.51, 148.71, 137.20, 131.20, 117.23, 116.20, 115.51, 115.44, 110.41, 108.77, 67.97, 42.13, 32.40, 32.26, 32.02, 31.76.
MS (m/z)	: 669 [M+H] <sup>+</sup>



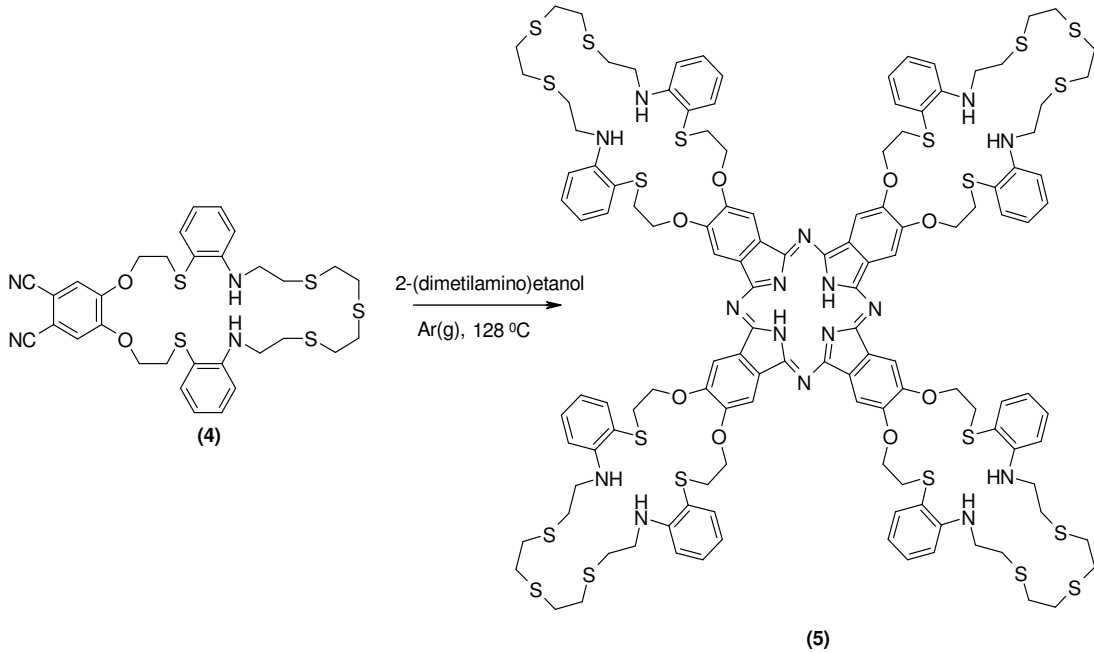
Şekil 72. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.5. Metalsiz Ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) (5) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo-[b,h,w]1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentadiadiazasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) (0.2 g, 0.299 mmol) ve 2.25 ml kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak argon gazı ile doyuruldu ve sistemden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosunda, argon atmosferinde 24 saat 128 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Ham ürün önce silikajel kolondan kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Daha sonra ele geçen katı, preparatif TLC'de kloroform:metanol (9.9:0.1) çözücü sistemi ile yürütüldü. Yeşil renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak kloroform ile bir beher içerisinde karıştırıldı, süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen parlak açık yeşil renkli katı ürün P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 0.045 g (%22.8); e.n. 120-121°C.

Elementel Analiz	: C <sub>128</sub> H <sub>146</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> S <sub>20</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 57.41; H: 5.50; N: 8.37
Bulunan (%)	: C: 56.99; H: 5.88; N: 7.81.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3369, 3064, 2918, 2866, 1709, 1587, 1500, 1449, 1425, 1378, 1315, 1277, 1203, 1094, 1012, 857, 744.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.42-6.57 (m, 32H, ArH), 7.10 (s, 8H, ArH), 5.46 (br, s, 8H, NH), 4.11 (t, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.27 (t, 16H,

	NCH <sub>2</sub> ), 3.05 (t, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.74 (t, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.61 (s, 32H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 152.82, 148.87, 137.36, 131.05, 121.42, 117.24, 115.28, 111.02, 110.38, 107.09, 68.06, 42.35, 33.01, 32.35, 31.75.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 250 (5.05), 314 (4.77), 362 (4.45), 446 (4.28), 671 (4.12), 707 (4.16), 767 (4.14).
MS (m/z)	: 2678 [M+H] <sup>+</sup>



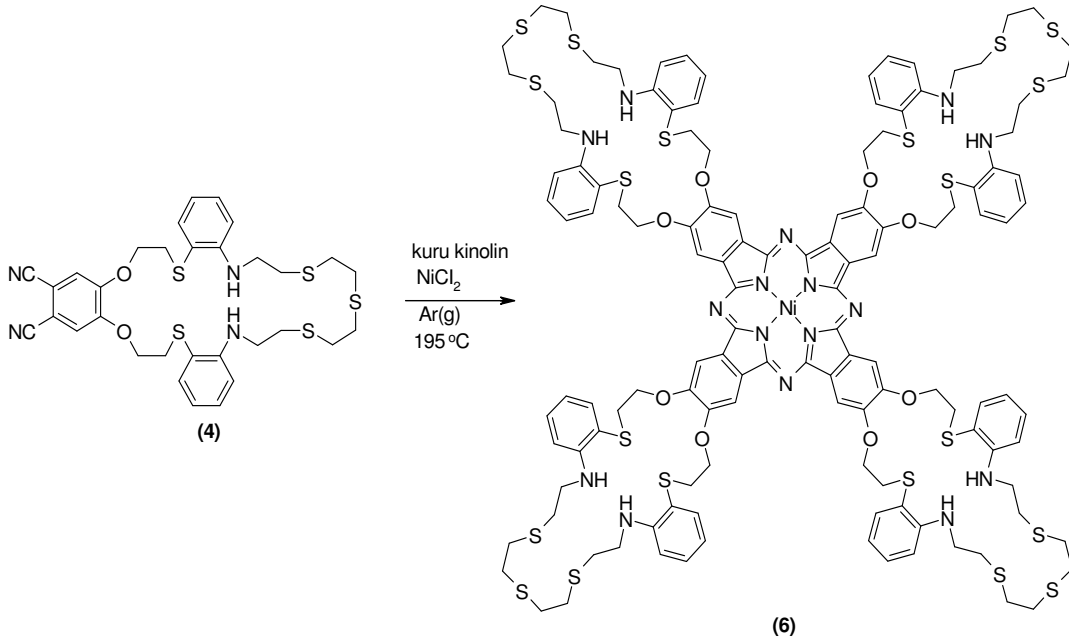
Şekil 73. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.6. Nikel(II) Ftalosiyanın (6) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo-[b,h,w]1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentadiasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) (0.225 g, 0.338 mmol), susuz NiCl<sub>2</sub> (0.011 g, 0.084 mmol) ve 1.12 ml kuru kinolin konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 195 °C'de ve argon atmosferi altında 7.5 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği

10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Daha sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile geri geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzüldü. Süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ham ürün silikajel kolondan kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Koyu yeşil renkli nikel(II) ftalosiyanın, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda elde edildi, vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0.014 g (% 6.2); e.n. 141-143 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>128</sub> H <sub>144</sub> N <sub>16</sub> NiO <sub>8</sub> S <sub>20</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 56.18; H: 5.38; N: 8.19; Ni: 2.11
Bulunan (%)	: C: 56.20; H: 5.25; N: 7.85; Ni: 2.55
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3364, 3062, 2939, 2915, 2852, 1714, 1586, 1494, 1446, 1422, 1372, 1315, 1278, 1201, 1099, 1078, 968, 851, 749, 664.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.41-6.64 (m, 40H, ArH), 5.61 (br, s, 8H, NH), 4.11 (t, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.32 (t, 16H, NCH <sub>2</sub> ), 2.98 (t, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.67 (m, 48H, SCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 248 (5.03), 290 (4.86), 311 (4.83), 401 (4.38), 617 (4.15), 677 (4.46).
MS (m/z)	: 2733 [M-H] <sup>+</sup>



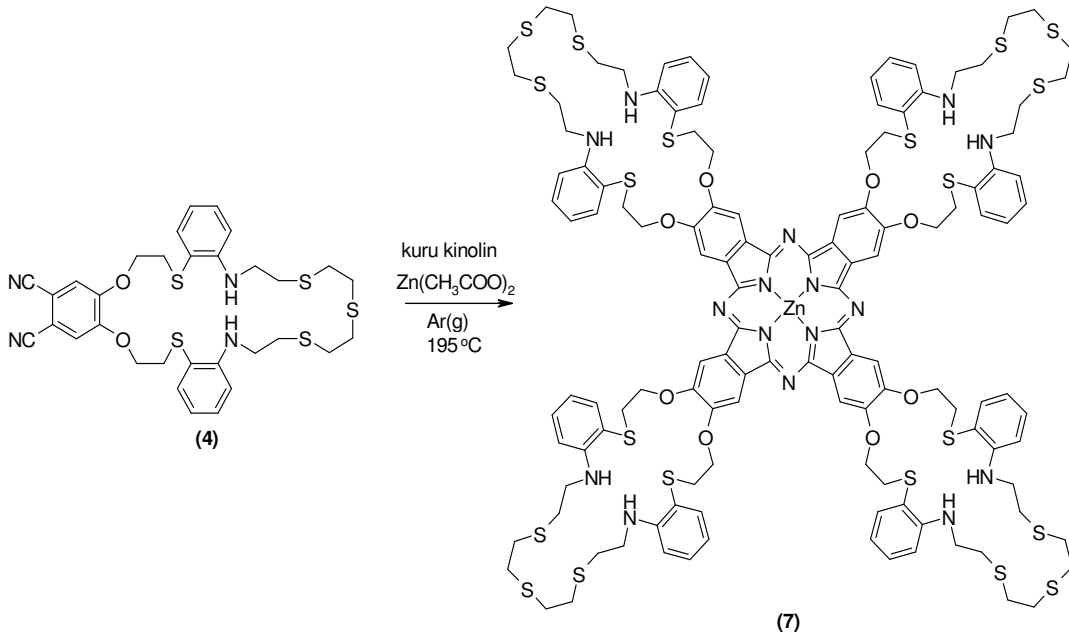
Şekil 74. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.7. Çinko(II) Ftalosiyanın (7) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo-[b,h,w]1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentadienasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) (0.3 g, 0.45 mmol), susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0.02 g, 0.112 mmol) ve 1.5 ml kuru kinolin konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinde argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosu içerisinde,  $195^\circ\text{C}$ 'de ve argon atmosferi altında 12 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzüldü. Daha sonra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile geri geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ham ürün silikajel kolondan kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Koyu yeşil renkli çinko(II) ftalosiyanın, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda elde edildi, vakumda desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 0.06 g (%20); e.n.105-107 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{128}\text{H}_{144}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_{20}\text{Zn}$
Hesaplanan (%)	: C: 56.08; H: 5.29; N: 8.17; Zn: 2.38

Bulunan (%)	: C: 56.43; H: 5.07; N: 8.01; Zn: 2.10
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3360, 3061, 2919, 2850, 1714, 1587, 1497, 1448, 1314, 1271, 1209, 1021, 864, 745.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.46-6.64 (m, 40H, ArH), 5.56 (br, s, 8H, NH), 4.18 (br, s, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.34 (br, s, 16H, NCH <sub>2</sub> ), 3.13 (br, s, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.68 (m, 48H, SCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 248 (4.88), 314 (4.46), 359 (4.23), 614 (3.45), 686 (3.92).
MS (m/z)	: 2741 [M] <sup>+</sup>



Şekil 75. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

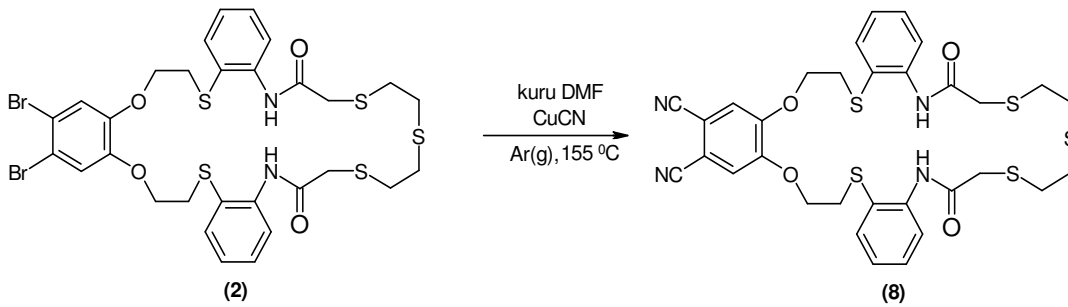
#### 2.4.8. 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (8) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion (2) (5 g, 6.28 mmol), CuCN (1.7 g, 18.65 mmol) ve 75 ml kuru dimetil formamid konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği, bir yağ banyosunda 155 °C'de 21 saat argon atmosferi altında



karıştırıldı. Bu süre boyunca reaksiyon içeriği kahverengi oldu. Bu sürenin bitiminde ısıtma durduruldu ve reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Sistem havaya açıldı ve içerisine seyreltik %10'luk 200 ml NH<sub>3</sub> ilave edilerek, içerisinden 24 saat boyunca hava geçirildi. Hava geçirilmesi süresince, çözelti mavi renk oldu ve kahverengi katı oluştu. Karışım bu süre sonunda süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ele geçen ham ürün, silikajel ile dolu olan kolondan etil asetat çözücü kullanılarak saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek, çözücüsü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ele geçen açık kahverengi katı ürün alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakumlu desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 3.6 g (%83); e.n.: 180-182°C.

Elementel Analiz	: C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 55.15; H: 4.63; N: 8.04
Bulunan (%)	: C: 54.72; H: 4.77; N: 7.61.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3263, 3058, 2968, 2925, 2228, 1659, 1578, 1508, 1461, 1434, 1357, 1285, 1212, 1093, 985, 874, 761, 661, 530.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 9.71 (br, s, 2H, NH), 7.76-7.15 (m, 8H, ArH), 7.65 (s, 2H, ArH), 4.26 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.43 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> ), 3.24 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.80 (s, 8H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 167.82, 151.10, 137.81, 132.67, 128.03, 126.96, 125.30, 123.38, 117.38, 116.03, 107.64, 68.14, 35.22, 32.71, 32.09, 30.59.
MS (m/z)	: 697 [M+H] <sup>+</sup>

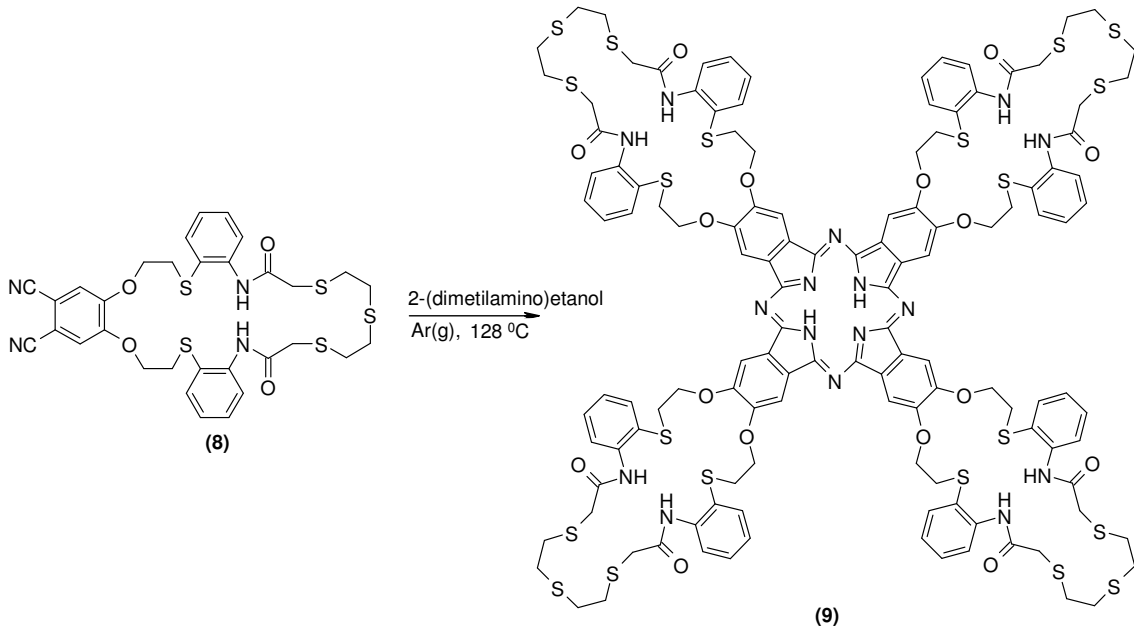


Şekil 76. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.4.9. Metalsiz Ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) (9) Bileşiminin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion (8) (0.4 g, 0.574 mmol) ve 4.5 ml kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak argon gazı ile doyuruldu ve sistemden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosunda, argon atmosferinde 24 saat 128 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Ham ürün silikajel kolondan tetrahidrofuran:metanol (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen parlak açık yeşil renkli metalsiz ftalosiyenin vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0.046 g (%11.47); e.n. 133-135°C.

Elementel Analiz	: C <sub>128</sub> H <sub>130</sub> N <sub>16</sub> O <sub>16</sub> S <sub>20</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 55.11; H: 4.70; N: 8.03
Bulunan (%)	: C: 54.78; H: 5.07; N: 7.68.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3294, 3057, 2916, 1664, 1606, 1577, 1510, 1433, 1378, 1338, 1294, 1272, 1197, 1063, 1013, 857, 746.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 9.70 (br, s, 8H, NH), 7.71-6.49 (m, 40H, ArH), 4.13 (br, s, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.41(s, 16H, O=CCH <sub>2</sub> ), 3.13 (br, s, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.77 (s, 32H, SCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis [(kloroform:piridin (1:1) ]	
λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 304 (4.99), 623 (3.40), 686 (3.84).
MS (m/z)	: 2790 [M+H] <sup>+</sup>



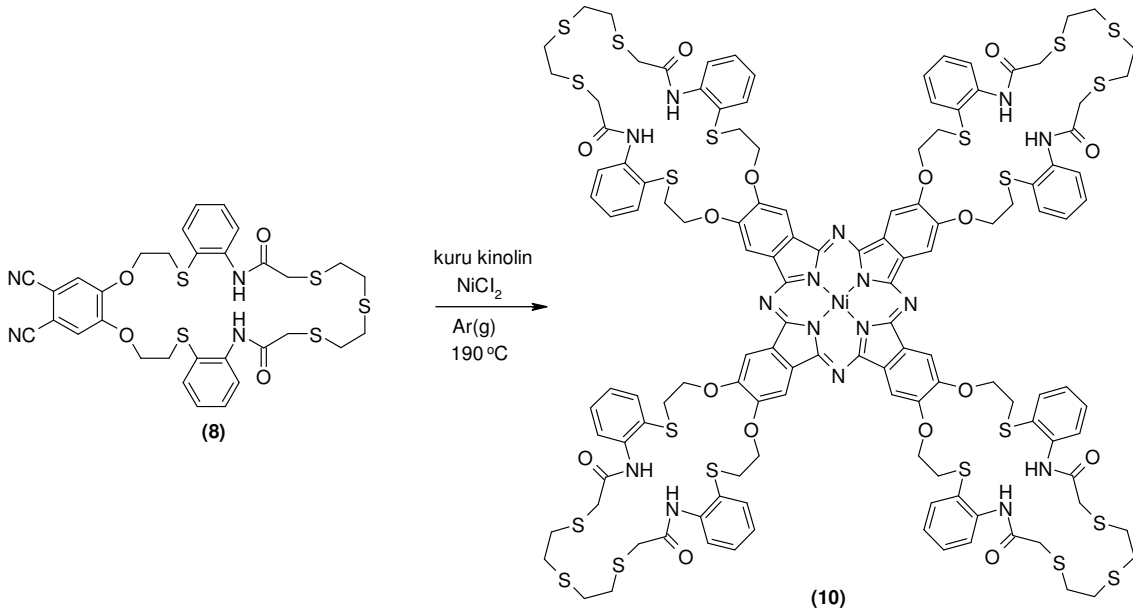
Şekil 77. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.10. Nikel(II) Ftalosiyanın (10) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpü içerisine, 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (8) (0.3 g, 0.431 mmol), susuz NiCl<sub>2</sub> (0.014 g, 0.107 mmol) ve 1.3 ml kuru kinolin konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 190 °C'de ve argon atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile ayrı ayrı geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Elde edilen parlak koyu yeşil renkli nikel(II) ftalosiyanın vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0.05 g (%16.6); e.n. > 300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>128</sub> H <sub>128</sub> N <sub>16</sub> NiO <sub>16</sub> S <sub>20</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 53.97; H: 4.60; N: 7.87; Ni: 2.06
Bulunan (%)	: C: 53.62; H: 4.81; N: 7.49; Ni: 2.43

IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3288, 3057, 2918, 1677, 1605, 1577, 1511, 1477, 1432, 1373, 1273, 1203, 1101, 1062, 1011, 853, 751.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 9.65 (br, s, 8H, NH), 7.70-6.50 (m, 40H, Ar-H), 4.26 (br, s, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.41 (s, 16H, O=CCH <sub>2</sub> ), 3.15 (br, s, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.77 (m, 32H, SCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis [(kloroform:piridin (1:1) ]	
λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 306 (4.80), 402 (4.44) , 607 (4.09), 643 (4.08), 671 (4.34).
MS (m/z)	: 2847 [M+H] <sup>+</sup>



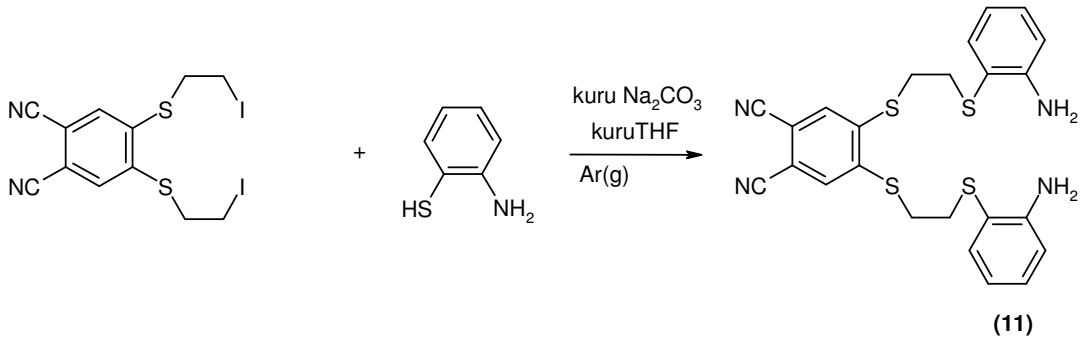
Şekil 78. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.11. 1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen (11) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu bir litrelik bir balona, 2-aminotiyofenol (6.75 g, 54 mmol) ve 480 ml kuru THF konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinde argon gazı geçirildi. Bu karışıma, toz halinde kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.90 g, 84 mmol) ilave edildi ve geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin (12 g, 24 mmol) 240 ml kuru THF içerisindeki çözeltisi, karışmakta olan

reaksiyon içeriğine iki saati aşkın bir sürede ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında, kaynama sıcaklığında ve argon atmosferi altında 20 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi ve pentan-etilasetat (8.5:1.5) çözücü sistemi ile takip edildi. Bu sürenin sonunda, reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 200 ml su eklendi, 1 saat karıştırıldı ve süzüldü. Krozenin üstünde kalan katı sırasıyla, su, %5'lik sodyum karbonat, su, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Açık sarı renkli unumsu madde, silikajel kolondan pentan-etilasetat (8.5:1.5) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen beyaz kristal katı ürün süzüldü, alkol ve dietil eter ile yıkandı, vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 11.20 g (%93); e.n.: 131-132°C.

Elementel Analiz	: C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 58.27; H: 4.48; N: 11.32
Bulunan (%)	: C: 58.20; H: 4.56; N: 11.18.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3449-3354, 3066, 2912, 2232, 1605, 1564, 1477, 1457, 1425, 1348, 1311, 1200, 1108, 879, 742, 528.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.41-6.71 (m, 8H, Ar-H), 7.16 (s, 2H, Ar-H), 4.47 (br, s, 4H, NH <sub>2</sub> ), 3.14 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.92 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 148.63, 143.15, 136.72, 131.07, 128.65, 118.95, 115.65, 115.31, 114.98, 111.92, 31.92, 31.84.
MS (m/z)	: 495 [M+H] <sup>+</sup>

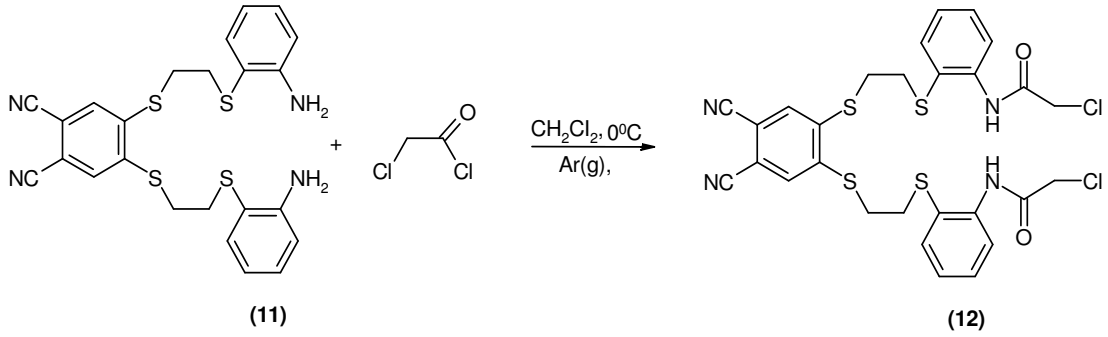


Şekil 79. (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.12. 2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-disiyano-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (12) Bileşiğinin Sentezi**

İki boyunlu iki litrelik bir balona, 1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen (**11**) (6 g, 12.07 mmol) ve 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konularak argon atmosferinde sistem argon gazı ile doyuruldu. Bu reaksiyon içeriği 0-5 °C'ye soğutuldu ve kloroasetil klorür'ün (3.40 g, 30.18 mmol) 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla argon atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltisiye 1.5 saati aşkın bir sürede ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon içeriği oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriğini nötralleştirmek için doygun NaHCO<sub>3</sub> eklendi. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz ayrılarak iki kez 50'şer ml'lik doygun NaHCO<sub>3</sub> ve iki kez de saf su ile yıkandı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttandır süzülür ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan beyaz katı süzülerek alkol ve eter ile yıkandı, vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 7.5 g (%95); e.n. 161-162 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 51.92; H: 3.74; N: 8.65.
Bulunan (%)	: C: 51.30; H: 3.92; N: 8.38.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3271, 3072, 3003, 2966, 2922, 2857, 2230, 1673, 1581, 1562, 1528, 1456, 1438, 1400, 1351, 1305, 1262, 1224, 1203, 1154, 1125, 1113, 1059, 1033, 931, 912, 874, 763, 756, 711, 691.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 9.68 (br, s, 2H, NH), 8.44-7.16 (m, 8H, ArH), 7.20 (s, 2H, ArH), 4.26 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl), 3.11 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.97 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 163.93, 143.15, 139.05, 135.84, 131.03, 129.52, 125.42, 121.43, 120.46, 115.00, 112.50, 43.47, 34.41, 32.13.
MS (m/z)	: 648 [M+H] <sup>+</sup>



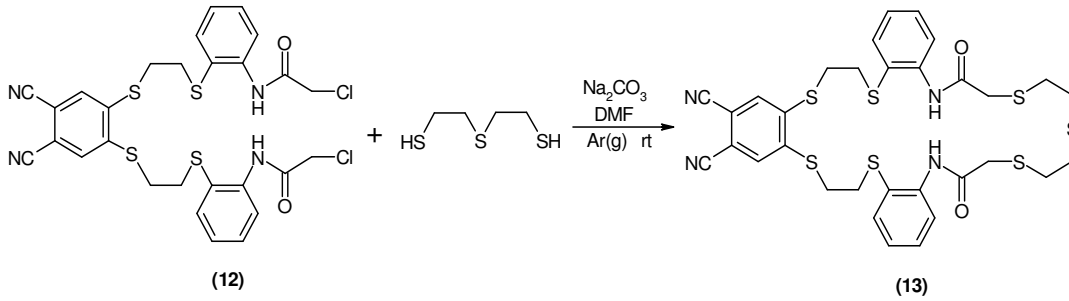
Şekil 80. (12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.13. 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion, (13) Bileşiğinin Sentezi**

Üç boyunlu bir litrelik balona, kuru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.61 g, 24.69 mmol) ve 200 ml kuru DMF konularak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma, 2,2'-ditiyoetantiyol'ün (0.95 g, 6.17 mmol) 200 ml kuru DMF içerisindeki çözeltisi ve 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-disiyano-2- {2- [2- (2- kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid bileşiğinin (12) (4 g, 6.17 mmol) 200 ml kuru DMF içerisindeki çözeltisi ayrı iki damlatma hunisi yardımıyla eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 8 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzüldü ve krozede kalan beyaz renkli katı bol su ile ve daha sonra etanol ve dietil eter ile yıkandı. Ham ürün dimetilformamid'den yeniden kristalendirildi, süzüldü, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı ürün vakumda desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 3.2 g (%71); e.n. 240-241 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_7$
Hesaplanan (%)	: C: 52.72; H: 4.42; N: 7.68.
Bulunan (%)	: C: 52.28; H: 4.65; N: 7.41
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	: 3289, 3097, 3063, 2954, 2917, 2228, 1662, 1578, 1562, 1514, 1457, 1433, 1361, 1295, 1257, 1230,

	1194, 1154, 1112, 1009, 931, 872, 834, 762, 751, 667, 644, 529.
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 9.70 (br, s, 2H, NH), 7.80-7.18 (m, 8H, ArH), 7.76 (s, 2H, ArH), 3.43 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> S), 3.35 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 3.16 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.79 (m, 8H, SCH <sub>2</sub> ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 167.94, 142.45, 138.35, 133.34, 129.32, 128.59, 126.36, 125.48, 123.58, 115.87, 110.95, 35.43, 33.32, 32.32, 31.56, 30.88.
MS (m/z)	: 729 [M+H] <sup>+</sup>



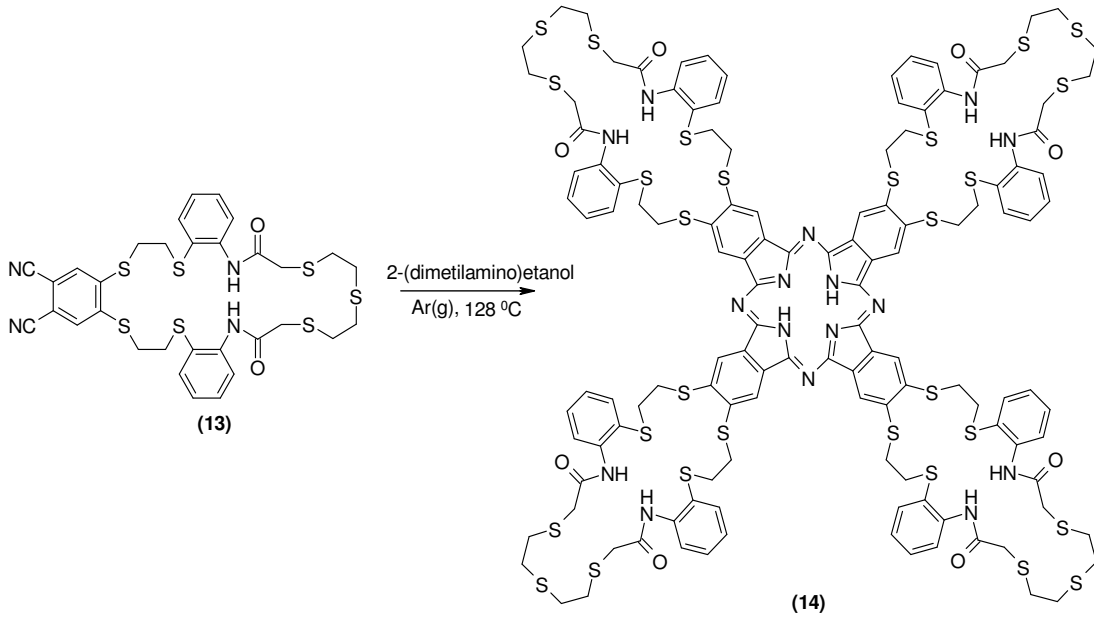
Şekil 81. (13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.14. Metalsiz Ftalosiyenin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (14) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion (13) (0.3 g, 0.411 mmol) ve 1.5 ml kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak argon gazı ile doyuruldu ve sistemden argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosunda, argon atmosferi altında 128 °C'de 28 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol, diklorometan, aseton ve dietil eter ile yıkandı. Açık yeşil renkli katı, etanol ve diklorometan ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, oda sıcaklığına soğuldu ve süzüldü. Etanol, diklorometan, aseton ve dietil eter ile tekrar yıkanan parlak açık yeşil renkli metalsiz ftalosiyenin, vakumda desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 0.046 g (%15.39); e.n. > 300 °C.



Elementel Analiz	: C <sub>128</sub> H <sub>130</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> S <sub>28</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 52.68; H: 4.49; N: 7.68.
Bulunan (%)	: C: 52.24; H: 4.89; N: 7.32.
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3285, 3053, 2925, 1673, 1579, 1513, 1492, 1411, 1299, 1200, 1158, 1125, 1074, 1018, 929, 866, 751, 665.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 9.67 (br, s, 8H, NH), 7.79-7.17 (m, 32H, ArH), 7.76 (s, 8H, ArH), 3.44 (s, 16H, O=CCH <sub>2</sub> S), 3.31 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 3.16 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 2.80 (m, 32H, SCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis (DMF) λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	: 296 (4.62), 326 (4.49), 368 (4.43), 449 (4.18), 656 (4.17), 707 (4.18).
MS (m/z)	: 2918 [M] <sup>+</sup>



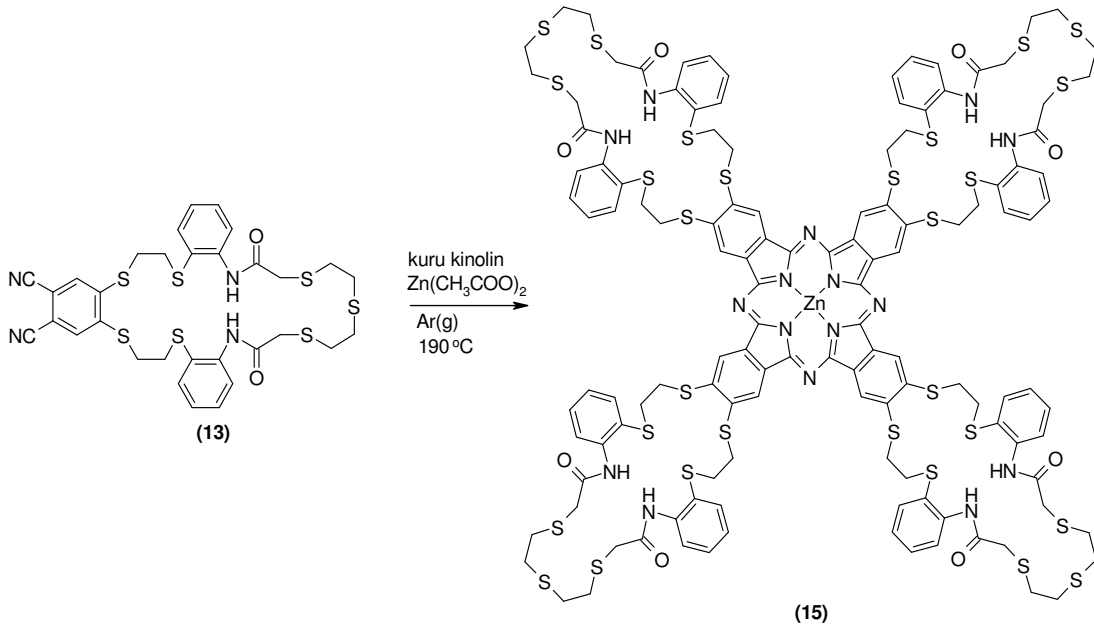
Şekil 82. (14) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.15. Çinko(II) Ftalosiyenin (15) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpü içerisine, 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatidyadiazasikloheptakosin-6,16-

(7H,17H)-dion (**13**) (0.3 g, 0.411 mmol), susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0.018 g, 0.102 mmol) ve 1.23 ml kuru kinolin konularak sistem argon gazı ile doyuruldu ve içerisinde argon gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 195 °C'de ve argon atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli reaksiyon içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Koyu yeşil renkli çinko(II) ftalosiyanın, etanol, etilasetat, diklorometan, aseton ve dietil eter ile yıkama sonucunda elde edildi, vakumda desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 0.107 g (%35); e.n. > 300 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{128}\text{H}_{128}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_{28}\text{Zn}$
Hesaplanan (%)	: C: 51.53; H: 4.39; N: 7.51; Zn: 2.19
Bulunan (%)	: C: 50.87; H: 4.70; N: 7.11; Zn: 2.02
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	: 3306, 3058, 2964, 2911, 1658, 1578, 1512, 1471, 1433, 1401, 1334, 1298, 1198, 1157, 1113, 1085, 1066, 1035, 939, 867, 752.
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 9.71 (br, s, 8H, NH), 7.79-6.48 (m, 40H, ArH), 3.44 (br, s, 16H, $\text{O}=\text{CCH}_2\text{S}$ ), 3.31-2.80 (m, 64H, $\text{SCH}_2$ ).
UV-Vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) (nm)	: 272 (5.03), 371 (4.73), 644 (4.21), 681 (4.30), 713 (4.65).
MS (m/z)	: 2981 $[\text{M}]^+$



Şekil 83. (15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

## 2.5. Sentezlenen Ligandlarla Ekstraksiyon Çalışmaları

### 2.5.1. Ekstraksiyonda Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

UV-Vis Spektrofotometresi : Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi

Analitik Terazı : Gec Avery VA304-IAA2M13AAE

Termostatlı Çalkalayıcı : Grant SS 30

UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan çalışmalar sırasında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edildi.

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal standartları (Ni, Cu, Hg, Zn, Ag, Cd, Pb, Mn, Co) 1000 mg/L (ppm) derişiminde 1 litre hacminde stok çözeltiler halinde Merck firmasından temin edildi.

Geçiş metal pikratları,  $1 \times 10^{-2}$  M metal nitrat çözeltilisinin  $1.25 \times 10^{-5}$  M'lık sulu pikrik asit çözeltilisine ilave edilmesi ve  $25^\circ C$ 'de 1 saat karıştırılması ile hazırlandı.

Konsantrasyonu  $1.25 \times 10^{-5}$  M'lık metal çözeltileri için, (3), (4) ve (8) ligandlarından  $2 \times 10^{-3}$  M'lık ligand çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak  $1.25 \times 10^{-4}$  M ve  $1.25 \times 10^{-5}$  M'lık ligand çözeltileri hazırlandı. Belirtilen konsantrasyondaki

kloroform ve diklorometan çözeltileri 1 litre hacminde hazırlanarak buzdolabında muhafaza edildi. Ekstraksiyon çalışmalarında bu ligand çözeltileri kullanıldı.

## 2.6. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon çalışmaları süresince  $1.25 \times 10^{-5}$  M metal pikratı içeren 10 ml'lik sulu çözeltiler şişelere konuldu ve her birine ligandların  $1.25 \times 10^{-4}$  M 10 ml'lik kloroform ve diklorometan çözeltileri ilave edildi. Bunun yanında diğer şişelere konulan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacı ile 10 ml saf kloroform ve diklorometan konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak  $25^\circ\text{C}$ 'de bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar yarım saat dinlendirildi. Daha sonra ayırma hunisi yardımıyla fazlar dikkatli bir şekilde ayrıldı. Sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  metalleri için ölçüm yapılan dalga boyu  $355 \text{ nm}$ 'dir.

### 2.6.1. %Ekstraksiyonun Hesaplanması

Hazırlanan metal pikrat çözeltilerini seyreltmek suretiyle UV-Vis spektrofotometresinde çalışma grafikleri hazırlandı. UV-Vis spektrofotometresi için hazırlanan çalışma grafikleri Şekil 84 ve 85'de verilmiştir.

Ekstraksiyondan sonraki numunelerin ve tanığın sulu fazlarının absorpsanları UV-Vis spektrofotometresinde ölçüldü. Tanık ekstraksiyon için bulunan absorpsan değerlerinden numuneler için ölçülen absorpsan değerlerinin çıkartılması sureti ile numuneler için okunacak gerçek absorpsan değerleri hesaplandı. Ekstraksiyon yüzdesi, sulu faz içerisindeki pikrat iyonun absorpsansı dikkate alınarak Eşitlik 1'den hesaplandı.

$$E(\%) = [(A_0 - A)/A_0] \times 100 \quad (1)$$

$A_0$ ; Ligandın yokluğunda sulu fazdaki metal pikratın absorpsansı

$A$ ; Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki metal pikratın absorpsansı

$E(\%)$ ; Ekstraksiyondan önceki konsantrasyona göre ligandın metali ekstrakte etme yüzdesidir.

### 2.6.2. Dağılma Oranın Hesaplanması

Ekstraksiyon sonunda organik faz ve sulu faz birbirinden dikkatlice ayrıldı ve sulu fazda azalan metal konsantrasyonunun organik faza geçen metal konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılma oranı (D) değerleri Eşitlik 2'den hesaplanarak buna bağlı olarak log D değerleri belirlendi.

$$D = \frac{C_{ORG}}{C_{SU}} \quad (2)$$

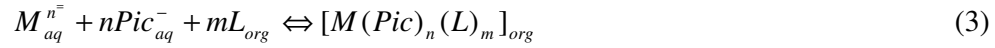
D = Dağılma oranı

$C_{org}$  = Ekstraksiyondan sonra organik fazda kalan metal konsantrasyonu

$C_{su}$  = Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal konsantrasyonu

### 2.6.3. Ekstraksiyon Denge Sabitinin ve Kompleks Bileşiminin Hesaplanması

Ekstraksiyon işlemi sırasında, sulu fazdaki metal pikrat ile organik fazdaki ligand arasında gerçekleşen ekstraksiyon işlemi Eşitlik 3'deki gibi ifade edersek;



M; Metal iyonu, aq; Sulu faz, Pic; Pikrat, L; Ligand, org; Organik fazı ifade etmektedir. Bu tür bir ekstraksiyon sistemi için aşağıda verilen logaritmik ifade geçerli olacaktır.

$$\log D = n \log [Pic^{-}] + \log K_{ex} + m \log [L] \quad (4)$$

Ekstrakte edilen kompleksin bileşimini hesaplamak için, sabit pikrat konsantrasyonunda dağılma oranına karşı değişen ligand konsantrasyonunun etkisi incelendi. Eşitlik 4'deki ifadeyi şöyle yazacak olursak;

$$\log \frac{D}{[Pic^-]^n} = m \log[L] + \log K_{ex} \quad (5)$$

Bu düzenleme sonucu  $\log [(D/[Pic^-]^n)]$ 'nin  $\log[L]$ 'ye karşı grafiği çizilirse, ele geçen doğrunun eğimi  $m$  değerini ve gene düzenlenen eşitliğe göre doğrunun  $Y$  eksenini kestiği nokta bize  $\log K_{ex}$ 'i verecektir. Elde edilen  $m$  değerleri ve bulunan kompleks bileşimleri Tablo 8'de gösterilmiştir.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 15 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak piridin, N,N'-dimetilformamid ve kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen  $\log\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

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

Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\log\epsilon$ )						
(5) <sup>a</sup>	767 (4.14)	707 (4.16)	671 (4.12)	446 (4.28)	362 (4.45)	314 (4.77)	250 (5.05)
(6) <sup>a</sup>	677 (4.46)	617 (4.15)	401 (4.38)	311 (4.83)	290 (4.86)	248 (5.03)	
(7) <sup>a</sup>	686 (3.92)	614 (3.45)	359 (4.23)	314 (4.46)	248 (4.88)		
(9) <sup>b</sup>	686 (3.84)	623 (3.40)	304 (4.99)				
(10) <sup>b</sup>	671 (4.34)	643 (4.08)	607 (4.09)	402 (4.44)	306 (4.80)		
(14) <sup>c</sup>	707 (4.18)	656 (4.17)	449 (4.18)	368 (4.43)	326 (4.49)	296 (4.62)	

Tablo 1'in devamı

(15) <sup>c</sup>	713 (4.65)	681 (4.30)	644 (4.21)	371 (4.73)	272 (5.03)		
-------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	--	--

<sup>a</sup>kloroform; <sup>b</sup>kloroform:piridin; <sup>c</sup>dimetilformamid



Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	e.n. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan (Bulunan Elementel Analiz Sonuçları) (%)				
				C	H	N	Ni	Zn
(1)	Beyaz	185-186	%77	43.17 (42.64)	3.34 (3.63)	3.87 (3.58)	-	-
(2)	Beyaz	183-184	%81	44.78 (44.31)	4.01 (4.22)	3.48 (3.25)	-	-
(3)	Beyaz	102-103	%51	46.39 (46.12)	4.67 (4.33)	3.61 (3.43)	-	-
(4)	Beyaz	137-138	%21	57.45 (56.97)	5.42 (5.48)	8.37 (8.03)	-	-
(5)	Açık yeşil	120-121	%22	57.41 (56.99)	5.50 (5.88)	8.37 (7.81)	-	-
(6)	Koyu yeşil	141-143	%6	56.18 (56.20)	5.38 (5.25)	8.19 (7.85)	2.11 (2.55)	-
(7)	Koyu yeşil	105-107	%20	56.08 (56.43)	5.29 (5.07)	8.17 (8.01)	-	2.38 (2.10)
(8)	Açık kahverengi	180-182	%83	55.15 (54.72)	4.63 (4.77)	8.04 (7.61)	-	-
(9)	Açık yeşil	133-135	%11	55.11 (54.78)	4.70 (5.07)	8.03 (7.68)	-	-
(10)	Koyu yeşil	>300	%16	53.97 (53.62)	4.60 (4.81)	7.87 (7.49)	2.06 (2.43)	-
(11)	Beyaz	131-132	%93	58.27 (58.20)	4.48 (4.56)	11.32 (11.18)	-	-
(12)	Beyaz	161-162	%95	51.92 (51.30)	3.74 (3.92)	8.65 (8.38)	-	-
(13)	Beyaz	240-241	%71	52.72 (52.28)	4.42(4.65)	7.68 (7.41)	-	-
(14)	Açık yeşil	>300	%15	52.68 (52.24)	4.49 (4.89)	7.68 (7.32)	-	-
(15)	Koyu yeşil	>300	%35	51.53 (50.87)	4.39 (4.70)	7.51 (7.11)	-	2.19 (2.02)

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	-NH <sub>2</sub>	N-H	Ar-H	CH <sub>2</sub>	C≡N	C=N	C=O	C=C	C-H	C-O	C-Br
(1)	-	3278	3169- 3063	2996–2876	-	-	1678	1582, 1528	1459, 1424	1285	650
(2)	-	3266	3057	2971, 2875	-	-	1664	1578,1515	1463, 1415	1298	652
(3)	-	3346	3058	2959, 2919	-	-	-	1593, 1494	1463, 1425	1248	654
(4)	-	3308	3057	2938, 2900	2230	-	-	1593, 1494	1423	1284	-
(5)	-	3369	3064	2918, 2866	-	-	-	1500	1449, 1425	1277	-
(6)	-	3364	3062	2939, 2915	-	-	-	1586, 1494	1446, 1422	1278	-
(7)	-	3360	3061	2919, 2850	-	-	-	1587, 1497	1448	1271	-
(8)	-	3263	3058	2968, 2925	2228	-	1659	1578, 1508	1434	1285	-
(9)	-	3294	3057	2916, 2865	-	-	1664	1577, 1510	1478, 1433	1272	-
(10)	-	3288	3057	2918	-	-	1677	1577, 1511	1477, 1432	1273	-
(11)	3449, 3354	-	3066	2912	2232	1605	-	1564	1477, 1457	-	-
(12)	-	3271	3072	2966	2230	-	1673	1581	1438	-	-
(13)	-	3289	3097, 3063	2954, 2917	2228	-	1662	1578, 1514	1433	-	-
(14)	-	3285	3053	2960, 2925	-	-	1673	1579	1492, 1411	-	-
(15)	-	3306	3058	2964, 2911	-	-	1658	1578	1477, 1433	-	-

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

Bileşik	<u>HN-C=O</u>	<u>Ar-H</u>	<u>NH-CH<sub>2</sub></u>	<u>O=CCH<sub>2</sub></u>	<u>O-CH<sub>2</sub></u>	<u>NH-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>
(1)	9.63 (br, 2H)	7.68-7.20 (m, 8H) 7.26 (s, 2H)	-	4.43 (s, 4H)	4.12 (t, 4H)	-	3.21 (t, 4H)	-	-
(2)	9.66 (br, 2H)	7.78-7.18 (m, 8H) 7.23 (s, 2H)	-	3.43 (s, 4H)	4.14 (t, 4H)	-	3.18 (t, 4H)	-	2.80 (m, 8H)
(3)	-	7.46-6.61 (m, 8H) 6.96 (s, 2H)	5.53 (br, s, 2H)	-	4.06 (t, 4H)	3.35 (t, 4H)	3.07 (t, 4H)	2.81 (t, 4H)	2.68 (s, 8H)
(4)	-	7.46 -6.65 (m, 8H) 6.92 (s, 2H)	5.48 (br, s, 2H)	-	4.15 (t, 4H)	3.37 (t, 4H)	3.10 (t, 4H)	2.83 (t, 4H)	2.68 (s, 8H)
(5)	-	7.42-6.57 (m, 32H) 7.10 (s, 8H)	5.46 (br, s, 8H)	-	4.11 (t, 16H)	3.27 (t, 16H)	3.05 (t, 16H)	2.74 (t, 16H)	2.61 (s, 32H)
(6)	-	7.41-6.64 (m, 40H)	5.61 (br, s, 8H)	-	4.11 (t, 16H)	3.32 (t, 16H)	2.98 (t, 16H)	2.67 (m, 48H)	
(7)	-	7.46-6.64 (m, 40H)	5.56 (br, s, 8H)	-	4.18 (br, s, 16H)	3.34 (br, s, 16H)	3.13 (br, s, 16H)	2.68 (m, 48H)	

Tablo 4'ün devamı

Bileşik	<u>HN-C=O</u>	<u>Ar-H</u>	<u>NH-CH<sub>2</sub></u>	<u>O=CCH<sub>2</sub></u>	<u>O-CH<sub>2</sub></u>	<u>NH-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>	<u>S-CH<sub>2</sub></u>
(8)	9.71 (br, s, 2H)	7.76-7.15 (m, 8H) 7.65 (s, 2H)	-	3.43 (s, 4H)	4.26 (t, 4H)	-	3.24 (t, 4H)	-	2.80 (s, 8H)
(9)	9.70 (br, s, 8H)	7.71-6.49 (m, 40H)	-	3.41(s, 16H)	4.13 (br, s, 16H)	-	3.13 (br, s, 16H)	-	2.77 (s, 32H)
(10)	9.65 (br, s, 8H)	7.70-6.50 (m, 40H)	-	3.41 (s, 16H)	4.26 (br, s, 16H)	-	3.15 (br, s, 16H)	-	2.77 (m, 32H)
(11)	-	7.41-6.71 (m, 8H) 7.16 (s, 2H)	4.47 (br, s, 4H)	-	-	-	3.14 (m, 4H)	2.92 (m, 4H)	-
(12)	9.68 (br, s, 2H)	8.44-7.10 (m, 8H) 7.20 (s, 2H)	-	4.26 (s, 4H)	-	-	3.11(m, 4H)	2.97 (m, 4H)	-
(13)	9.70 (br, s, 2H)	7.80-7.18 (m, 8H) 7.76 (s, 2H)	-	3.43 (s, 4H)	-	-	3.35 (m, 4H)	3.16 (m, 4H)	2.79 (m, 8H)
(14)	9.67 (br, s, 8H)	7.79-7.17 (m, 32H) 7.76 (s, 8H)	-	3.44 (s, 16H)	-	-	3.31 (m, 16H)	3.16 (m, 16H)	2.80 (m, 32H)

Tablo 4'ün devamı

<b>Bileşik</b>	<b><u>HN</u>-C=O</b>	<b>Ar-<u>H</u></b>	<b><u>NH</u>-CH<sub>2</sub></b>	<b>O=C<u>CH</u><sub>2</sub></b>	<b>O-<u>CH</u><sub>2</sub></b>	<b>NH-<u>CH</u><sub>2</sub></b>	<b>S-<u>CH</u><sub>2</sub></b>	<b>S-<u>CH</u><sub>2</sub></b>	<b>S-<u>CH</u><sub>2</sub></b>
<b>(15)</b>	9.71 (s, 8H)	7.79-6.48 (m, 40H)	-	3.44 (br, s, 16H)	-	-	3.31- 2.80 (m, 64H)		

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

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

Bileşik	C=O	=C-N-H	Ar-C	Ar-CH	Ar- C≡N	O-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	S-CH <sub>2</sub>
(1)	164.88	-	148.10 141.18 137.06 114.72	131.84 127.73 126.09 124.17 118.91	-	68.00	43.09	32.87
(2)	167.84	-	148.23 137.97 127.17 114.83	132.73 128.07 125.40 123.35 119.32	-	68.30	35.45	33.41 32.31 30.85
(3)	-	-	148.83 148.17 116.20 115.37	137.10 130.78 118.70 117.12 110.21	-	68.03	42.39	33.58 32.29 32.12 31.69

Tablo 5'in devamı

Bileşik	C=O	=C-N-H	Ar-C	Ar-CH	Ar- C≡N	O-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	S-CH <sub>2</sub>
(4)	-	-	151.51 148.71 115.51 108.77	137.20 131.20 117.23 116.20 110.41	115.44	67.97	42.13	32.40 32.26 32.02 31.76
(5)	-	152.82	148.87 121.42 111.02 107.09	137.36 131.05 117.24 115.28 110.38	-	68.06	42.35	33.01 32.35 31.75
(8)	167.82	-	151.10 137.81 126.96 107.64	132.67 128.03 125.30 123.38 117.38	116.03	68.14	35.22	32.71 32.09 30.59

Tablo 5'in devamı

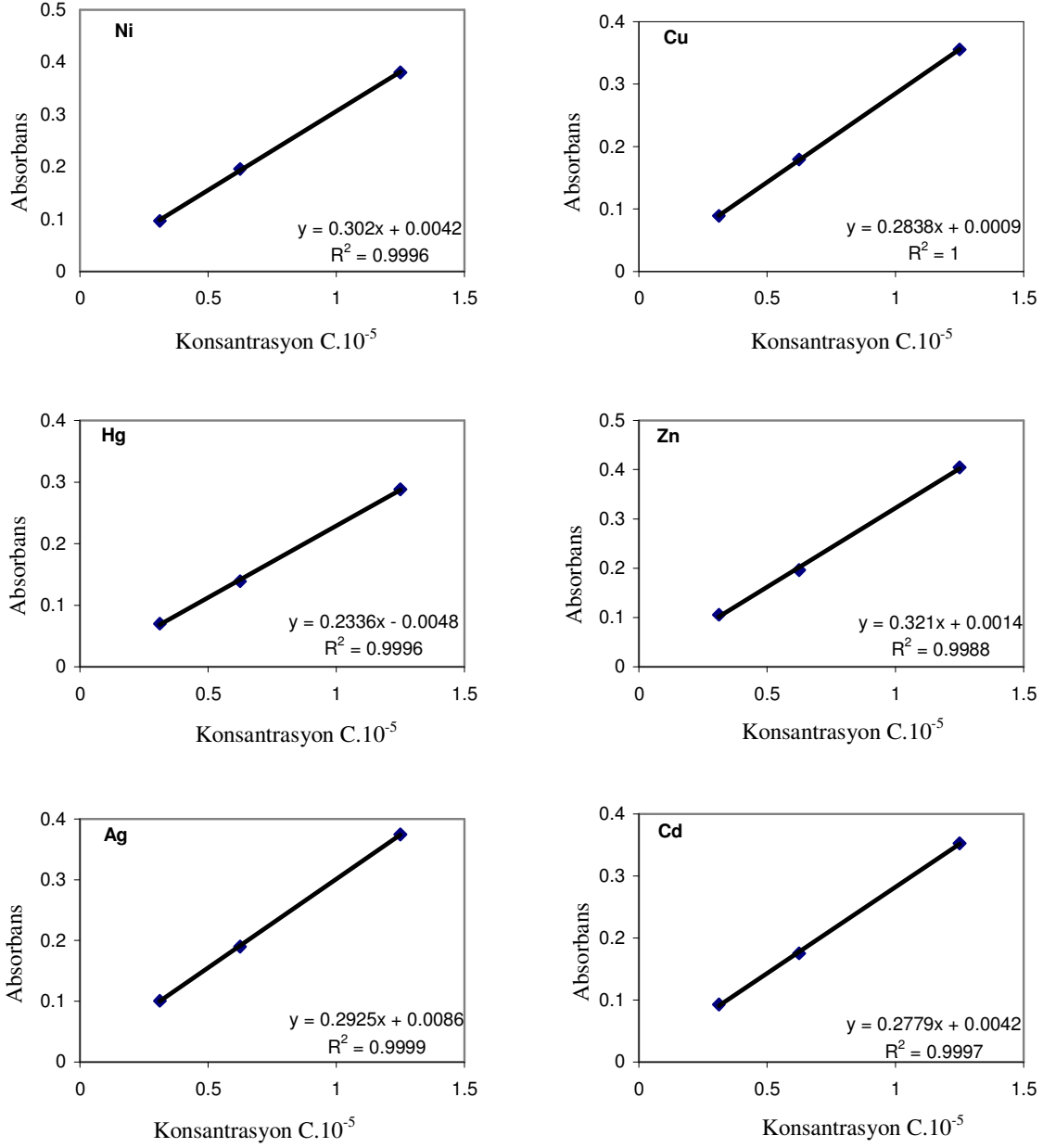
Bileşik	C=O	=C-N-H	Ar-C	Ar-CH	Ar- C≡N	O-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	S-CH <sub>2</sub>
(11)	-	-	148.63 143.15 114.98 111.92	136.72 131.07 128.65 118.95 115.65	115.31	-	-	31.92 31.84
(12)	163.93	-	143.15 139.05 121.43 112.50	135.84 131.03 129.52 125.42 120.46	115.00	-	43.47	34.41 32.13
(13)	167.94	-	142.45 138.35 128.59 110.95	133.34 129.32 126.36 125.48 123.58	115.87	-	35.43	33.32 32.32 31.56 30.88



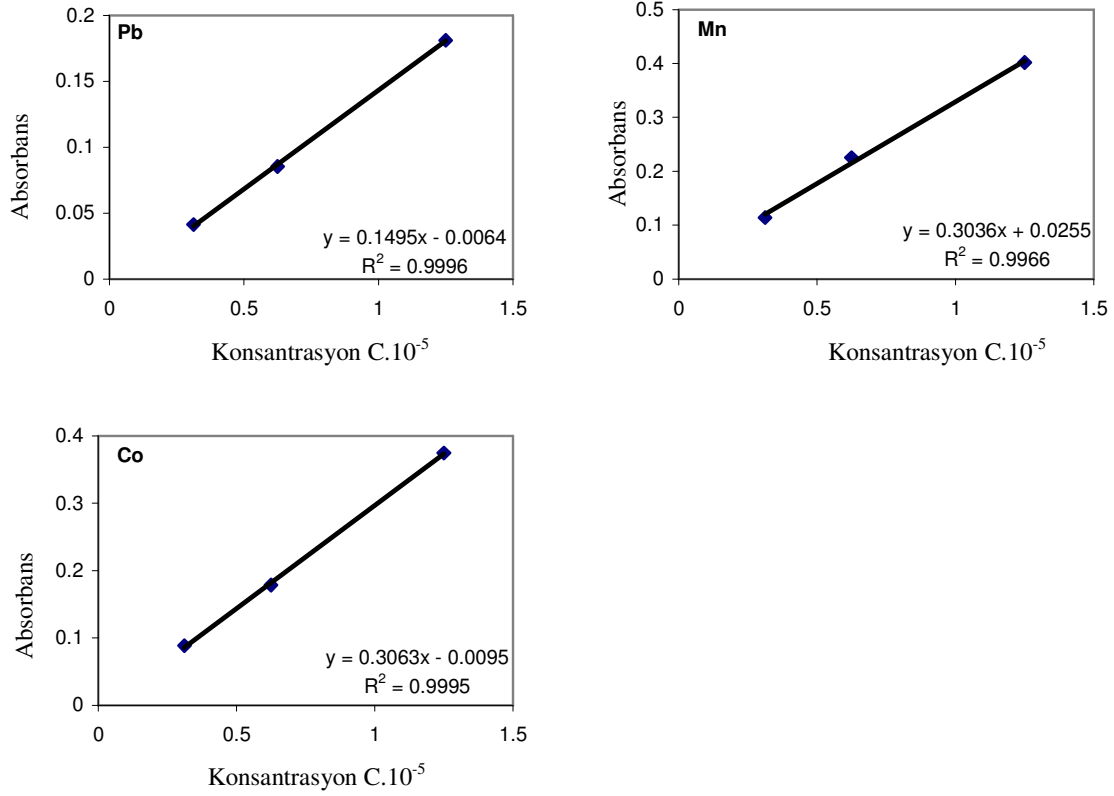
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z)

<b>Bileşik</b>	<b>Molekül Kütlesi (g/mol)</b>	<b>Spektrum Değerleri</b>
(1)	723	724 [M+H] <sup>+</sup>
(2)	804	805 [M+H] <sup>+</sup>
(3)	776	777 [M+H] <sup>+</sup>
(4)	668	669 [M+H] <sup>+</sup>
(5)	2677	2678 [M+H] <sup>+</sup>
(6)	2734	2733 [M-H] <sup>+</sup>
(7)	2741	2741 [M] <sup>+</sup>
(8)	696	697 [M+H] <sup>+</sup>
(9)	2789	2790 [M+H] <sup>+</sup>
(10)	2846	2847 [M+H] <sup>+</sup>
(11)	494	495 [M+H] <sup>+</sup>
(12)	647	648 [M+H] <sup>+</sup>
(13)	728	729 [M+H] <sup>+</sup>
(14)	2918	2918 [M] <sup>+</sup>
(15)	2981	2981 [M] <sup>+</sup>

### 3.1. Çalışma Grafikleri



Şekil 84. Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis)



Şekil 85. Pb, Mn ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis)

### 3.1. Ekstraksiyon Sonuçları

Ekstraksiyon işleminde, hangi ligandın hangi metali sulu fazdan organik faza daha fazla ekstrakte ettiğini ve % ekstraksiyonu belirlemek için, L/M oranı 10 olacak şekilde  $1.25 \times 10^{-5}$  M metal pikratı içeren 10 ml'lik sulu çözeltiler şişelere konuldu ve her birine ligandların  $1.25 \times 10^{-4}$  M 10 ml'lik çözeltileri ilave edildi. Ekstraksiyondan sonra ayrılan sulu fazların absorbansı her bir metal için 355 nm'de okundu. Tanık denemelerin absorbansları da dikkate alınarak Eşitlik 1'den % ekstraksiyon değerleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Sulu metal pikratlarının (3), (4) ve (8) bileşiklerini kullanarak organik faz içine ekstraksiyonu

Metal iyonu	Ekstraksiyon <sup>a,b</sup> (%)			Ekstraksiyon <sup>a,c</sup> (%)		
	(3)	(4)	(8)	(3)	(4)	(8)
Ni <sup>2+</sup>	0	0	4	0	0	0
Cu <sup>2+</sup>	15	12	27	0	0	23
Hg <sup>2+</sup>	32	43	57	65	0	78
Zn <sup>2+</sup>	0	0	14	0	0	0
Ag <sup>+</sup>	95	95	83	92	94	79
Cd <sup>2+</sup>	11	0	5	24	0	0
Pb <sup>2+</sup>	0	0	10	0	0	8
Mn <sup>2+</sup>	25	0	7	0	8	5
Co <sup>2+</sup>	0	18	8	0	0	3

<sup>a</sup>Sıcaklık: 25.0±0.1 °C; sulu faz (10 ml); [pic<sup>-</sup>] = 1.25 x 10<sup>-5</sup> M, organik faz (10 ml); [L] = 1.25 x 10<sup>-4</sup> M,

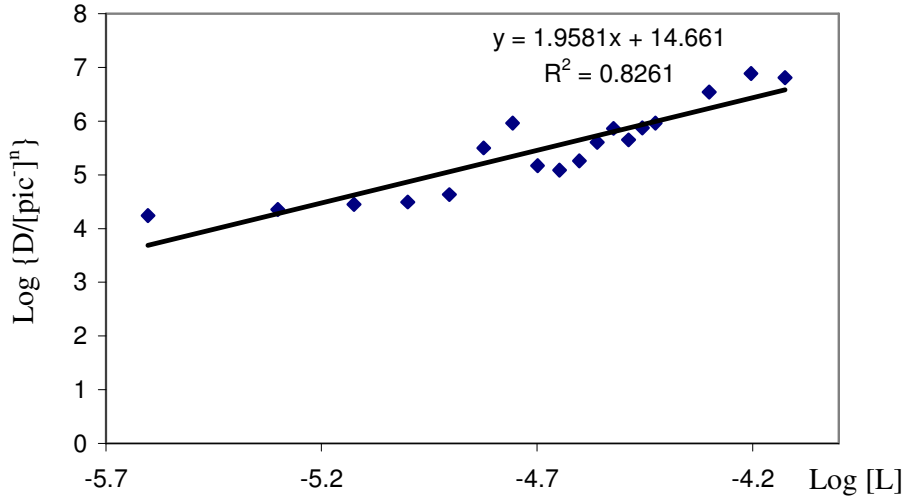
<sup>b</sup>Diklorometanda yapılan ekstraksiyon

<sup>c</sup>Kloroformda yapılan ekstraksiyon

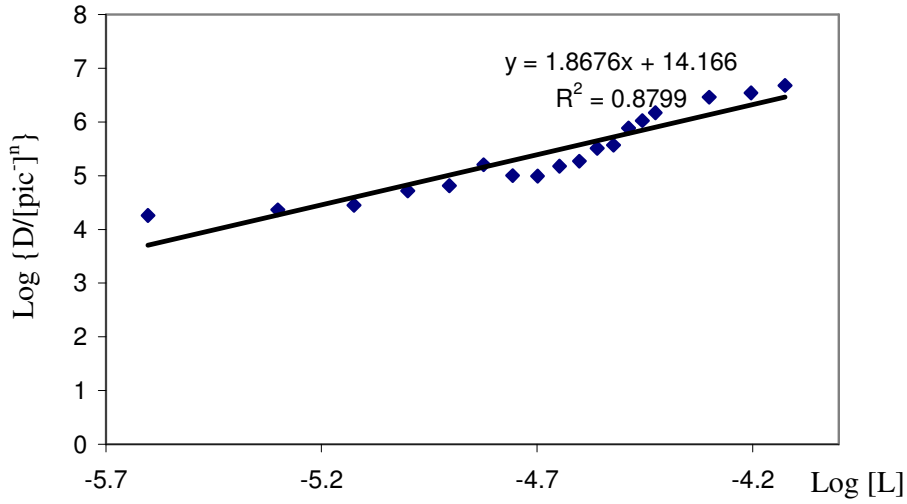
Tablo 7, sulu fazdaki Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> metal pikratlarının (3), (4) ve (8) ligandlarının kullanılarak organik faz içeresine ekstraksiyon yüzdesini ifade etmektedir. Tablo 7'den her üç ligandın da Ag<sup>+</sup> iyonunu daha fazla ekstrakte edebilme kabiliyeti açıkça görülmektedir.

### 3.3. Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi

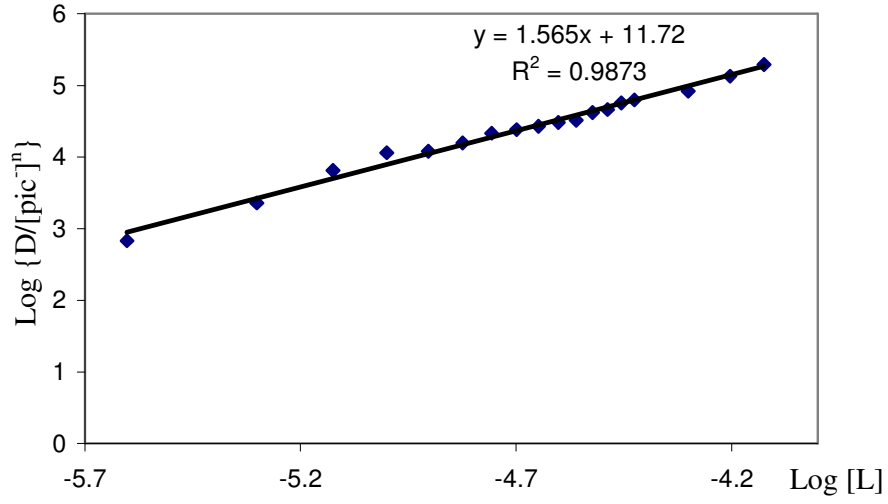
(3), (4) ve (8) ligandlarının sulu faz-kloroform ve sulu faz-diklorometan ekstraksiyon sisteminde meydana getirdiği komplekslerin bileşimlerini hesaplamak için, log [(D/(Pic<sup>-</sup>))<sup>n</sup>]'nin log[L]'ye karşı grafiği çizildi. Elde edilen grafikler ve grafiklerin doğru denklemleri aşağıdaki gibidir;



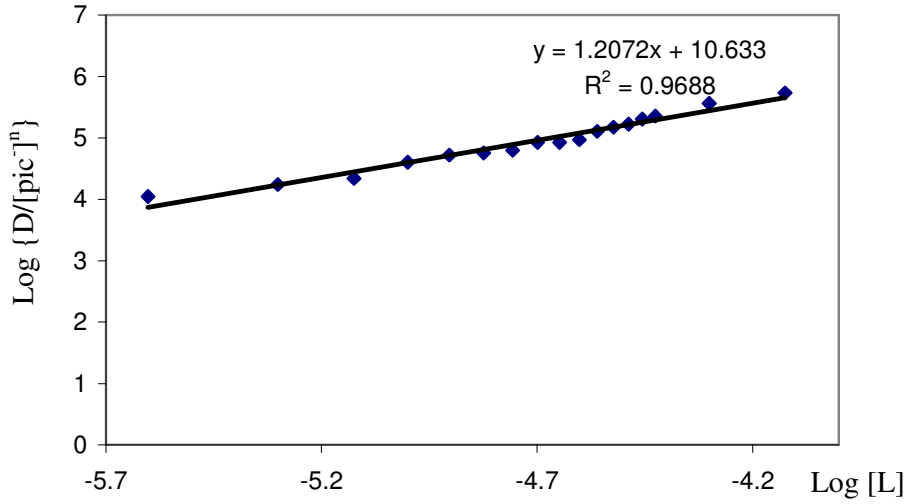
Şekil 86. Ag-pikratın (3) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log } (D/[\text{Pic}]^n)$ 'nin  $\text{log}[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan



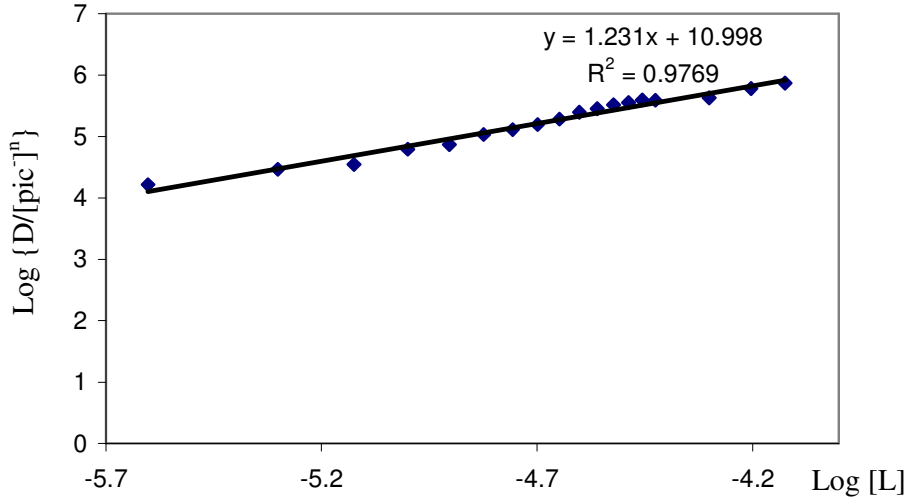
Şekil 87. Ag-pikratın (4) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log } (D/[\text{Pic}]^n)$ 'nin  $\text{log}[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan



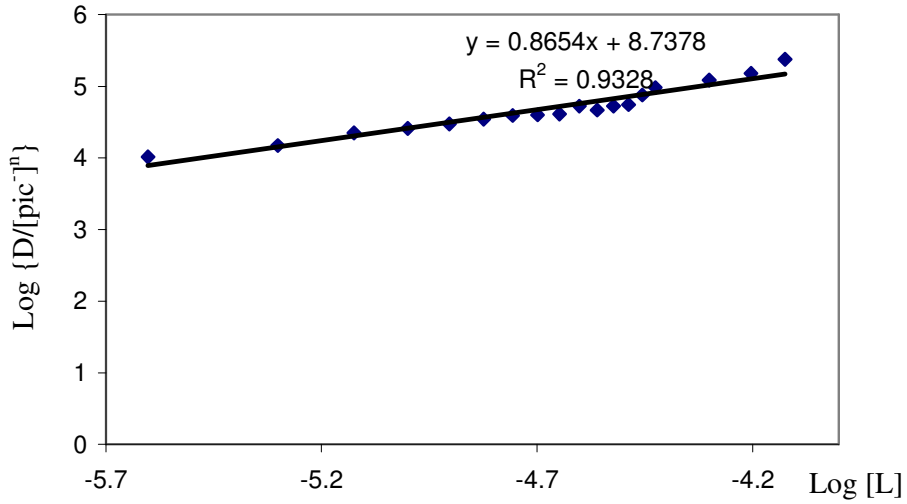
Şekil 88. Ag-pikratın (8) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log (D/[Pic]ⁿ)}$ 'nin  $\text{log[L]}$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: diklorometan



Şekil 89. Ag-pikratın (3) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log (D/[Pic]ⁿ)}$ 'nin  $\text{log[L]}$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform



Şekil 90. Ag-pikratın (4) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log } (D/[\text{Pic}]^n)$ 'nin  $\text{log}[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform



Şekil 91. Ag-pikratın (8) bileşiği ile ekstraksiyonu için  $\text{log } (D/[\text{Pic}]^n)$ 'nin  $\text{log}[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform

Grafiklerde ele geçen doğruların eğiminden ekstrakte edilen komplekslerin bileşimleri ve her bir kompleks için doğrunun denkleminde hesaplanan ekstraksiyon sabitleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Tablo 8. (3), (4) ve (8) ligandları ile Ag<sup>+</sup> kationları için meydana gelen kompleks bileşimleri ve ekstraksiyon sabitleri

Ligand	Ekstraksiyon Sabiti (logK <sub>ex</sub> ) <sup>a</sup>	Kompleks Bileşimi (L:M) <sup>a</sup>	Ekstraksiyon Sabiti (logK <sub>ex</sub> ) <sup>b</sup>	Kompleks Bileşimi (L:M) <sup>b</sup>
(3)	14.61	2:1	10.63	1:1
(4)	14.16	2:1	10.99	1:1
(8)	11.72	3:2	8.73	1:1

<sup>a</sup>Diklorometanda yapılan ekstraksiyon

<sup>b</sup>Kloroformda yapılan ekstraksiyon



#### 4.İRDELME

1,2-Bis (2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-dibromobenzen, [110] literatüründe belirtildiği şekilde sentezlendi. Bir ekivalent 1,2-bis (2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-dibromobenzen, 2.5 ekivalent kloroasetil klorür ile 0-5 °C diklorometan içinde ve argon atmosferi altındaki reaksiyonu, 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi} -fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid bileşiğinin (1) %77 verimle elde edilmesini sağladı. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda var olan –NH<sub>2</sub> grubu gerilim titreşimleri, amid grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu . Kaybolan bu grup yerine, yapıya katılan amid grubunun C=O ve –NH gruplarına ait gerilim titreşimleri sırasıyla 1678 ve 3278 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Ek Şekil 1). (1) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) δ = 4.43 ppm ortaya çıkan singlet, başlangıç bileşiğindeki –NH<sub>2</sub> fonksiyonel grubuna klorasetil klorürün katılmasıyla meydana gelen yeni yapıda C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonlarına karşılık gelmektedir. Katılma sonrası meydana gelen sekonder amin protonlarının singlet olarak δ = 9.63 ppm'de gözlenmesi ve bu protonların D<sub>2</sub>O ile kaybolması önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (1) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 4), C=O grubundaki karbona ait rezonans δ = 164.88 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki O-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub> ve S-CH<sub>2</sub> karbon rezonansları, sırasıyla δ = 68.00, 43.09 ve 32.87 ppm'de gözlenmiştir. (1) bileşiğinin oluşumu, LC MS/MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda (Ek Şekil 5) karakteristik moleküler iyon pikinin m/z = 724 [M+H]<sup>+</sup> varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (1) bileşiğinin sentezini doğrulamaktadır.

27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentadiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (2) makrosiklik bileşiği, 2,2'-dithioethanthiol ve (1) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilerinin, bir balon içerisinde template reaktifi olarak kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren DMF çözeltisi içerisine iki ayrı damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında damlatılmasıyla %81'lik gibi yüksek bir verimle elde edildi. Makrosiklizasyon basamağının veriminin bu kadar yüksek olması, bis-sekonder aminin, amin hidrojen atomları ile bis(α-kloramid)'in amid oksijen atomları arasındaki var olması muhtemel

hidrojen bağına bağlanabilir [112, 113]. Bu hidrojen bağı sayesinde, (1) bileşiğinin yapısında var olan iki uç Cl atomu makrosiklizasyon reaksiyonu için gerekli konumda tutulmaktadır. Ayrıca amid grubunun elektron çekici özelliği, Cl atomunun bağlı olduğu karbon atomunu nükleofilik substitusyona karşı daha aktif hale getirmektedir [114]. (2) Bileşiğinin IR spektrumu (Ek Şekil 6) dalga sayılarındaki küçük değişimler hariç, (1) bileşiğinin IR spektrumu ile benzerlik göstermektedir. (2) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 7), (1) bileşiğinin spektrumundan farklı olarak, yeni katılan  $\text{SCH}_2$  protonlarına karşılık gelen pik  $\delta = 2.80$  ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Ayrıca (1) bileşiğinde  $\delta = 4.43$  ppm'de gözlenen  $\text{C}=\text{O}$  ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonları, halka kapanmasından sonra  $\delta = 3.43$  ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan sekonder amin protonlarının singlet olarak  $\delta = 9.66$  ppm'de gözlenmesi ve bu protonların  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolması (Ek Şekil 8) önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (2) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 9),  $\delta = 35.45$  ve  $30.85$  ppm arasında yapıya katılan  $\text{SCH}_2$  karbonları için yeni karbon rezonansları gözlemlendi. (2) Bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 10) beklenen moleküler iyon piki  $m/z = 805$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  da gözlemlendi. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

İndirgenmiş makrosiklik 27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodeka hidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentiyadiazasikloheptakosin (3), bisamid makrosiklik bileşiğinin (2) kuru THF içerisinde, 0-5  $^0\text{C}$ 'de ve argon atmosferi altında sodyum borhidrür bor triflorür etil eter kompleksinin kullanılması ile elde edildi. Ele geçen ham ürün silikajel kolon kromatografisinden diklorometan:pentan (9:1) çözücü sistemi ile saflaştırılarak %51 verimle elde edildi. Ele geçen (3) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 11), başlangıç bisamid bileşiğinde (2) bulunan  $\text{C}=\text{O}$  grubuna ait gerilim titreşiminin indirgeme reaksiyonundan sonra kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca, bisamid makrosikliğinin (2)  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) var olan  $\delta = 9.66$  ve  $3.43$  ppm'deki singletlerin (3) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) gözlenmemesi ve  $\delta = 3.35$  ppm'de  $\text{NCH}_2$  protonları için bir tripletin ortaya çıkması önerilen yapıyla uyum içindedir. Bileşiğin yapısında bulunan  $-\text{NH}$  protonlarının singlet olarak  $\delta = 5.53$  ppm'de gözlenmesi ve bu protonların  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolması (Ek Şekil 13) önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 14), bisamid bileşiğinin (2)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 9)  $\delta = 167.84$

ppm'deki C=O karbon rezonansının kaybolması indirgeme reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğin alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 15), moleküler iyon piki  $m/z = 777 [M+H]^+$ 'de gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentiyadiyasikloheptakosin bileşiği (3), *Rosenmund-Von Braun* reaksiyonuna [115, 116] göre üç ekivalent CuCN ve kuru DMF içinde riflaks edilerek dinitril türevleri olan 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentiyadiyasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4) elde edildi. Ele geçen ham ürünün, [silikajel; diklorometan:etil asetat (9.7:0.3)] kolon kromatografisi ile saflaştırılması sonucu (4) bileşiği %21 verimle elde edildi. (4) Bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 16),  $C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandı  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (3) Bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 11),  $654\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Br bağına karşılık gelen titreşim, nitrilleme reaksiyonundan sonra (4) bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmedi. (3) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 17), nitril grubunun bağlı olduğu benzenin aromatik protonları,  $\delta = 6.92\text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlemlendi. Spektrumun geri kalanı başlangıç bileşiğinin spektrumuna benzemektedir. (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 19)  $\delta = 115.44\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan karbon rezonansı nitril grubunun varlığına işaret etmektedir [117]. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 20), (4) bileşiği için beklenen moleküler iyon piki  $m/z = 669 [M+H]^+$ 'de gözlenmesi, bu bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır. (4) Bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri arasındaki uyum bu bileşik için önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir.

6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentiyadiyasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (4), bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat  $128\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (5) elde edildi. Ele geçen açık yeşil renkli ham ürün önce silikajel kolondan kloroform ile saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Daha sonra ele geçen katı, preparatif TLC'de kloroform:metanol (9.9:0.1) çözücü sistemi ile yürütüldü. Yeşil renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak alındı ve kloroform ile bir beher içerisinde karıştırıldı, süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün

parlak açık yeşil renkte %22.8 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (4) IR spektrumunda  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (5) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 21) gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 22), metallsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki  $-\text{NH}$  protonlarına ait pik gözlenememiştir. İç kavite protonların sinyallerinin gözlenememesi agregasyon sebebiyle olabilir [94]. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (5)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (4)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir. Aromatik protonlar; 7.42-6.57 (m, 32H, ArH), 7.10 (s, 8H, ArH), alifatik protonlar; 5.46 (br, s, 8H, NH), 4.11 (t, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.27 (t, 16H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.05 (t, 16H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.74 (t, 16H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.61 (s, 32H,  $\text{SCH}_2$ ). Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (5)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 23), başlangıç bileşiğindeki  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait  $\delta = 115.44$  ppm'deki karbon rezonansının kaybolması ve  $-\text{C}=\text{N}$  grubunun karbon atomuna ait karbon rezonansının  $\delta = 152.82$  ppm'de ortaya çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir [118]. Metallsiz ftalosiyanın (5) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 25),  $\pi-\pi^*$  geçişleri için;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ ) 671 (4.12), 707 (4.16), 767 (4.14) nm'de ve Soret bandı için;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ ) 250 (5.05), 314 (4.77), 362 (4.45), 446 (4.28) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.  $\text{D}_{2h}$  simetrisindeki monomerik metallsiz ftalosiyanın 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bandı vermesi ile karakteristiktir [62, 86, 95, 119, 120]. Yarılmış Q bandları,  $18\pi$  elektronlarına sahip ftalosiyanın halkasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden meydana gelmektedir [111, 118, 121, 122]. (5) Bileşiğin kaydedilen UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bandlarının gözlenmesi, bileşiğin simetrisinin  $\text{D}_{2h}$  olduğu göstermektedir. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 24), moleküler iyon pikinin  $m/z = 2678$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Nikel(II) metaloftalosiyanın bileşiği (6), bir Schlenk tüpü içerisine (4) bileşiği, susuz  $\text{NiCl}_2$  ve kuru kinolin konularak  $195\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve argon atmosferi altında 7.5 saat karıştırılmasıyla elde edildi. Ele geçen ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile sıcak ekstraksiyon yapıldı, süzüldü. Ham ürün silikajel kolondan kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Koyu yeşil renkli

metaloftalosiyanin, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (4) IR spektrumunda  $2230 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının nikel(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 26) gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6)  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 27) aromatik gruplara ait protonlar multipler olarak  $\delta = 7.41\text{-}7.16$  (m, 24H) ve  $6.64$  (m, 16H) ppm'de ortaya çıkmıştır. Bunun dışında bileşiğe ait spektrumda gözlenen diğer pikler  $\delta = 5.61$  (br, s, 8H, NH),  $4.11$  (t, 16H,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.32$  (t, 16H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.98$  (t, 16H,  $\text{SCH}_2$ ),  $2.67$  (m, 48H,  $\text{SCH}_2$ ) ppm'de gözlenmiştir. Nikel(II) ftalosiyanin (6) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 29) Q bandı,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ )  $677$  (4.46) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve  $617$  (4.15) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon piki olarak gözlenmiştir. Metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandı ve bunların metallsiz analoglarında yarılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir [123]. Substitue ve substitue olmayan metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunun bir göstergesidir [124]. Nikel(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6) UV-Vis spektrumunda  $677$  nm'de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğuna işaret etmektedir. Nikel(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6) Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ )  $248$  (5.03),  $290$  (4.86),  $311$  (4.83),  $401$  (4.38) nm'de gözlenmiştir. Nikel(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6) LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 29), moleküler iyon pikinin  $m/z = 2733$   $[\text{M-H}]^{+}$ 'de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde.

Çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (7), bir Schlenk tüpü içerisine (4) bileşiği, susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ve kuru kinolin konularak  $195$  °C'de ve argon atmosferi altında 12 saat karıştırılmasıyla elde edildi. Ele geçen ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile sıcak ekstraksiyon yapıldı, süzüldü. Ham ürün silikajel kolondan kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Koyu yeşil renkli metaloftalosiyanin, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda %20 verimle elde edildi. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 30)  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (7) alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, metallsiz ftalosiyanin bileşiğinin (5)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile

kıyaslandığında piklerin oldukça yayvan ve toplu olarak çıktığı gözlenmektedir. Bileşiğin alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik protonlar agregasyondan dolayı [125, 126, 127, 128] yayvan olarak;  $\delta = 7.46-7.14$  (m, 24H) ve  $6.64$  (m, 16H) ppm'de gözlenmiştir. (7) Bileşiğindeki makrosiklik içerisinde bulunan  $-\text{NH}$  grubuna ait protonlar  $\delta = 5.56$  ppm'de singlet ve yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin alifatik zincirindeki  $-\text{OCH}_2$ ,  $-\text{NCH}_2$ ,  $-\text{SCH}_2$  protonları geniş singlet olarak sırası ile  $\delta = 4.18, 3.34, 3.13-2.68$  ppm'de ortaya çıkmışlardır. Bu heteroatomla bağlı protonların beklenen yarımaları vermemeleri de agregasyona bağlanmaktadır [126, 127]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) oda sıcaklığında klorform içerisinde alınan UV-Vis (Ek Şekil 32) spektrumunda, nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinde (6) olduğu gibi  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ )  $686$  (3.92) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve  $614$  (3.45) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon piki olarak gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyaninler için karakteristiktir [123]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (7) için gözlenen singlet Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu göstermektedir [124]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) Soret bandına ait absorpsiyon pikleri;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log\epsilon$ )  $248$  (4.88),  $314$  (4.46),  $359$  (4.23) nm'de gözlenmiştir. (7) Bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumları ile uyum içindedir [129, 130]. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (6) ve (7) Q bandlarının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (5) Q bandı ile kıyaslandığında, metalli ftalosiyanın türevlerinin Q bandlarının daha kısa dalga boyuna kaydığının gözlenmesi, çözücü içerisinde metalli türlerin metallsiz türe göre daha fazla agregasyon meydana getirdiğini göstermektedir [131]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) Q bandının, nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) Q bandına göre daha yüksek dalga boyunda çıktığı gözlenmiştir. Bileşikler için dalga boylarında gözlenen bu farklılık, daha önce elde edilen sonuçlarla uyum içindedir [132, 133]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 31)  $m/z = 2741$   $[\text{M}]^+$ 'de moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentatidyazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (2), *Rosenmund-Von Braun* reaksiyonuna göre üç ekivalent  $\text{CuCN}$  ve kuru DMF içinde geri soğutucu altında kaynatılarak ftalonitril türevi 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion'a (8) dönüştürüldü [115, 116]. (8) Bileşiği etil asetat çözücüsü ile

kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonucu ftalonitril türevi **(8)** %83 verimle elde edildi. Ancak, *Rosenmund-Von Braun* reaksiyonunu kullanarak **(2)** bileşiğinin ftalonitril türevine dönüştürülmesi reaksiyonu veriminin, **(3)** bileşiğinin ftalonitril türevine dönüştürülmesi reaksiyonu verimine göre oldukça yüksek olduğu gözlemlendi. Bunu, indirgenmemiş makrosiklikteki sekonder amin üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin delokalizasyonuna bağlayabiliriz. **(2)** Bileşiğindeki amid fonksiyonel grubunun varlığı, karbonil grubunun elektron çekici etkisinden dolayı azot atomu üzerindeki elektron çiftinin delokalizasyonu daha rahat olmakta ve nitrilleme reaksiyonu daha kolay vukubulmaktadır [134]. **(8)** Bileşiğinin IR spektrumunda, 2228 cm<sup>-1</sup>'de görülen şiddetli gerilim bandı C≡N grubuna karşılık gelmektedir. **(2)** Bileşiğinin IR spektrumunda 652 cm<sup>-1</sup>'de C-Br bağına karşılık gelen titreşim, nitrilleme reaksiyonundan sonra **(8)** bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmedi (Ek Şekil 34). **(8)** Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 35), nitril grubunun bağlı olduğu benzenin aromatik protonları, δ = 7.65 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Spektrumun geri kalanı başlangıç bileşiğinin spektrumuyla oldukça benzemektedir. **(8)** Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 37) δ = 116.03 ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansı nitril grubunun varlığına işaret etmektedir [117, 135, 136]. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 38), **(8)** bileşiği için beklenen moleküler iyon pikinin m/z = 697 [M+H]<sup>+</sup>'de gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, bu bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion **(8)**, bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat 128 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosiyanın **(9)** elde edildi. Reaksiyon sonrası ele geçen ham ürünün, silikajel kolondan tetrahidrofuran:metanol (9:1) ile elue edilmesi sonucu, metalsiz ftalosiyanın **(9)** parlak açık yeşil renkte %11.47 verimle elde edildi. Elde edilen metalsiz ftalosiyanın **(9)** alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 39), başlangıç bileşiğine ait 2228 cm<sup>-1</sup>'deki C≡N grubuna ait titreşimin geriliminin kaybolması, ftalonitril türevinin **(8)** siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın **(9)** oluştuğuna açık kanıt olarak kabul edilebilir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(9)** alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 40), halka içi -NH protonlarına ait pikler gözlenmemiştir. **(9)** Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu başlangıç bileşiğinin spektrumuna benzemekle beraber, pikler biraz daha yayvan olarak gözlenmiştir. Bu da bileşiğin, <sup>1</sup>H NMR spektrumunun

alınması için gereken konsantrasyonda agregasyona uğradığını göstermektedir [95, 125, 126, 135]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(9)** oda sıcaklığında kloroform:piridin (1:1) çözücü sisteminde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 42)  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri için;  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) 623 (3.40), 686 (3.84) nm'de ve Soret bandı için;  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) 304 (4.99) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Çözelti içerisinde, ftalosiyanın dimerik türleri için Q bandı 640 nm civarında gözlenirken, agregasyona uğrayan türleri için 615 nm civarında gözlenmektedir [41, 137, 138, 139]. **(9)** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 623 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(9)** UV-Vis spektrumunun alındığı konsantrasyonda çözelti içerisinde agregatlaşmış türler oluşturduğunu göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(9)** LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 41),  $m/z = 2790$   $[M+H]^+$  moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, bu bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği **(10)**, bir Schlenk tüpü içerisinde **(8)** bileşiği, susuz  $NiCl_2$  ve kuru kinolin konularak 190 °C'de ve argon atmosferi altında 8 saat karıştırılması sonucunda elde edildi. Ele geçen ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile sıcak ekstraksiyon yapıldı, süzüldü. Koyu yeşil renkli metaloftalosiyanın, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda %16.6 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin **(8)** IR spektrumunda 2228  $cm^{-1}$ 'de gözlenen  $C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(10)** IR spektrumunda (Ek Şekil 43) gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(10)**  $^1H$  NMR spektrumu, başlangıç bileşiği **(8)** ve metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(9)**  $^1H$  NMR spektrumları ile oldukça benzerlik göstermekle beraber, piklerin oldukça yayvan ve toplu olarak çıktığı gözlenmektedir. Aromatik protonların toplu, yayvan pikler olarak gözlenmesi ve heteroataoma bağlı protonların beklenen yarılmalari vermemeleri agregasyona bağlanmaktadır [125, 126, 127, 128]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(10)**, oda sıcaklığında kloroform:piridin (1:1) içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 45)  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri için;  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) 607 (4.09), 643 (4.08), 671 (4.34) nm ve Soret bandı için;  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) 306 (4.80), 402 (4.44) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.  $D_{4h}$  simetrisine sahip metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan ve 670 nm civarında gözlenmesi beklenen singlet Q bandı [121, 123, 124], nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda şiddetli bir absorpsiyon şeklinde 671 nm'de gözlenmiştir. **(10)** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda, daha yüksek



enerjili bölgede ve normal Q bandından yaklaşık 70 nm daha aşağıda 607 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, çözelti içerisindeki ftalosiyanın moleküllerinin meydana getirmiş olduğu agregasyondan ötürü meydana gelmektedir [54, 140]. Metalli ftalosiyanın bileşiminin (10) Q bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiminin (9) Q bandı ile kıyaslandığında, metalli ftalosiyanın türevinin Q bandının daha kısa dalga boyuna kaydığının gözlenmesi, çözücü içerisinde metalli türün metallsiz türe göre daha fazla agregasyon meydana getirdiğini göstermektedir [131]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiminin (10) LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 44),  $m/z = 2847 [M+H]^+$  moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, bu bileşik için önerilen yapıyı desteklemektedir.

1,2-Bis(2-iodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen [7] literatüründe verilen prosedüre göre sentezlendi. 1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen bileşiği (11), argon atmosferi altında geri soğutucu altında kaynamakta olan 2-aminotiyofenol ve  $Na_2CO_3$  ihtiva eden kuru THF çözeltisine, bir damlatma hunisi yardımıyla 1,2-bis(2-iodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiminin THF içerisindeki çözeltisinin damlatılması ile elde edildi. Ham ürünün silikajel kolonda saflaştırılması ile (11) bileşiği %93 verimle beyaz kristal olarak elde edildi. (11) Bileşiminin IR spektrumunda (Ek Şekil 47),  $NH_2$  ve  $C\equiv N$  gruplarına ait gerilme titreşimleri sırası ile 3449-3354 ve 2232  $cm^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca  $-NH_2$  grubu için eğilme titreşimi 1605  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. (11) Bileşiminin  $CDCl_3$  içerisinde alınan  $^1H$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 48), 1,2-bis(2-iodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiğine katılan 2-aminotiyofenol grubunun benzen halkasındaki protonlar,  $\delta = 7.41-6.71$  ppm'de multipler olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca  $D_2O$  ile yapılan proton değişiminde kolayca farklılandırılabilen  $NH_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 4.47$  ppm'de singlet olarak ortaya çıkmış olması (Ek Şekil 48), katılma reaksiyonun gerçekleştiğine ve önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. Nitril grubunun substitue olduğu benzen halkasına ait protonlar  $\delta = 7.16$  ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.  $\delta = 3.14-2.92$  ppm'de  $SCH_2$  protonları için çıkan multipler, önerilen yapı ile uyum içindedir. (11) Bileşiminin  $^{13}C$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 50),  $\delta = 115.31$  ppm'de gözlene karbon rezonansı  $C\equiv N$  grubunun varlığına işaret etmektedir [117, 135, 136]. Yapıda var olan diğer aromatik karbonlar için karakteristik sinyaller  $\delta = 148.63, 143.15, 136.72, 131.07, 128.65, 118.95, 115.65, 114.98, 111.92$  ppm'de ortaya çıkmıştır. Alifatik  $SCH_2$  karbon atomları için karbon rezonanslarının  $\delta = 31.92$  ve 31.84 ppm'de gözlenmiş

olması teklif edilen yapıyla uyum içindedir. Bu bileşiğin alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 51), ortaya çıkan  $m/z = 495 [M+H]^+$  moleküler iyon piki ve elde edilen elementel analiz sonuçları arasındaki uyum önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bir ekivalent 1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin (**11**), 2.5 ekivalent kloroasetil klorür ile 0-5 °C diklorometan içinde ve argon atmosferi altındaki reaksiyonu, 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-disiyano-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi]-fenoksi-etilsulfanil]-fenil}-asetamid bileşiğinin (**13**) %95 verimle elde edilmesini sağladı. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda var olan  $-NH_2$  grubu gerilim titreşimleri, amid grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu. Kaybolan bu grup yerine, yapıya katılan amid grubunun C=O ve  $-NH$  gruplarına ait gerilim titreşimleri sırasıyla 1673 ve 3271  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkması (Ek Şekil 52) reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. (**12**) Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 53)  $\delta = 4.26$  ppm'de ortaya çıkan singlet, başlangıç bileşiğindeki  $-NH_2$  fonksiyonel grubuna klorasetil klorürün katılmasıyla meydana gelen yeni yapıda C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonlarına karşılık gelmektedir. Katılma sonrası meydana gelen sekonder amin protonlarının singlet olarak  $\delta = 9.68$  ppm'de gözlenmesi ve bu protonların  $D_2O$  ile kaybolması (Ek Şekil 54) önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (**12**) Bileşiğinin  $^{13}C$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 55), C=O grubundaki karbona ait rezonans  $\delta = 163.93$  ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki N-CH<sub>2</sub> ve S-CH<sub>2</sub> karbon rezonansları, sırasıyla  $\delta = 43.47$  ve 34.41, 32.13 ppm'de gözlenmiştir. (**12**) bileşiğinin oluşumu, LC-MS/MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda (Ek Şekil 56) karakteristik moleküler iyon pikinin  $m/z = 648 [M+H]^+$  varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (**12**) bileşiğinin sentezini doğrulanmaktadır.

27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion (**13**) makrosiklik bileşiği, 2,2'-dithioethanthiol ve (**12**) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilerinin, bir balon içerisinde template reaktifi olarak kuru  $Na_2CO_3$  içeren DMF çözeltisi içerisinde iki ayrı damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında damlatılmasıyla %71'lik gibi yüksek bir verimle elde edildi. Makrosiklizasyon basamağının veriminin bu kadar yüksek olması, bis-sekonder aminin, amin hidrojen atomları ile bis( $\alpha$ -kloramid)'in amid oksijen atomları arasındaki var olması muhtemel hidrojen bağına bağlanabilir [112, 113]. Bu hidrojen bağı sayesinde, (**12**) bileşiğinin yapısında var olan iki uç Cl atomu makrosiklizasyon reaksiyonu için gerekli konumda

tutulmaktadır. Ayrıca amid grubunun elektron çekici özelliği, Cl atomunun bağlı olduğu karbon atomunu nükleofilik substitusyona karşı daha aktif hale getirmektedir [114]. **(13)** Bileşiğinin IR spektrumu (Ek Şekil 57) dalga sayılarındaki küçük değişimler hariç, **(12)** bileşiğinin IR spektrumu ile benzerlik göstermektedir. Makrosiklik bileşikte **(13)** var olan, C=O ve –NH grupların ait gerilim titreşimleri sırasıyla  $1662\text{ cm}^{-1}$  ve  $3289\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkması ve C≡N grubuna ait şiddetli gerilim titreşiminin  $2228\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi teklif edilen yapı ile uyum içindedir. **(13)** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 58), **(12)** bileşiğinin spektrumundan farklı olarak, yeni katılan SCH<sub>2</sub> protonlarına karşılık gelen pik  $\delta = 2.79\text{ ppm}$ 'de multipl olarak gözlemlendi. Ayrıca **(1)** bileşiğinde  $\delta = 4.26\text{ ppm}$ 'de gözlenen C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonları, halka kapanmasından sonra  $\delta = 3.43\text{ ppm}$ 'e kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan sekonder amin protonlarının singlet olarak  $\delta = 9.70\text{ ppm}$ 'de gözlenmesi ve bu protonların D<sub>2</sub>O ile kaybolması (Ek Şekil 59) önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. **(2)** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 60),  $\delta = 35.45$  ve  $30.85\text{ ppm}$  arasında yapıya katılan SCH<sub>2</sub> karbonları için yeni karbon rezonansları gözlemlendi. Yapıdaki C=O karbonuna ait karbonun rezonansının  $\delta = 167.94\text{ ppm}$ 'de, C≡N grubuna ait karbonun rezonansının  $\delta = 115.87\text{ ppm}$ 'de gözlenmesi önerilen yapıyla uyum içerisindedir. **(13)** Bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 61) beklenen moleküler iyon piki  $m/z = 729\text{ [M+H]}^+$ 'da gözlemlendi. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiği **(14)**, bir Schlenk tüpü içerisinde 27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatiya-diazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion **(13)** ve kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 28 saat  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılarak ısıtılması ile elde edildi. Ele geçen açık yeşil renkli ham ürün etanol, diklorometan, aseton ve dietileter ile yıkandı. Daha sonra bir soxhlet ekstraksiyon cihazında, önce etanol ile daha sonra diklorometan ile ekstrakte edildi. Ürün parlak açık yeşil renkte %15.39 verimle elde edildi Başlangıç bileşiğinin **(13)** IR spektrumunda  $2228\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(14)** IR spektrumunda gözlenmemesi (Ek Şekil 62) siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 63), metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki –NH protonlarına ait pik agregasyon sebebiyle gözlenememiştir [95]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(14)**  $^1\text{H}$

NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (**13**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir; 9.67 (br, s, 8H, NH), 7.79-7.17 (m, 32H, ArH), 7.76 (s, 8H, ArH), 3.44 (s, 16H, O=CCH<sub>2</sub>S), 3.31-3.16 (m, 32H, SCH<sub>2</sub>), 2.80 (m, 32H, SCH<sub>2</sub>). Metallsiz ftalosiyanınin bileşiğinin (**14**) oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 65),  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri için;  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) 656 (4.17), 707 (4.18) nm'de ve Soret bandı için;  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) 296 (4.62), 326 (4.49), 368 (4.43), 449 (4.18) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. D<sub>2h</sub> simetrisindeki monomerik metallsiz ftalosiyanınler 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bandı vermesi ile karakteristiktir [95, 119, 62, 86, 120]. Yarılmış Q bandları, 18 $\pi$  elektronlarına sahip ftalosiyanın halkasındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden meydana gelmektedir [111, 118, 121, 122]. (**14**) Bileşiğin kaydedilen UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bandlarının gözlenmesi, bileşiğin simetrisinin D<sub>2h</sub> olduğu göstermektedir. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 64), moleküler iyon pikinin m/z = 2918 [M]<sup>+</sup>'de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Çinko(II) ftalosiyanınin bileşiği (**15**), bir Schlenk tüpü içerisine (**13**) bileşiği, susuz Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ve kuru kinolin konularak 195 °C'de ve argon atmosferi altında 8 saat karıştırılmasıyla elde edildi. Ele geçen ham ürün süzüldü, etanol ve diklorometan ile sıcak ekstraksiyon yapıldı, süzüldü. Koyu yeşil renkli metaloftalosiyanınin, etanol, etil asetat, diklorometan, aseton ve dietil eter ile yıkama sonucunda %35 verimle elde edildi. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 66) C $\equiv$ N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanınin bileşiğinin (**15**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, metallsiz ftalosiyanınin bileşiğinin (**13**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile kıyaslandığında piklerin oldukça yayvan ve toplu olarak çıktığı gözlenmektedir. Bileşiğin alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik protonlar agregasyondan dolayı [125-128] toplu olarak;  $\delta$  = 9.71 (s, 8H, NH), 7.79-6.48 (m, 40H, Ar-H), 3.44 (s, 16H, O=CCH<sub>2</sub>S), 3.31-2.80 (m, 64H, ArSCH<sub>2</sub>) ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanınin bileşiğinin (**15**) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 68), Q bandı,  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) 713 (4.65) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 644 (4.21), 681 (4.30), nm'de zayıf omuz şeklinde absorpsiyon piki olarak gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanıninlerde singlet Q bandı ve bunların metallsiz analoglarında yarılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir [123]. Substitue ve substitue olmayan metalli ftalosiyanıninlerde singlet Q bandınının

gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunun bir göstergesidir [124]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(15)** UV-Vis spektrumunda 713 nm'de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğuna işaret etmektedir. Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda, daha yüksek enerjili bölgede ve normal Q bandından yaklaşık 70 nm daha aşağıda 644 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, çözelti içerisindeki ftalosiyanın moleküllerinin meydana getirmiş olduğu agregasyonu işaret etmektedir [140, 54]. Metalli ftalosiyanın bileşiğinin **(15)** Q bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin **(14)** Q bandı ile kıyaslandığında, metalli ftalosiyanın türevinin Q bandının daha kısa dalga boyuna kaydığının gözlenmesi, çözücü içerisinde metalli türün metallsiz türe göre daha fazla agregasyon meydana getirdiğini göstermektedir [131]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(15)** Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise;  $\lambda_{max}$  ( $\log\epsilon$ ) 272 (5.03), 371 (4.73) nm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(15)** LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 67), moleküler iyon pikinin  $m/z = 2981 [M]^+$  de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisinde.

Bu çalışmada sentezlenen **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandları ile  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  kationlarının sulu ortamdan ekstraksiyonu çalışmaları çözücüye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüş olup sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, bu üç ligandın sulu ortamdan kloroform ve diklorometan ortamına metal iyonlarını ekstrakte etme yüzdeleri UV-Vis spektrofotometresi ile hesaplanmıştır. Yapılan ölçümlere göre **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandlarının hem kloroformda hem diklorometandaki % ekstraksiyon değerleri dikkate alındığında, çalışılan metal iyonları içerisinde en büyük ekstraksiyon değerlerini  $Ag^+$  iyonu için sulu fazdan kloroform fazına sırası ile %92, %94 ve %79 olarak, diklorometan fazına %95, %95 ve %83 olarak belirlenmiştir.  $Ni^{2+}$  iyonu için her üç ligandla da yapılan ekstraksiyon çalışmalarında, sulu fazdan organik faza hiç ekstrakte edilemediği görülmüştür.  $Cu^{2+}$  iyonunun sulu fazdan kloroform fazına **(3)** ve **(4)** ligandları ile hiç taşınmazken, **(8)** ligandı %23 oranında ekstrakte etmektedir. Diklorometan fazına ise, %15, %12 ve %27 oranında ekstrakte edildiği görülmüştür.  $Hg^{2+}$  iyonu için, **(3)** ve **(8)** bileşiğinin % ekstraksiyon değerleri, sulu fazdan kloroform fazına %65 ve %78 iken **(4)** ligandı hiç ekstrakte etmemektedir. Diklorometan içerisinde ise sırası ile %32, %43 ve %57 olarak bulunmuştur.  $Zn^{2+}$  iyonu, **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandları ile sulu fazdan kloroform fazına hiç ekstrakte edilememiştir. **(3)** ve **(4)** ligandları bu iyonu diklorometan fazına da ekstrakte etmez iken, **(8)** ligandı %14

oranında ekstrakte etmiştir.  $\text{Cd}^{2+}$  iyonu, (4) ligandı ile sulu fazdan diklorometan ve kloroform fazına hiç ekstrakte edilmezken, (3) ve (8) ligandları ile diklorometan fazına %11 ve %5 ve (3) ligandı ile kloroform fazına %24 oranında ekstrakte edilebildiği görülmüştür.  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu, sadece (8) ligandı ile kloroform fazına %8 ve diklorometan fazına %10 oranında ekstrakte edilmiştir.  $\text{Mn}^{2+}$  iyonu, sulu fazdan kloroform fazına (4) ve (8) ligandı ile %8 ve %5 oranında, diklorometan fazına (3) ve (8) ligandı ile %25 ve %7 oranında ekstrakte edilebilmiştir. Son olarak  $\text{Co}^{2+}$  iyonu ise, (8) ligandı ile sulu fazdan kloroform ve diklorometan fazına %3 ve %8 oranında, (4) ligandı ile diklorometan fazına %18 oranında ekstrakte edilmiştir. Çözücü olarak diklorometan kullanıldığında, her üç ligandında % ekstraksiyon değerlerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Çözücünün değişen dielektrik sabitine bağlı olarak metal iyonları için elde edilen ekstraksiyon özellikleri literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir [141, 142]. Burdan da ligandların seçimli ekstraksiyon çalışmaları için diklorometan organik çözücüsünün kloroform organik çözücüsünden daha kullanışlı olabileceğini göstermektedir.

Ekstraksiyonda kullanılan (3) ve (4) ligandlarının  $\text{Ag}^+$  iyonunu sulu faz içerisinde diklorometan ve kloroform organik fazına taşıma oranları birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Bu ligandlar benzene substitue olan brom veya nitril grubu dışında yapısal olarak birbirlerinin aynısıdır. Bu substitue gruptaki farklılık  $\text{Ag}^+$  iyonunu ekstraksiyonunda ortaya pek çıkmamaktadır. Ancak (4) ligandının kloroform içerisinde ekstrakte edilebildiği türlere bakıldığında sadece  $\text{Ag}^+$  iyonuna karşı bir seçimlilik gösterdiği görülmüştür. Burada (4) bileşiğinin substituent olarak içerdiği  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubunun  $\text{Ag}^+$  iyonuna karşı ilgisi ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar yüksek seçimli  $\text{Ag}^+$  kompleksleşmesinde hem çözücü etkisini hem de substituent etkisini ortaya koymaktadır. (8) ligandının ise (3) ve (4) ligandına göre ekstraksiyon seçimliliği dikkate alındığında,  $\text{Ag}^+$  iyonuna karşı daha az seçimlilik gösterdiği gözlenmiştir. (8) ligandının içerdiği diamid grubundan dolayı yapısındaki gerginlik seçimlilikte bir azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir. Daha önceki çalışmalardan bilindiği gibi, makrosiklinin konformasyonel yapısında esnekliğine engel olabilecek grupların varlığı, makrosiklinin göstereceği seçimlilik üzerine çok büyük etkilerde bulunabilir [26, 143, 144].

Çalışmanın ikinci kısmında, her üç ligandında sulu fazdan organik faza en fazla ekstrakte etmiş olduğu  $\text{Ag}^+$  iyonu kullanılarak, (3), (4) ve (8) ligandlarının sulu faz-kloroform ve sulu faz-diklorometan ekstraksiyon sisteminde meydana getirdiği komplekslerin bileşimlerini hesaplamak için, eşitlik 3 ve eşitlik 4'ün yardımıyla log

$[(D/(Pic^{-n}))]$ 'nin  $\log[L]$ 'ye karşı grafiği çizildi. Elde edilen verilerin kullanılması ile çizilen grafiklerde, ele geçen doğruların eğiminden ekstrakte edilen komplekslerin bileşimleri ve her bir kompleks için doğrunun denkleminde ekstraksiyon sabitleri hesaplanmıştır. Tablo 8 incelendiğinde her üç ligandında ekstraksiyon sabitlerinin, sulu faz-diklorometan sisteminde daha büyük olduğu hesaplanmıştır. % Ekstraksiyon ve ekstraksiyon sabitleri göz önüne alındığında, çalışmada kullanılan (3), (4) ve (8) ligandları ile genel olarak diklorometanın  $Ag^+$  iyonunu kloroforma göre daha iyi ekstrakte etme özelliği göze çarpmaktadır. Ayrıca ekstrakte edilen türlerin kompleks bileşimlerinin kullanılan çözücüye göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmada çözücünün ekstrakte edilen türlerin kompleks bileşimi ve % ekstraksiyonları üzerine etkisi öne çıkmaktadır. Çözücü etkisi ile kompleks bileşiminin ve kompleks kararalık sabitinin değiştii örnekler vardır [141, 145].

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında on beş adet yeni bileşiğin sentezi ve izolasyonu yapılmış, sentezlenen bileşikler bulgular bölümünde bahsedilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Kloroasetil klorürün, 1,2-bis (2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-dibromobenzene katılması ile %77 verimle sentezi gerçekleştirilen 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloro-asetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid bileşiğinin (1) yapısında bulundurduğu uç Cl gruplarının C=O grubuna komşu olması, C=O gruplarının elektron çekici özelliği sayesinde halka kapanması reaksiyonlarında çok daha rahat ayrılan bir grup olarak kullanılabilirliği yönünden önemli olacağı düşünülmektedir. Amid yapısındaki bu bileşiğin halka kapanması reaksiyonu sırasında, bis-sekonder aminin hidrojen atomları ile bis( $\alpha$ -kloramid)'in oksijen atomları arasındaki var olması muhtemel hidrojen bağından dolayı [112, 113] bir template rolü üstlenerek daha yüksek verimle bir sonraki basamakta makrosiklizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini sağladığı gözlenmiştir. Halka kapanması reaksiyonunda sağladığı kolaylık ve yüksek verim sayesinde, bu bileşiğin farklı sayıda ve çeşitte donör atomları içeren kimyasallarla halkanın kapatılması ile farklı türde ve farklı özellikler gösteren yeni makrosikliklerin sentezinde çok rahatlıkla kullanılabilirliği düşünülmektedir.

27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentatidyadiazasiklo-heptakosin-6,16(7H,17H)-dion bileşiği (2), 2,2'-dithioethanthiol ve (1) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltilerinin, bir balon içerisinde kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren DMF çözeltisi içerisine iki ayrı damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında damlatılmasıyla %81'lik gibi yüksek bir verimle elde edildi. Sentezi gerçekleştirilen 27-üyel N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>2</sub> tarzındaki makrosiklik, bu haliyle hem sert hem de yumuşak donör atomlar içermesinden dolayı hem geçiş hem de alkali ve toprak alkali metallerin çeşitli ortamlardan seçimli olarak ekstraksiyonunda kullanılabilirliği düşünülmektedir. Bu bileşiğin yaygın kullanılan organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünün kısıtlı olması ekstraksiyon için kullanılabilir çözücülerin çeşitliliğini kısıtlamaktadır.

İndirgenmiş makrosiklik 27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasiklo-



heptakosin (**3**), bisamid makrosiklik bileşiğinin (**2**) kuru THF içerisinde, 0-5 °C'de ve argon atmosferi altında sodyum borhidrür-bor triflorür etil eterat kompleksinin kullanılması ile elde edildi. Ele geçen ham ürünün silikajel kolon kromatografisinden diklorometan:pentan (9:1) çözücü sistemi ile saflaştırılmasından sonra (**3**) bileşiği %51 verimle elde edildi. (**2**) bileşiğinin indirgenmesinden sonra elde edilen (**3**) bileşiğinin değişen en önemli özelliği, yaygın olarak kullanılan kloroform, diklorometan gibi çözücülerin içerisindeki çözünürlüğünün çok büyük oranda artmasıydı. C=O gruplarının indirgenmesi ile –NH üzerinde bulunan elektron çiftinin serbestliğinin artması bu makrosiklik ile metal katyonları arasında meydana gelebilecek herhangi bir etkileşimin daha kuvvetli gerçekleşmesini sağlayacaktır [143, 144]. (**3**) Bileşiğinin yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünün artması, bileşiğin yapısında hem sert hem de yumuşak donör atomlarını ihtiva etmesi, bu bileşiğin hem geçiş hem de alkali ve toprak alkali metallerin çeşitli ortamlardan seçimli olarak ekstraksiyonunda kullanılabilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Dibromo türevi (**3**)'ün, *Rosenmund von Braun* reaksiyonuna göre nitrillenmesi sonucu, dinitril türevi olan 6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]-dioksapentadiiazasikloheptakosin-27,28-dikarbonitril (**4**) %21 verimle elde edildi. Elde edilen bu bileşiğinde, başlangıç bileşiği gibi yaygın organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünün fazla olması, metal ekstraksiyonları için bu ligandın da kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Ftalonitril türevi (**4**) bileşiğinin, bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat kaynama sıcaklığında karıştırılması ile metalsiz ftalosiyanın bileşiği (**5**) %22.8 verimle açık yeşil renkte elde edilmiştir. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) periferel substituent olarak kükürt, azot ve oksijen karışık donörlü dört tane makrosiklik kavite içerdiğinden dolayı iyon bağlama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Ftalosiyanın halkasının periferel konumlarına –OR ve –SR gibi elektron verici grupların eklenmesi, ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda yakın IR bölgesinde maksimum absorpsiyon yapmasına neden olmaktadır [146]. Yakın IR absorpsiyonu yapan ftalosiyanınler, enerji dönüşüm proseslerinde ve optik bilgi depolanması gibi alanlarda uygulama imkanı bulabilmektedirler [147]. Bu nedenle (**5**) bileşiği de aynı amaçla kullanılabilir.

Nikel(II) ftalosiyanın (**6**) kompleksi, ftalonitril türevi (**4**) ile susuz NiCl<sub>2</sub>'ün kuru kinolinli ortamda siklotetramerizasyon reaksiyonundan %6.2 verimle koyu yeşil renkli

olarak elde edildi. Metal ftalosiyeninlerin dezavantajlarından biri de sınırlı çözünürlükleridir. Sentezlenen bu bileşiğin yaygın çözücülerde çözünmesi pek çok uygulama için fırsat sağlayabilir.

Zn(II) ftalosiyenin bileşiği (7), ftalonitril türevi (4) ile susuz  $Zn(CH_3CO_2)_2$ 'ın kuru kinolinli ortamda siklotetramerizasyon reaksiyonundan %20 verimle koyu yeşil renkli olarak elde edildi. Bu ftalosiyaninde, nikel(II) ftalosiyenin gibi birçok organik çözücü içerisinde çözünmektedir. Bilindiği gibi suda çözünen ftalosiyeninler pek yaygın değildir. Suda çözünebilir çinko(II) ftalosiyenin türevleri özellikle fotodinamik tedavide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [98]. Çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin (7) periferik gruplardaki sekonder amin gruplarının protonlanması veya metillendirilmesi ile suda çözünebilir ftalosiyeninler hazırlanabilir.

Dibromo türevi (2) bileşiğinin, *Rosenmund von Braun* reaksiyonuna göre nitrillenmesi sonucu, dinitril türevi olan 27,28-disiyan-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H,17H)-dion (8) %83 verimle elde edildi. Dinitril türevi (8) bileşiğinin çözünürlüğünün dibromo türevine göre biraz daha iyi olması, bu bileşiğin ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmasına olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Ftalonitril türevi (8) bileşiğinin, bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat reflaks edilmesi ile metallsiz ftalosiyenin bileşiği (9) %11.47'lik verimle açık yeşil renkte elde edilmiştir. Alkoksü substitüe ftalosiyeninler 600 ile 700 nm arasında maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı, havadaki toz, bakteri ve virüsler gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar [147]. Sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyenin bileşiği (9) 686 nm'de maksimum absorpsiyon yapmasından dolayı bahsedilen alanlarda kullanılma imkanı bulabilir.

Nikel(II) ftalosiyenin bileşiği (10), ftalonitril türevi (8) bileşiği ile susuz  $NiCl_2$ 'ün kuru kinolinli ortamda siklotetramerizasyon reaksiyonundan %16.6 verimle koyu yeşil renkte elde edilmiştir.

1,2-Bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen bileşiği (11), 1,2-Bis(2-iodoetilmerkaptan)-4,5-disiyanobenzen ve 2-aminotiyofenol bileşiklerinin kuru THF'deki reaksiyonu sonucu %93 verimle elde edilmiştir. (11) Bileşiğinin içerdiği  $-NH_2$  fonksiyonel grubu, yeni türde bileşikler sentezlemek için iyi bir başlangıç maddesi olarak kullanılabilirliğinin oldukça ilgi çekeceği düşünülmektedir.

Kloroasetil klorür ile **(11)** bileşiğinin, diklorometan içindeki reaksiyonu sonucu 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-disiyano-2-{2-[2-(2-kloro-asetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etil sulfanil]-fenil}-asetamid **(12)** bileşiği %95 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşik, **(1)** bileşiğine çok büyük oranda benzemektedir. Bu bileşikte, brom atomları yerine nitril grubu ve oksijen atomları yerine kükürt atomları vardır. Bazen molekül üzerindeki bu tür ufak değişiklikler, çok farklı özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı elde edilen **(12)** bileşiği ve **(1)** bileşiğinin aynı şartlarda, aynı tür kimyasallarla verdiği reaksiyon türleri ve verimleri incelenerek farklı bilgiler elde edilebilir.

27,28-disiyano-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-ribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]heptatidyazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion makrosiklik bileşiği **(13)** %71 verimle, **(12)** bileşiği ve 2,2'-dithioethanthiol'ün DMF içerisindeki çözeltilerinin, iki ayrı damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında damlatılmasıyla elde edildi. 27-üyeli N<sub>2</sub>S<sub>7</sub> karışık donörlerini ihtiva eden makrosiklik bileşik **(13)**, yumuşak kükürt donör atomları ve orta derecede yumuşak azot atomlarından dolayı, geçiş metal iyonlarının çeşitli ortamlardan ekstraksiyonu için kullanılabilen düşünlüktedir.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiği **(14)**, ftalonitril türevi **(13)** bileşiğinin bir Schlenk tüpü içerisinde argon atmosferi altında kuru 2-(dimetilamino)etanol ile 28 saat reflaks edilmesi sonucu %15.39 verimle açık yeşil renkte elde edilmiştir. Ftalosiyanın halkasının periferik konumlarında –SR gibi elektron verici grupların varlığı, ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda gözlenen şiddetli Q bandında batakromik kaymaya neden olur [58, 75]. **(14)** Bileşiği, metalsiz ftalosiyanın bileşiğinden **(9)** 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 batakromik kaymayla hemen fark edilmektedir. Bu türlü bileşikler yarı iletken lazer uygulamaları için önem teşkil etmektedir [75].

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği **(15)**, bir Schlenk tüpü içerisinde, **(13)** bileşiği, susuz Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ve kuru kinolinin 195 °C'de ve argon atmosferi altında 8 saat karıştırılmasıyla %35 verimle elde edildi. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların katalitik aktive çalışmalarında kullanımı, hızlı ve artan bir ilgiyle yaygınlaşmaktadır [148, 149]. Özellikle altın ve gümüş gibi metal yüzeylerin metalloftalosiyanınlar ile kimyasal olarak modifiye edilmesi için tek yol, bu metaller üzerinde metalloftalosiyanınların SAM (Self-Assembled Monolayer) oluşturmalarıdır [150]. Bu tür metaller üzerindeki SAM

oluşumu, altın veya gümüş ile kükürt atomu arasında meydana gelen kuvvetli kovalent bağ oluşumuna dayanmaktadır [151]. Elde edilen çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(15)** ve sentezi gerçekleştirilen diğer ftalosiyanın bileşiklerinin yapılarında bulundurduğu çok sayıdaki kükürt atomu, bu bileşiklerin SAM oluşumu gerektiren uygulamalarda rahatlıkla kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandları ile  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  metallerinin sulu ortamdan ekstraksiyonu çalışmaları çözücüye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu üç ligandın sulu ortamdan kloroform ve diklorometan ortamına metal iyonlarını ekstrakte etme yüzdeleri incelendiğinde, **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandlarının hem kloroformda hem diklorometandaki en büyük ekstraksiyon değerlerini  $\text{Ag}^+$  iyonu için kloroformda sırası ile %92, %94 ve %79 olarak, diklorometan içerisine %95, %95 ve %83 olarak hesaplanmıştır.  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu için, **(3)** ve **(8)** bileşiğinin % ekstraksiyon değerleri, sulu fazdan kloroform içerisine %65 ve %78 iken **(4)** ligandı hiç ekstrakte etmemektedir. Diklorometan içerisine ise sırası ile %32, %43 ve %57 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre, yapısında  $\text{N}_2\text{S}_7$  veya  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$  karışık donörlü bu makrosikliklerin özellikle  $\text{Ag}^+$  iyonunu için iyi birer ekstraktör olabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre  $\text{Ag}^+$  iyonu ile diklorometan içerisinde **(3)**, **(4)** ve **(8)** ligandlarının kompleks bileşimleri sırasıyla, 2:1, 2:1 ve 3:2, kloroform içerisinde ise hepsi için 1:1 olarak hesaplanmıştır.

Makrosiklik bileşiklerin ve bunları substituent olarak içeren ftalosiyaninlerin çok yaygın kullanım alanlarının olması ve karakteristik özellikler göstermeleri bu grup bileşikler üzerinde yapılan çalışmaları daha da önemli kılmaktadır. Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin, bu alanda sentezlenecek yeni bileşiklere model bileşikler olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

---

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B<sub>12</sub>-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
4. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
5. Luo, Q., Tian, H., Chen, B. ve Huang, W., Effective Non-Destructive Readout of Photochromic Bisthienyletheneephtalocyanine Hybrid, Dyes and Pigments, 73 (2007) 118-120.
6. Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
7. George, R.D., Phthalocyanines As Thin Film Chemical Sensors, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
8. Bench, B.A., The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
9. Liu, M.O., Tai, C., Sain, M., Hua, A.T. ve Chouc, F., Photodynamic Applications of Phthalocyanines, J. Photochem. Photobio. A: Chemistry, 165 (2004) 131-136.
10. Griffiths, J., Schofield, J., Wainwright, M. ve Brown, S.B., Some Observations on The Synthesis of Polysubstituted Zinc Phthalocyanine Sensitisers for Photodynamic Therapy, Dyes and Pigments, 33 (1997) 65-78.
11. Ball, D.J., Wood, S.R., Vernon, D.I. ve Griffiths, J., The Characterization of Three Substituted Zinc Phthalocyanines of Differing Charge for Use In Photodynamic Therapy. A Comparative Study of Their Aggregation Photosensitising Ability In Relation to *MTHPC* and Polyhaematoporphyrin, J. Photochem. Photobiol. B., 45 (1998) 28-35.
12. Jori, G. ve Fabris, C., Relative Contributions of Apoptosis and Random Necrosis In Tumor Response to Photodynamic Therapy: Effect of The Chemical Structure of Zn(II)-phthalocyanines, J. Photochem. Photobiol. B., 42 (1998) 181-185.
13. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data For Macrocycle Interactions With Cations and Anions, Chem. Rev., 91 (1991)1721-2085.
14. 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.

- 
15. Cram, D.J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
  16. Dietrich, B., Lehn, J.M. ve Sauvage, J.P., Les Cryptates, Tetr. Letters, 10 (1969) 2889-2892.
  17. Schalley, C.A., Reckien, W., Peyerimhoff, S., Baytekin, B. ve Vögtle, F., Theory and Experiment in Concert: Templated Synthesis of Amide Rotaxanes, Catenanes, and Knots, Chem. Eur. J., 10 (2004) 4777-4789.
  18. Parker, D., Lehn, J.M. ve Rimmer, J., Mono-and-Di- Nuclear Rhodium and Palladium Complexes of Macrocyclic Ligands Containing the 2,6-di(thiomethyl) pyridine Sub-unit, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., (1985) 1517-1521.
  19. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M., 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.
  20. Pelissard, D. ve Louis, R., Ligands Macrocycliques Pentedendates, Tetr. Letters, 13 (1972) 4589-4592.
  21. Dunitz, J.D, Dobler, M., Seiler, P. ve Phizackerley, 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.
  22. 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.
  23. Bush, M.A, Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers . Part IV. 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) 345-350.
  24. Mallinso, P.R ve Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes between Alkali-metal Salts and Cyclic Polyethers. Part V. The 1:2 Complex Formed between Potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin (Benzo-15-Crown-5), J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 (12) (1972) 1818-1823.
  25. 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.
  26. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36(2) (1971) 254-257.
  27. Baudoul, F., Borcy, A., Mommerency, S., Vanderwegen, P. ve Jannes, G., The Influence of Water On Cyanide Displacement of 1-Halobutanes Using 18-Crown-6 Ether As Phase Transfer Catalyst, J. Mol. Cat A: Chem. 107 (1996) 351-358.
  28. Montanari, F., Landini, D. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalyzed-Reactions., Topics in Current Chemistry 101 (1982) 147-200.

- 
29. Byrne, G.T., Linstead, R.P. ve Lowe, Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., (1934) 1017.
  30. Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines, J. Chem. Soc., (1934) 1027.
  31. Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719.
  32. 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.
  33. Geyer, M., Plenzig, F., Rauschanbel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. ve Torres, T., Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, Synthesis, (1996) 1139.
  34. 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.
  35. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1994) 1359.
  36. Hanack, M., Renz, G., Strähle, 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.
  37. 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.
  38. Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato) iron and -Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, Inorg. Chem., 23 (1984) 1065.
  39. Kempa, A. ve Dobrowolski, J., Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic forms, Can. J. Chem., 66 (1988) 2553.
  40. Koçak, M.B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., A New Double-Decker Lu(III) Diphthalocyanine with Eight Peripheral Benzo(15-crown-5) Units, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33 (2003) 1527-1533.
  41. Bilgin, A., Bertem 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.

- 
42. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of Novel Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-Membered Macrocyclic Ionophores, Polyhedron, 16 (1997) 2335-2339.
  43. Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Tetrathia Macrocycle-bridged Dimeric with Hekzaxis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocvanines, 1 (1997) 227-237.
  44. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
  45. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
  46. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907-2909.
  47. Özer, M., Altındal, A., Özkaya A.R, Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, and Electrical, Electrochemical and Gas Sensing Properties of A Novel Cyclic Borazine Derivative Containing Three Phthalocyaninato Zinc(II) Macrocycles, Synthetic Metals, 155 (2005) 221-231.
  48. Kroenke, W. J. ve Kenney, M. E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251.
  49. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993) 197-222.
  50. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
  51. Cohen, T., Myers, M., Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1988) 460-462.
  52. Pawlowski, G. ve Hanacak, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287.
  53. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminoizoindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
  54. 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.



- 
55. Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S., Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1980) 1277-1280.
  56. Tomado, A., Saito, S. ve Shiraishi, S., Synthesis Of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1983) 313.
  57. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
  58. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., 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.
  59. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their <sup>1</sup>H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
  60. Ahsen, V., Yılmaz, 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.
  61. Kobayashi, N, in: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.), Phthalocyanines-Properties and Applications, vol. 2 (Chapter 3), VCH, New York, 1992.
  62. Gürek, A. 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.
  63. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150.
  64. Rauschnabel, J. ve Hanack, M, New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
  65. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyrins Phthalocyanines, 3 (1999) 453-467.
  66. 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.
  67. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, 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.

- 
68. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
  69. Linßen, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
  70. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Möessbauer, Magnetic Susceptibility, and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
  71. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95.
  72. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., In Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Eds., VCH: NewYork, 4 (1996) 1-18.
  73. Qiu, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J. ve Qianb, S., Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films, Thin Solid Films, 471 (2005) 96– 99.
  74. Chen, P., Tang, D., Wang, X., Chen, H., Liu, M., Li, J. ve Liu, X., Monolayer Behaviors and LB Films of Dihydroxo(phthalocyaninato) Silicon and Its Polymer One-dimensional Phthalocyaninato-polysiloxanes, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 175 (2000) 171–178.
  75. Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., Dioxa-dithia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, Journal of Porphyrins Phthalocyanines, Vol. 1 (1997) 67–76.
  76. Akdemir, N., Açar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E. ve Çelebi, A., Synthesis and Properties of 1,4-Bis[N-(2-Tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-Diazacyclohexane Bridged Network Polymeric Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 69 (2006) 1-6.
  77. Stilman, M. J. ve Wöhrle, D., In: Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P. (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 1, VCH, New York, 1989 (Chapter 2) 77-81.
  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]<sup>3</sup>-arborol. J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1997)1215–6
  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)1092–4.
  80. Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 219-221 (2001) 99-123.

- 
81. Kobayashi, N., Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 345–353.
  82. 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., II, 70 (1974) 790-804.
  83. Minor, P.C., Gouterman, M. ve Lever, A.B.P., Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, Inorg. Chem., 24 (1985) 1894.
  84. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
  85. Reddy, D. ve Chandrashekar, T.K., Optical and ESR Studies on Dimerization of Metallotetra-Crowned Phthalocyanines, Polyhedron, 12 (1993) 627-633.
  86. Sielcken, O.E., Van Tilborg M.M., Hendricks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Aggregatin Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
  87. 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.
  88. 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.
  89. Ebert, Jr. A.A. ve Gottlieb, H.B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
  90. Gaspard, S. ve Maillard, Ph., Structure Des Phthalocyanines Tetra Tertio-Butylees Mechanisme De La Synthese, Tetrahedron, 43 (1987) 1083-1090.
  91. 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.
  92. 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.
  93. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P., Discotic Meso-phases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystal-line One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
  94. 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.

- 
95. 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.
  96. Engelkamp, H., Nolte, R.J.M., Molecular materials based on crown ether function-alized phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
  97. 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.
  98. Penga, Y., Linb, Z., Huangb, J. ve Chenb, N., Synthesis, Separation and Characterization of Amphiphilic 2,10-di-sulfonato-18,26-di-phthalimidomethyl Phthalocyanine Zinc Di-Potassium Salt by Template Reaction, Dyes and Pigments, 67 (2005) 145-151.
  99. Chaabane, R.F., Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Film Transistors: The Effects of Ozone, Mat. Sci. Eng. C 26 (2006) 551 – 554.
  100. Fleischer, M., Simon, E., Rumpel, E., Ulmer, H., Harbeck, M., Wandel, M., Fietzek, C., Weimar, U. ve Meixner, H., Detection of Volatile Compounds Correlated To Human Diseases through Breath Analysis with Chemical Sensors, Sensors and Actuators B 83 (2002) 245-249.
  101. Hohnholza, D., Steinbrecherb, S. ve Hanack, M., Applications of Phthalocyanines in Organic Light Emitting Devices, J. Mol. Struct., 521 (2000) 231–237.
  102. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 4, VCH, New York, 1996.
  103. Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties., J. Chem. Soc., Chem. Com., (1986) 932-933.
  104. Hamuryudan, E., Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, Dyes and Pigments, 68 (2006) 151-157.
  105. Matsunami, M., Takaki, A., Maekawa, H. ve Nishiguchi, İ., Synthesis and Behavior of Novel Phthalocyanines Possessing Intramolecular Crown Ether Bridges Between Their Different Aromatic Rings for Effective Extraction Multi Metal Inclusion, Sci. Tech. Adv. Mat., 6 (2005) 172–180.
  106. Perrin, D.D. ve Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1989.
  107. Landini, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Perhydrotribenzohexaoxadiaza[8.8.8]eicosane), Synthesis, (1978) 223-225.

- 
108. 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.
109. 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.
110. Kandaz, M., Yılmaz, İ., Keskin, S. ve Koca, A., Synthesis, Spectroscopy and Redox Properties of A Novel (E,E)-vic-Dioxime and Its Mono-, Di- and Trinuclear Complexes Bearing an 18-Membered N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Macrocyclic, Polyhedron, 21 (2002) 825-834.
111. Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D. ve Değirmencioğlu, İ., Synthesis and Characterization of New Metal-free Phthalocyanine Substituted with Four Diazatetra-thiamacrobicyclic Moieties, J. Chem Soc. Chem. Commun., (2001) 285-286.
112. Yang, Z., Bradshaw, J.S., Zhang, X.X., Savage, P.B., Krakowiak, K.E., Dalley, N.K., Su, N., Todd Bronson, R. ve Izatt, R.M., New Tetrazacrown Ethers Containing Two Pyridine, Quinoline, 8-Hydroxyquinoline, or 8-Aminoquinoline Sidearms, J. Org.Chem., 64 (1999) 3162-3170.
113. Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E. ve Izatt, R.M., A Simple Crab-Like Cyclization Procedure to Prepare Polyaza-Crowns and Cyclams with One or Two Unsubstituted Macroring Nitrogen-Atoms or with a Hydroxy Group, J. Heterocycl. Chem., 26 (1989) 1431-1435.
114. Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S. ve Izatt, R.M., Preparation of Triaza-, Tetraaza- and Peraza-crown Compounds Containing Aminoalkyl Side Groups or Unsubstituted Ring Nitrogen Atoms, J. Org. Chem., 55 (1990) 3364.
115. Koelsch, C.F. ve Whitney, A.G., The Rosenmund-von Braun Nitrile Synthesis, J. Org. Chem., 6 (1941) 795-803.
116. 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.
117. Bayır, Z.A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-cationic Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 65 (2005) 235-242.
118. Bilgin, A. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free Phthalocyanines Substituted with Four Diazadithiatetraoxa or Diazahexaoxamacrobicyclic Moieties, Tetrahedron Lett., 43 (2002) 5343-5347.
119. Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., (1961) 866.
120. Choi, M.T.M., Li, P.P.S. ve Ng, D.K.P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines Tetrahedron, 56 (2000) 3881.

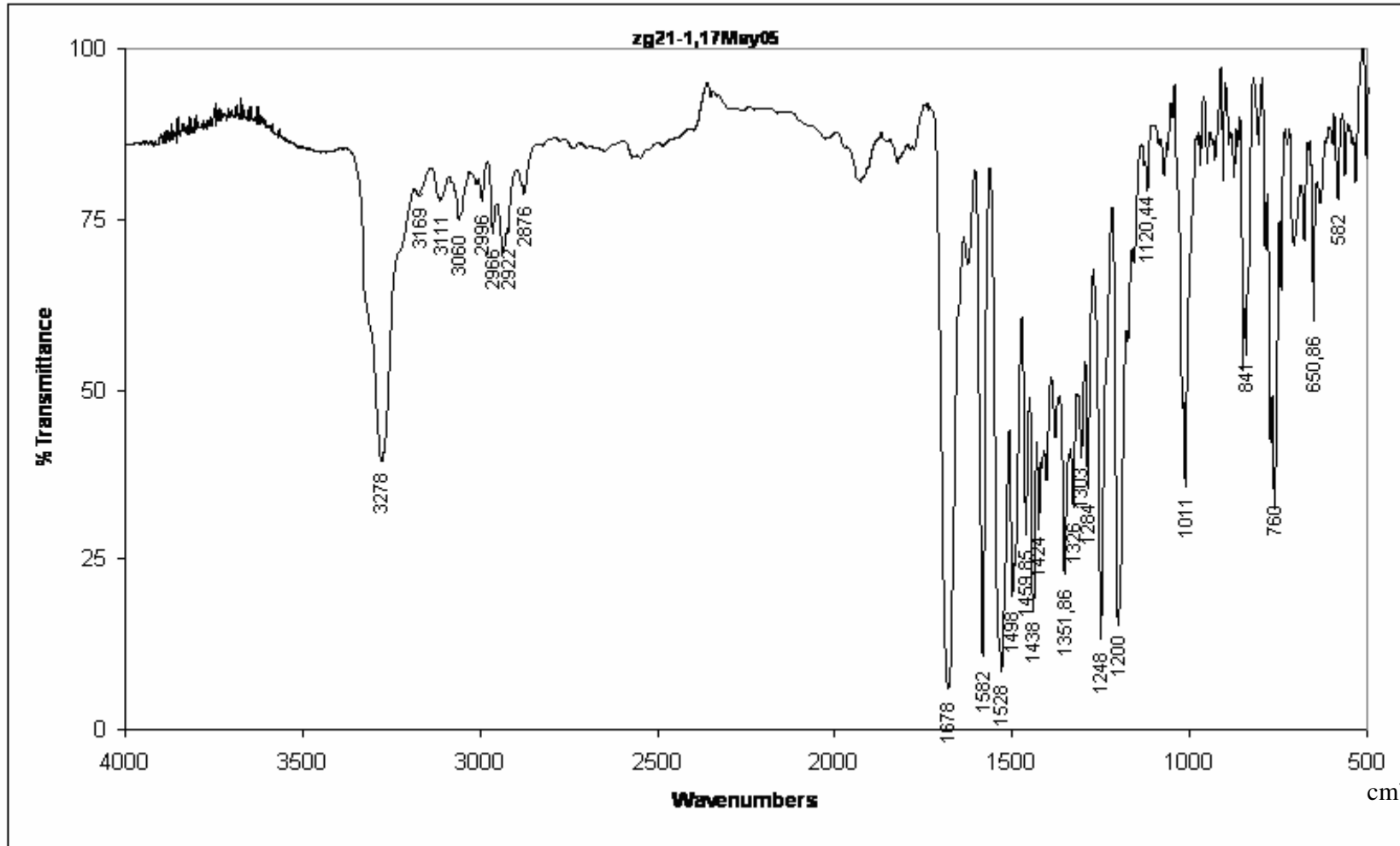
- 
121. Stilman, M.J. ve Nyokong, T., In: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1, VCH, New York, 1989 (Chapter 3).
  122. Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of New Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Monatshefte für Chemie* 131 (2000) 287.
  123. Pullen, A.E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substituted Dinitriles and Porphyrines, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 269.
  124. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), *Inorg. Chim. Acta.*, 232 (1995) 69.
  125. Sülü, M., Altındal, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical and CO<sub>2</sub> Sensing Properties of Triazine Containing Three Dendritic Phthalocyanine, *Synthetic Metals*, 155 (2005) 211-221.
  126. Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary or Quaternarized Aminoethylsulfanyl Substituents, *J. Coord. Chem.*, 8 (1996) 287
  127. Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents, *Monatshefte für Chemie*, 32 (2001) 813.
  128. Ceyhan, T., Korkmaz, M., Kutluay, T. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and EPR Spectroscopy of Novel S-Triazines Bearing Three Oxygen-Linked Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8 (2004) 1383.
  129. Matlaba, P. ve Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Photochemical Properties of Unsymmetrically Substituted Zinc Phthalocyanine Complexes, *Polyhedron*, 21 (2002) 2463-2472.
  130. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Octasubstituted Thiol-Derivatized Phthalocyaninatozinc(II) Complexes, *Inorg. Chem. Comm.*, 6 (2003) 1192–1195.
  131. Rojo, G., De la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux, I., Torres, T., Zyss, J., vd. Novel Unsymmetrically Substituted Push–Pull Phthalocyanines for Second-Order Nonlinear Optics *Chem. Phys.*, 27 (1999) 245.
  132. Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents, *Dyes and Pigments*, (2006) 1-4.
  133. Wei, S., Huang, D., Li, L. ve Meng, Q., Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing The 3-Trifluoromethylphenoxy Moiety, *Dyes and Pigments*, 56 (2003)1-6.

- 
134. Cabezón, B., Quesada, E., Esperanza, S. ve Torres, T., Synthesis of Crowned Triazolephthalocyanines, Eur. J. Org. Chem., (2000) 2767-2775.
135. Yıldız, S.Z. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Peripherally Fused to 20-Membered Tetraazadioxa Macrocycles, Polyhedron, 16 (1997) 113-117.
136. Gök, Y., Kantekin, H., Kılıçaslan, M.B. ve Alp, H., Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Nickel(II) Phthalocyanines Containing Tetraazatrioxa Macrotricyclic Moieties, Dyes and Pigments, (2006) 1-7.
137. Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., Mckeown, N.B. ve Thompson, N., The Synthetic Quest for 'Splendid Isolation' within Phthalocyanine Materials, J. Porph. Phthalocyan., 4 (2000) 460.
138. Fujiki, M., Tabie, H. ve Kurihara, T., Self-assembling Features of Soluble Nickel Phthalocyanines, J. Phy. Chem., 92 (1988) 1281.
139. Hu, Y. ve Shen, Y., Synthesis of Zincic Phthalocyanine Derivative Functionalized with Four Peripheral Tetrathiafulvalene Units, J. Heterocyclic Chem., 39 (2002) 1071.
140. Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, K.M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) with Alkylthio Substituents, Polyhedron, 25 (2006) 737-746.
141. Ocak, Ü., Alp, H., Gökçe, P. ve Ocak, M., The Synthesis of New N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media, Separation Science and Technology, 41 (2006) 391-401.
142. Saito, K., Taninaka, I., Murakami, S. ve Muromatsu, A., Synthesis of Thiocrown Ether Carboxylic Acids and Their Characteristics As Extractants for Metal İons. Anal. Chim. Acta, 299 (1994) 137.
143. Izatt R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S. ve Bruening , R. L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, Cem. Rev., 95 (1995) 2529-2586.
144. Kantekin, H., Ocak, Ü, Gök, Y. ve Acar, İ., The Synthesis and Characterization of a Novel vic-Dioxime and Its Mononuclear Complexes Bearing an 18-Membered N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Macrocyclic and Their Characteristics as Extractants for Transition Metal İons, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 48 (2004) 95-101.
145. Alp, H., Ocak, M., Özdemir, M. ve Ocak, Ü., Evaluation of (E,E)-Dioxime Containing Two 15-Membered O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Macrocycles and Its Mononuclear Nickel(II) Somplex as Ag<sup>+</sup> Extractants, Separation Science and Technology, in press.
146. Arslanoğlu, Y., Sevim, A. M., Hamuryudan, E. ve Gül, A., Near-IR absorbing Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 68 (2006) 129-132.

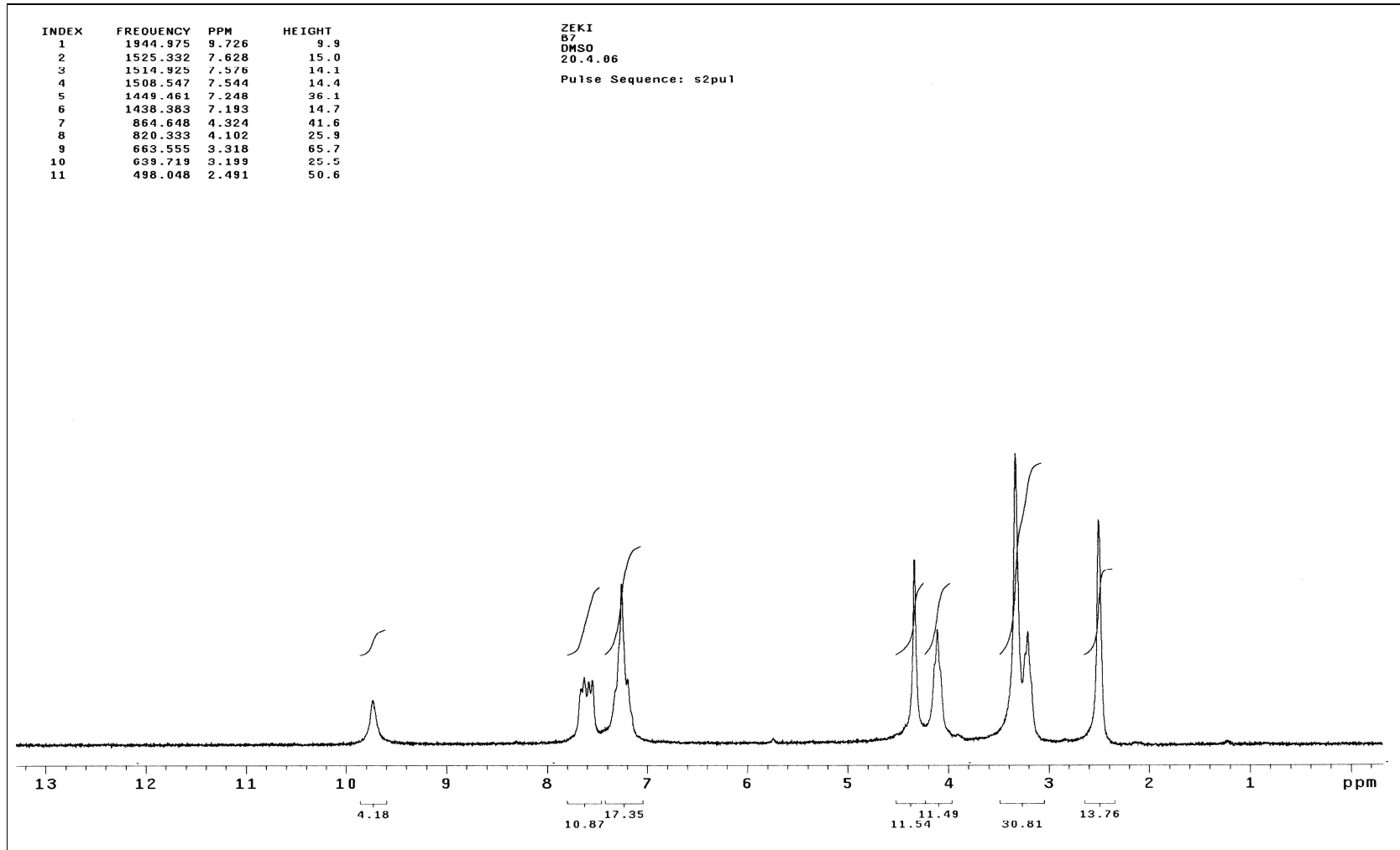
- 
147. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 432-437.
  148. Mashazi, P.N., Ozoemena, K.I., Maree, D.M. ve Nyokong, T., Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Cobalt Tetracarboxylic Acidchloride Phthalocyanine Covalently Attached Onto A Preformed Mercaptoethanol SAM: A Novel Method, Electrochimica Acta, 51 (2006) 3489–3494.
  149. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Surface Electrochemistry of Iron Phthalocyanine Axially Ligated to 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers at Gold Electrode: Applications to Electrocatalytic Oxidation and Detection of Thiocyanate, J. Electroanal. Chem. 579 (2005) 283–289.
  150. Li, Z. ve Lieberman, M., XPS and SERS Study of Silicon Phthalocyanine Monolayers: Umbrella vs Octopus Design Strategies for Formation of Oriented SAMs, Langmuir, 17 (2001) 4887.
  151. Sehlotho, N. ve T, Nyokong., Electrocatalytic Oxidation of Thiocyanate, L-Cysteine and 2-Mercaptoethanol by Self-Assembled Monolayer of Cobalt Tetraethoxy Thiophene Phthalocyanine, Electrochim. Acta, 51 (2006) 4463–4470.



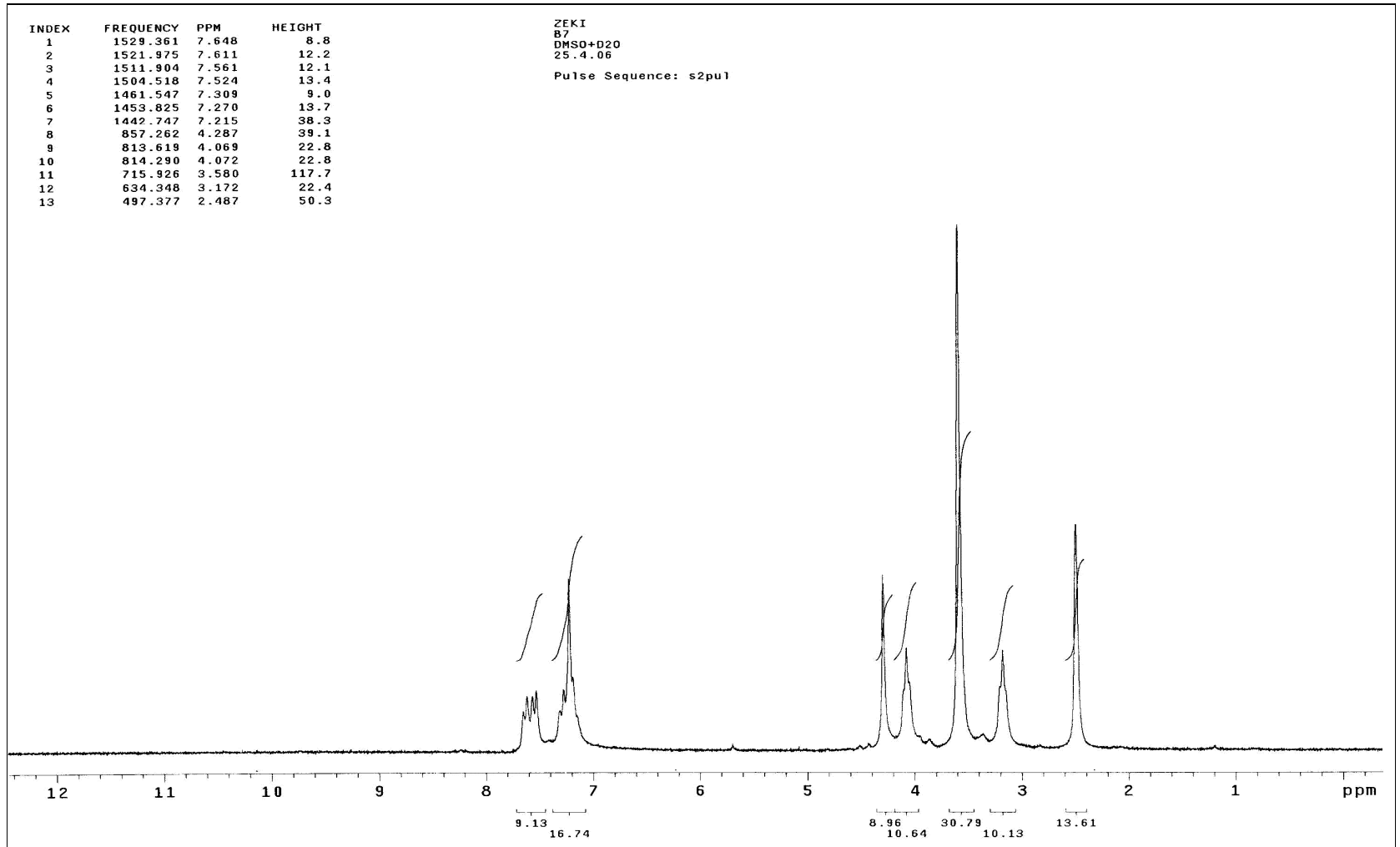
## **7. EKLER**



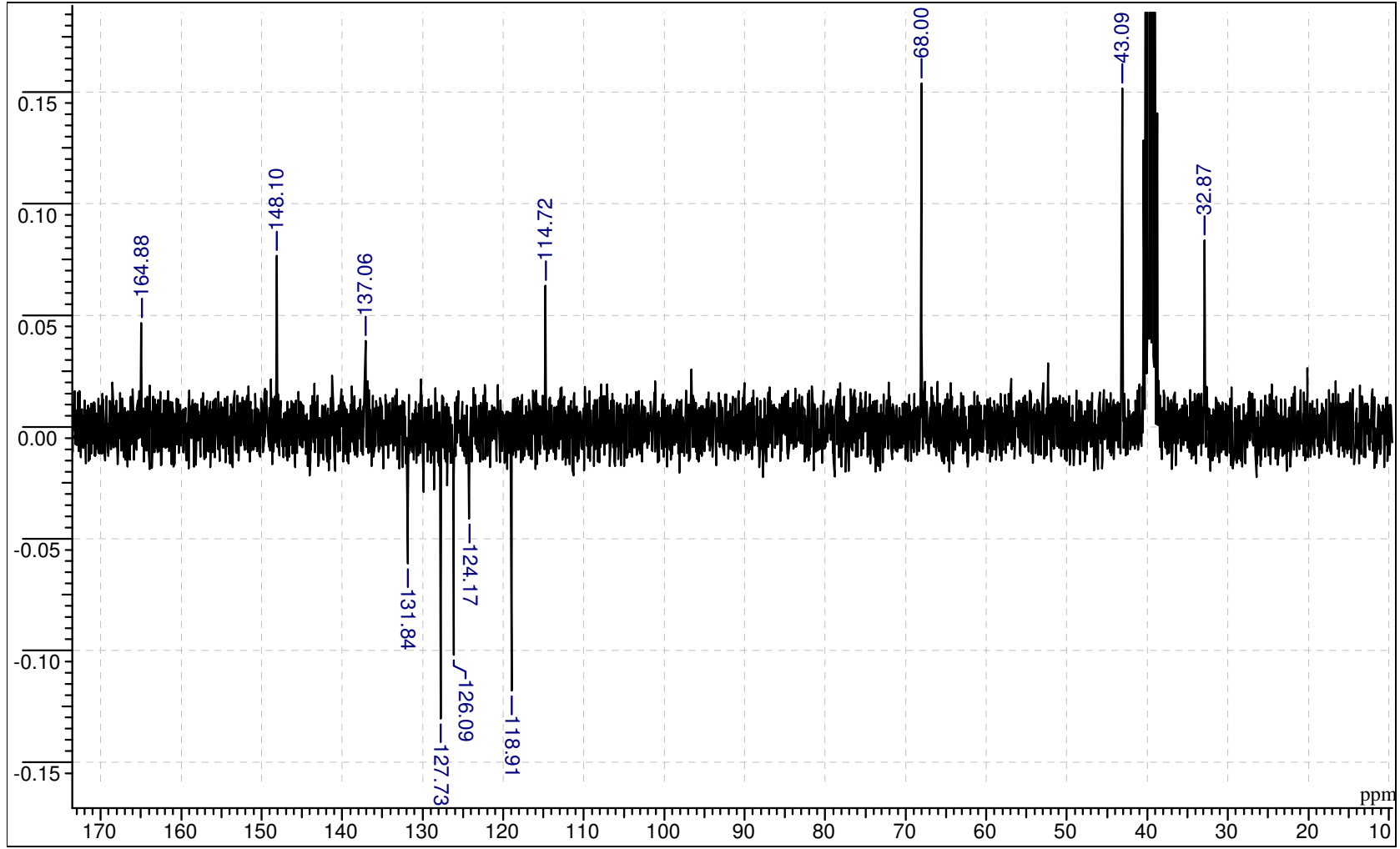
Ek Şekil 1. (1) Bileşiğinin IR spektrumu



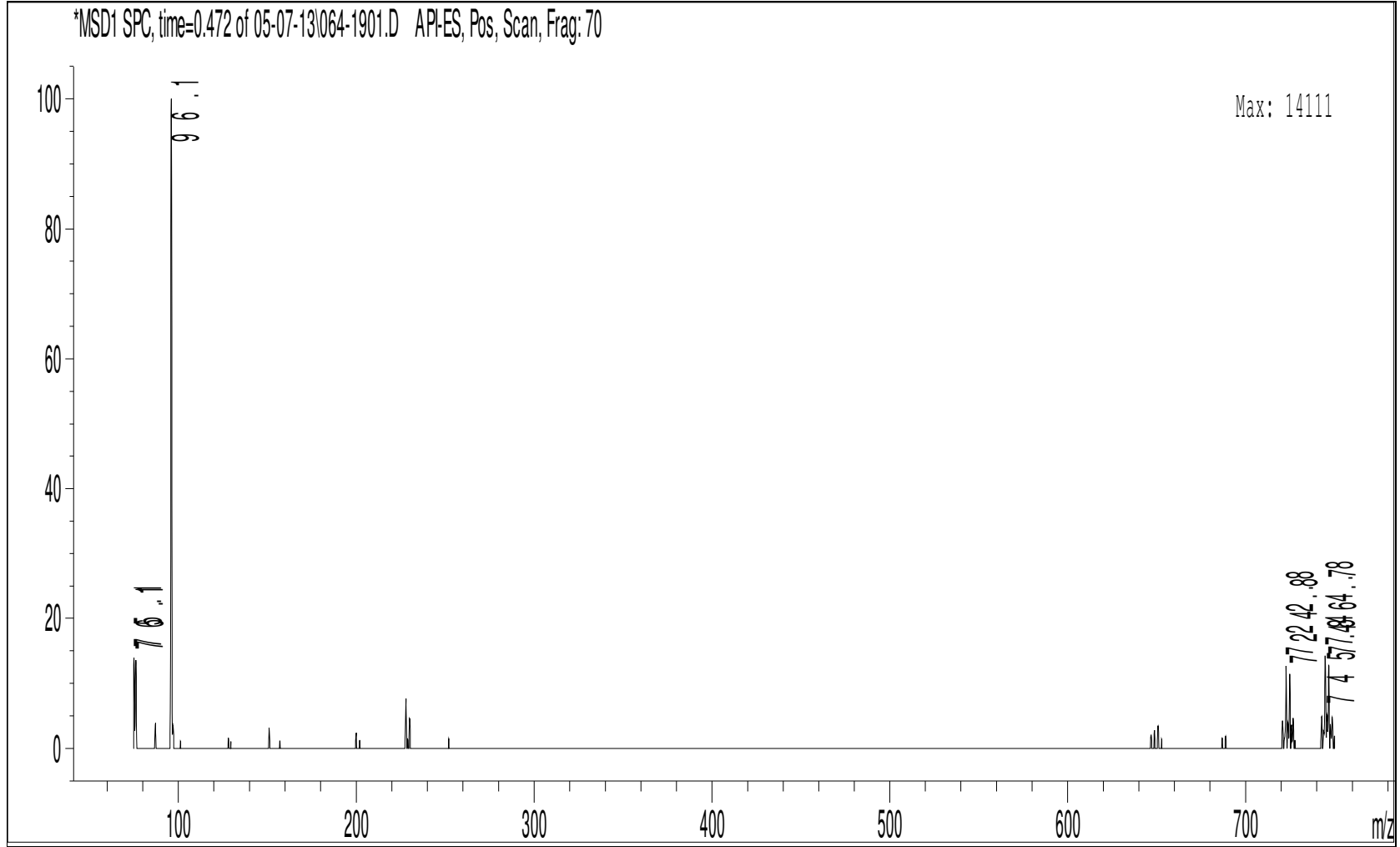
Ek Şekil 2. (1) Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



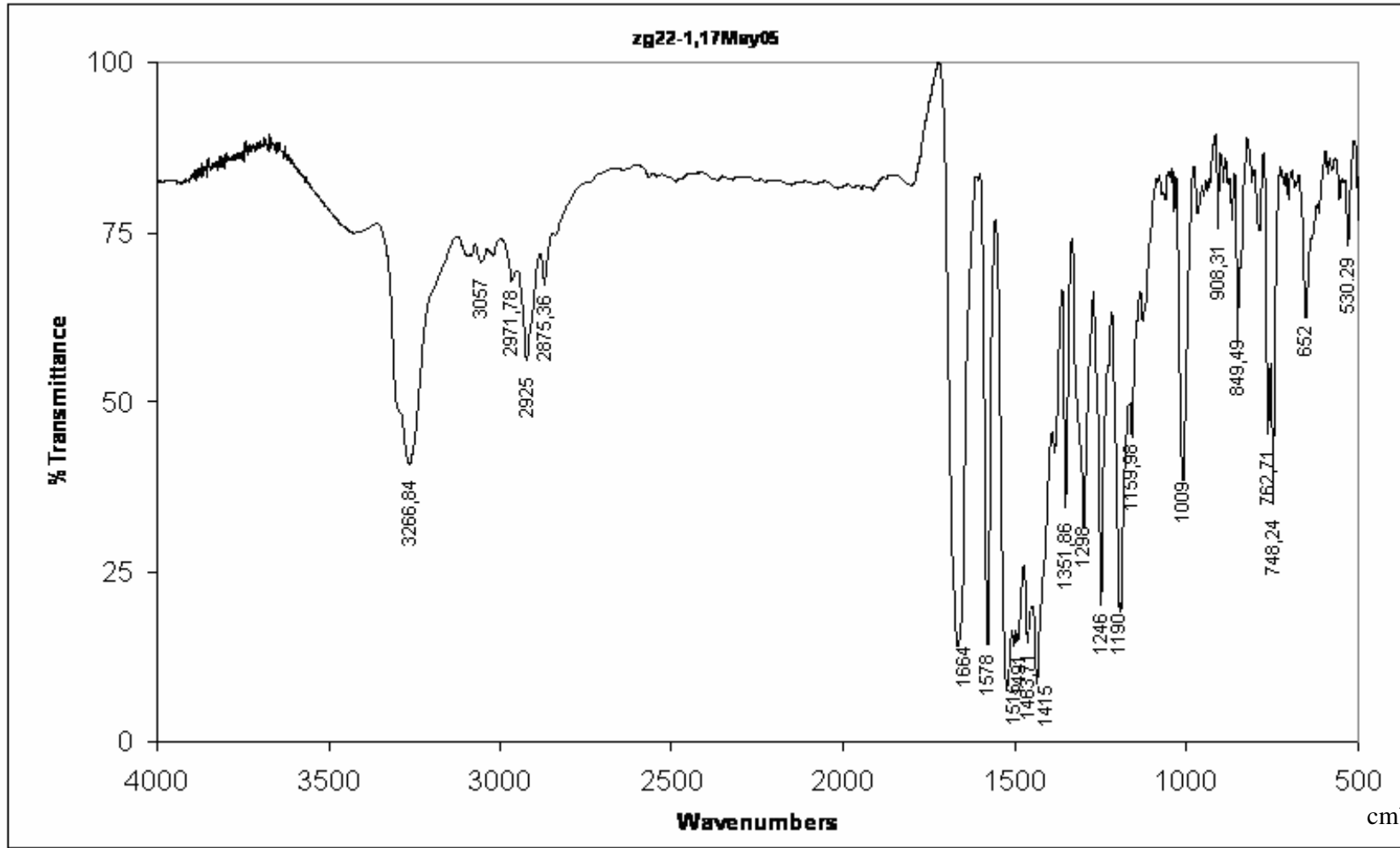
Ek Şekil 3. (1) Bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu



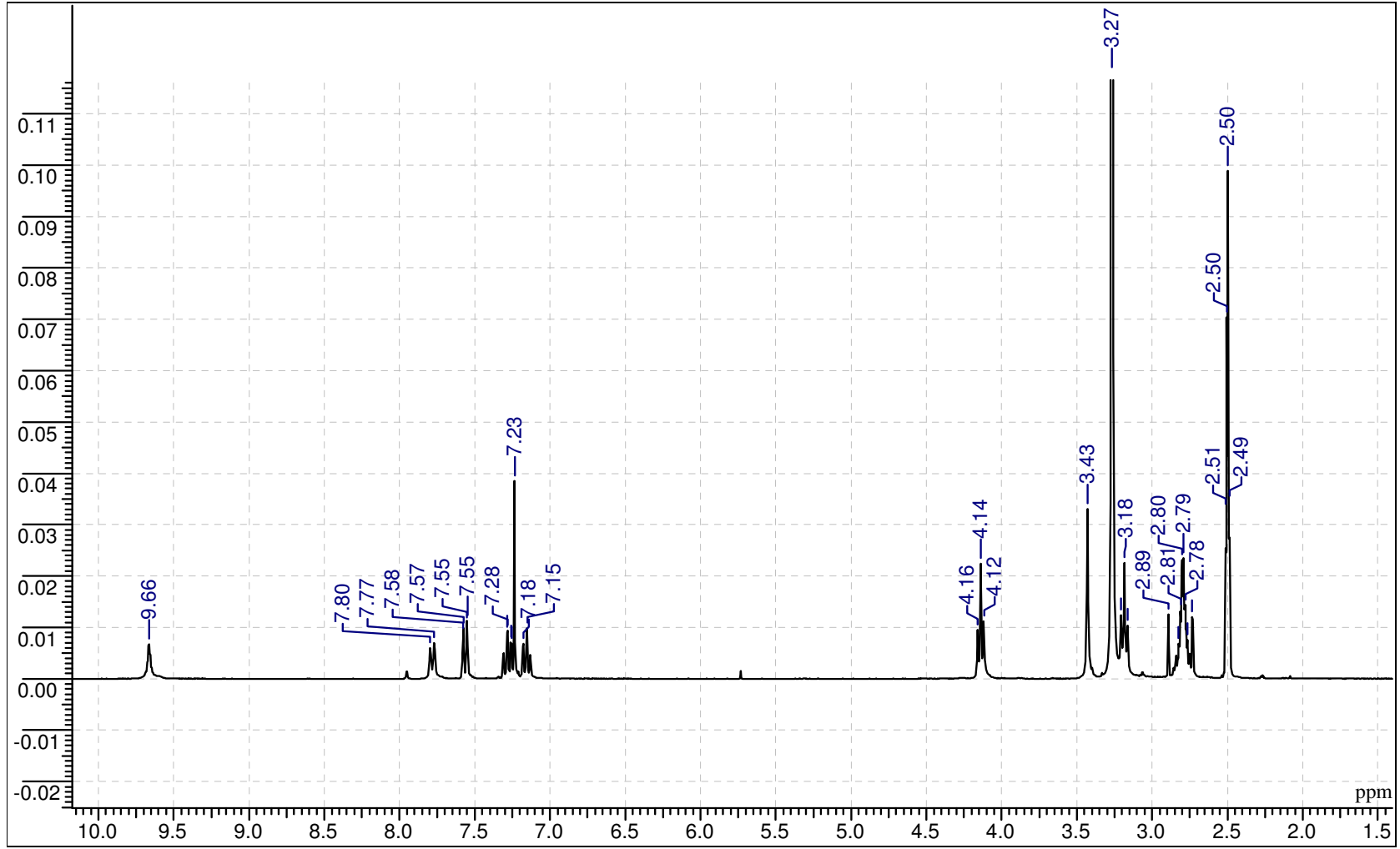
Ek Şekil 4. (1) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu



Ek Şekil 5. (1) Bileşğinin kütle spektrumu

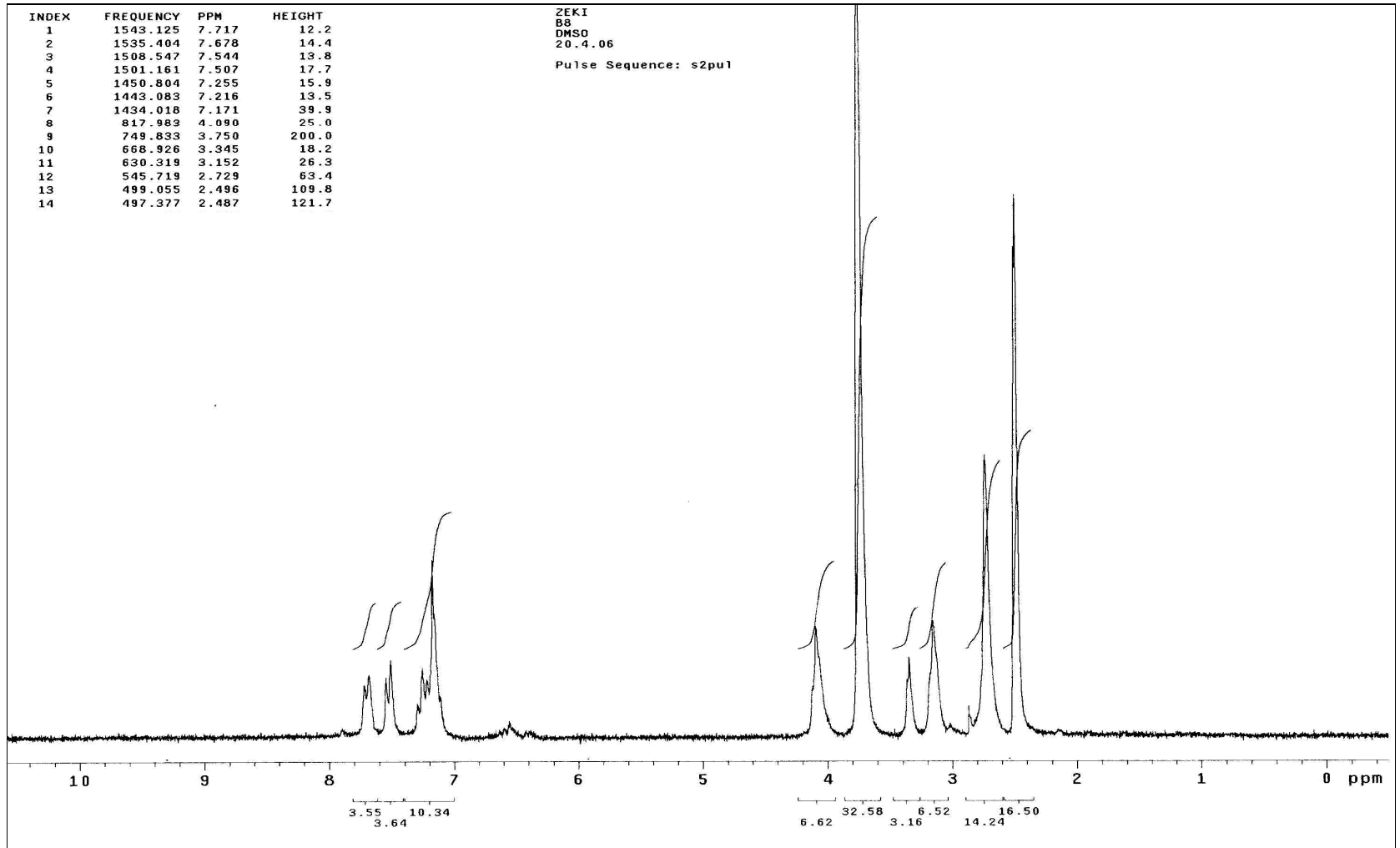


Ek Şekil 6. (2) Bileşğinin IR spektrumu

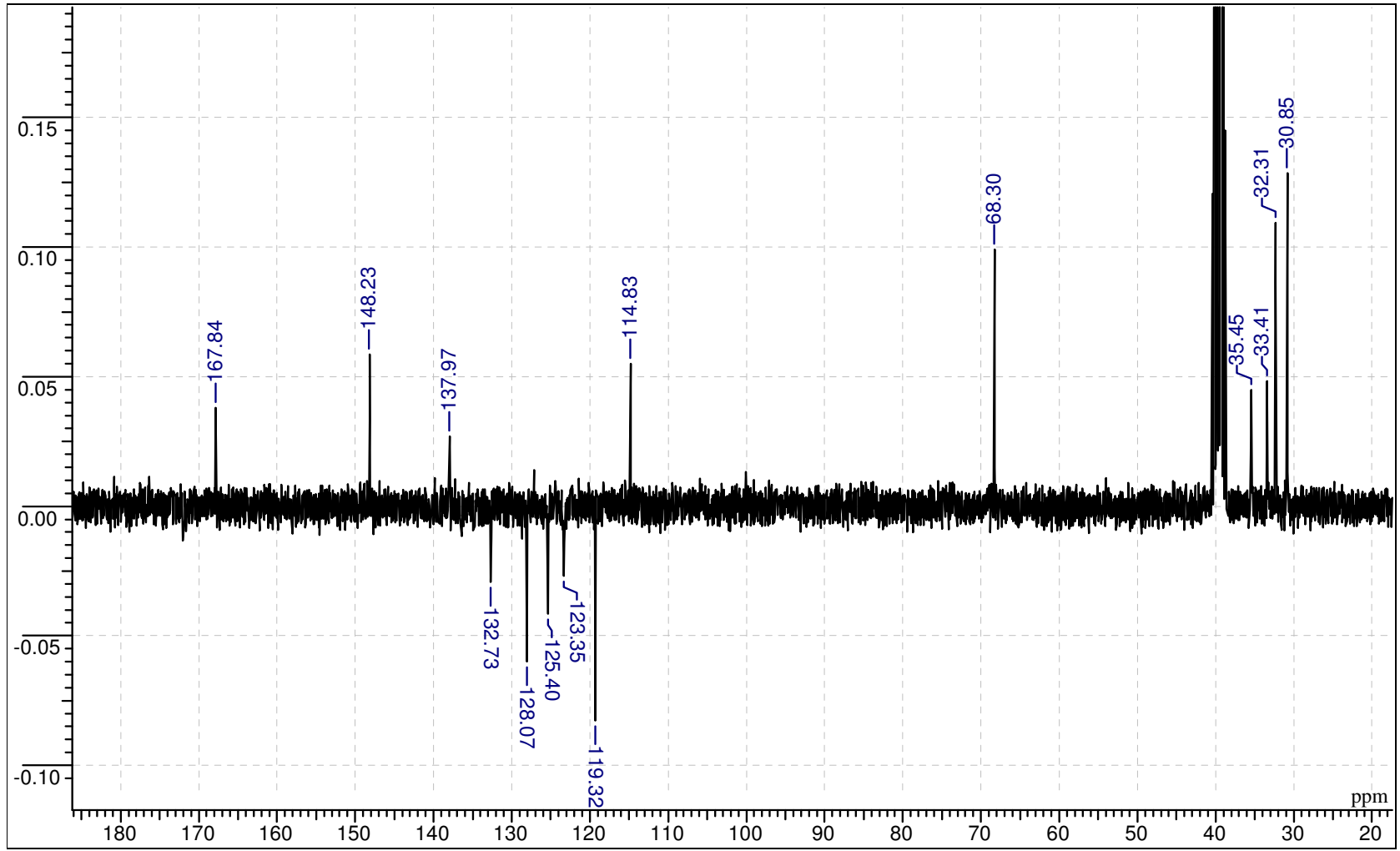


Ek Şekil 7. (2) Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

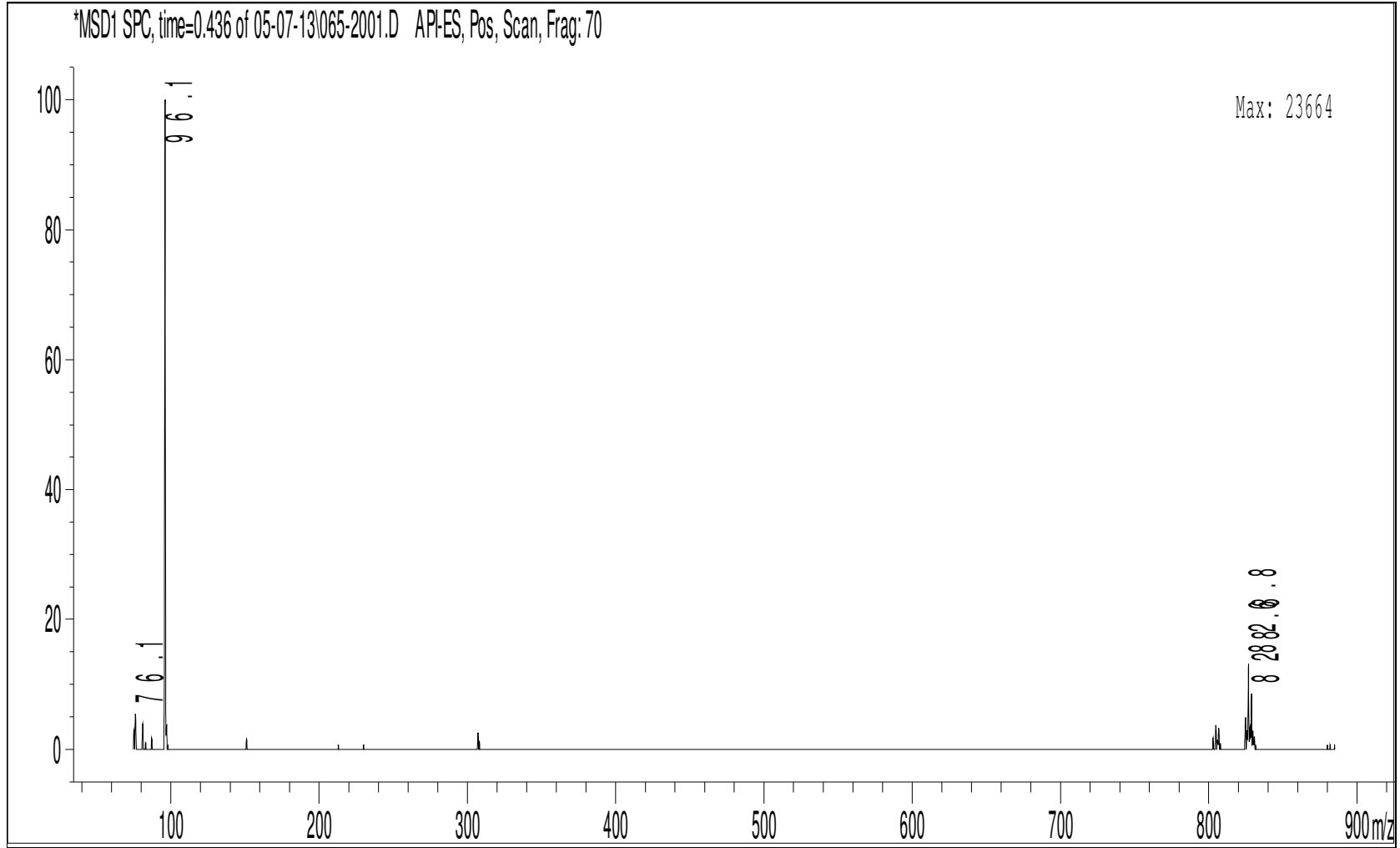




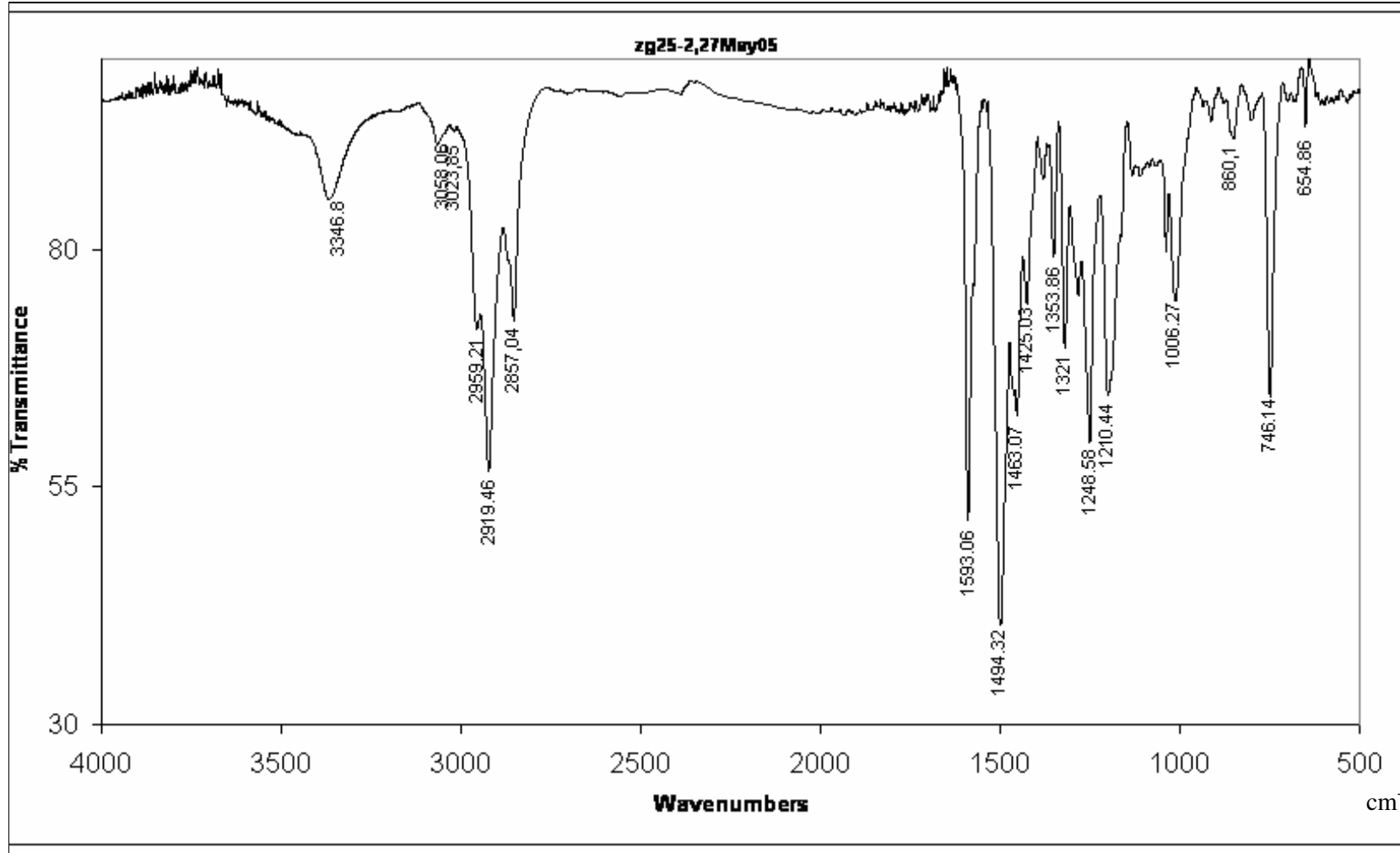
Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu



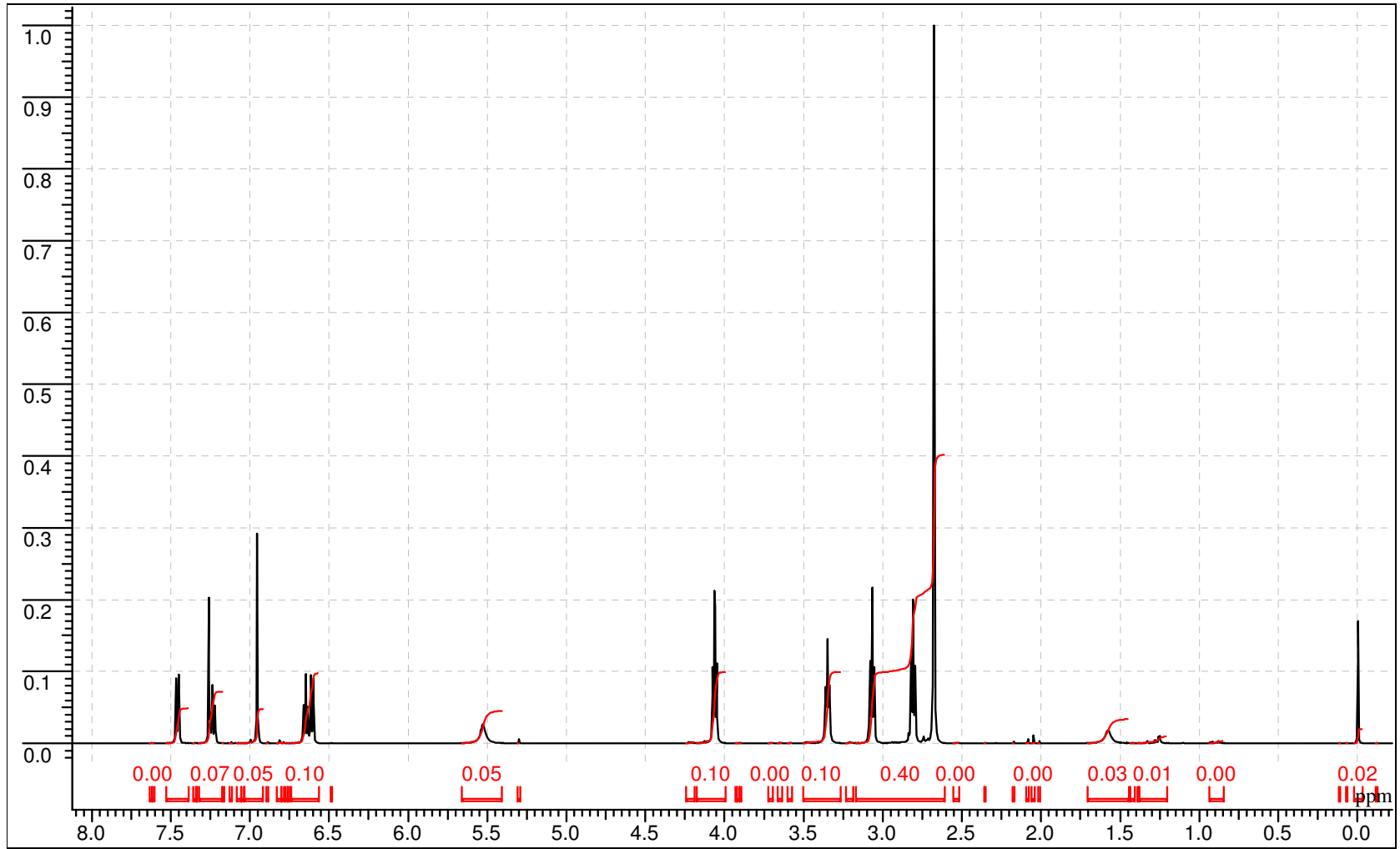
Ek Şekil 9. (2) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu



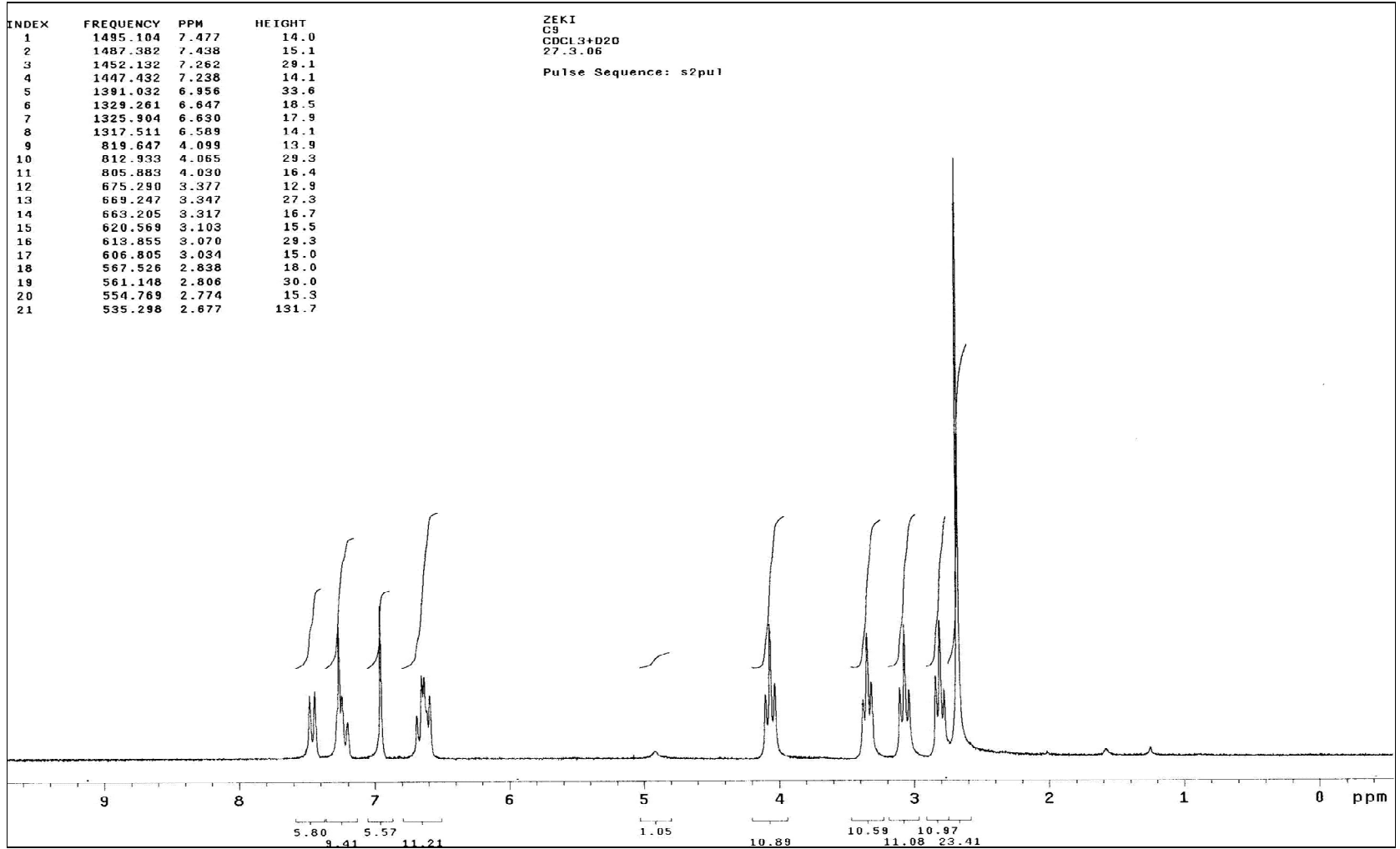
Ek Şekil 10. (2) Bileşğinin kütle spektrumu



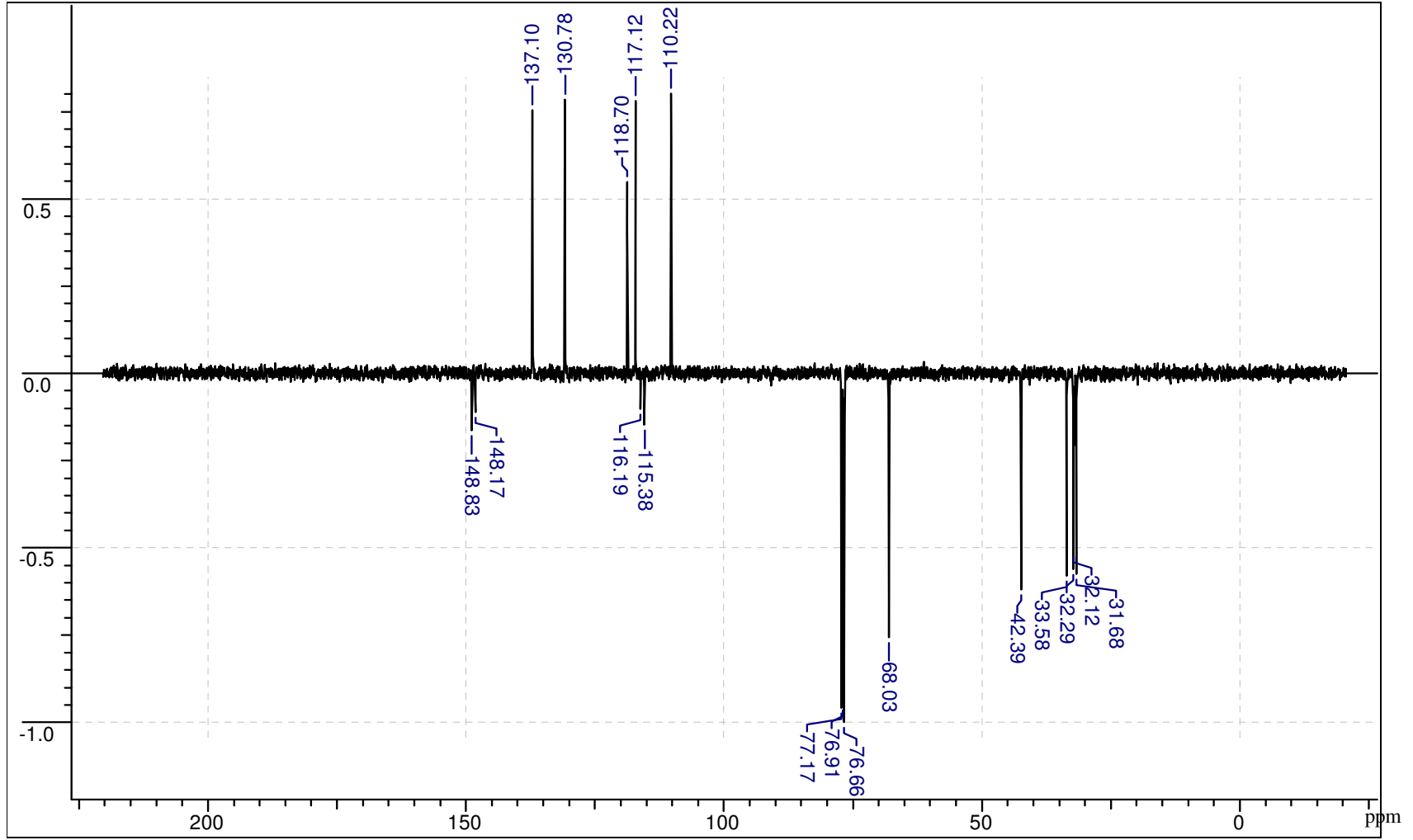
Ek Şekil 11. (3) Bileşiğinin IR spektrumu



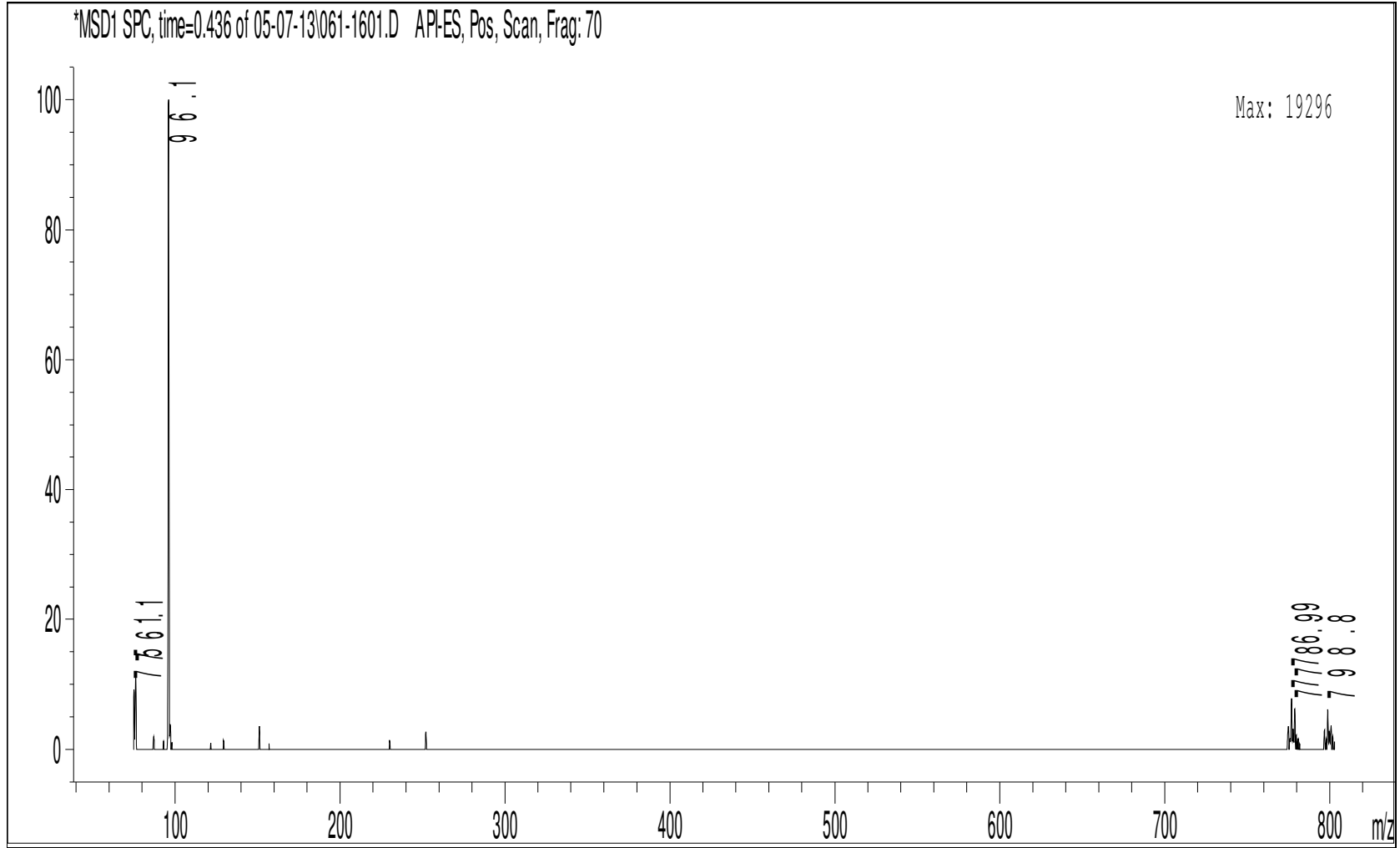
Ek Şekil 12. (3) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Ek Şekil 13. (3) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR D<sub>2</sub>O spektrumu

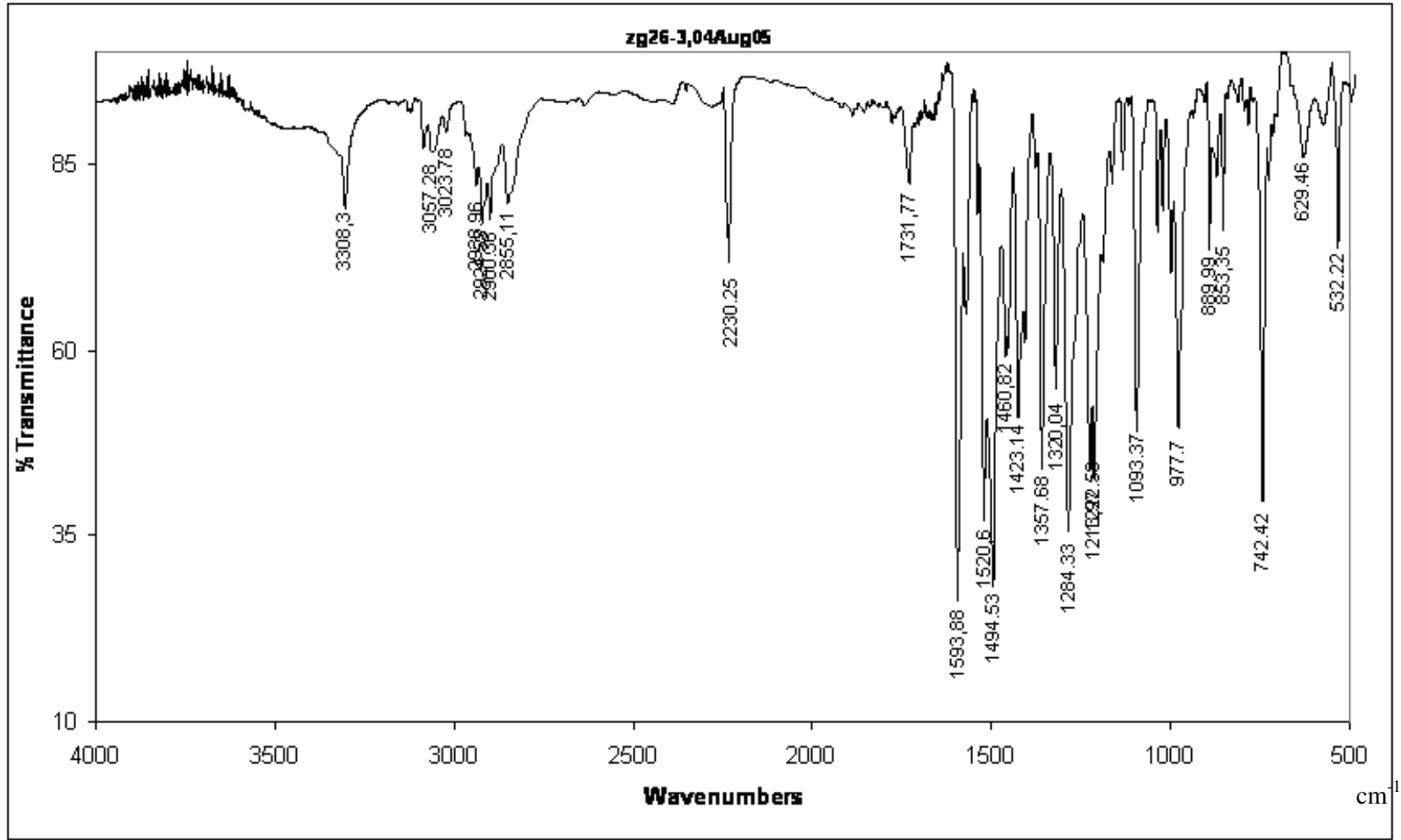


Ek Şekil 14. (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu

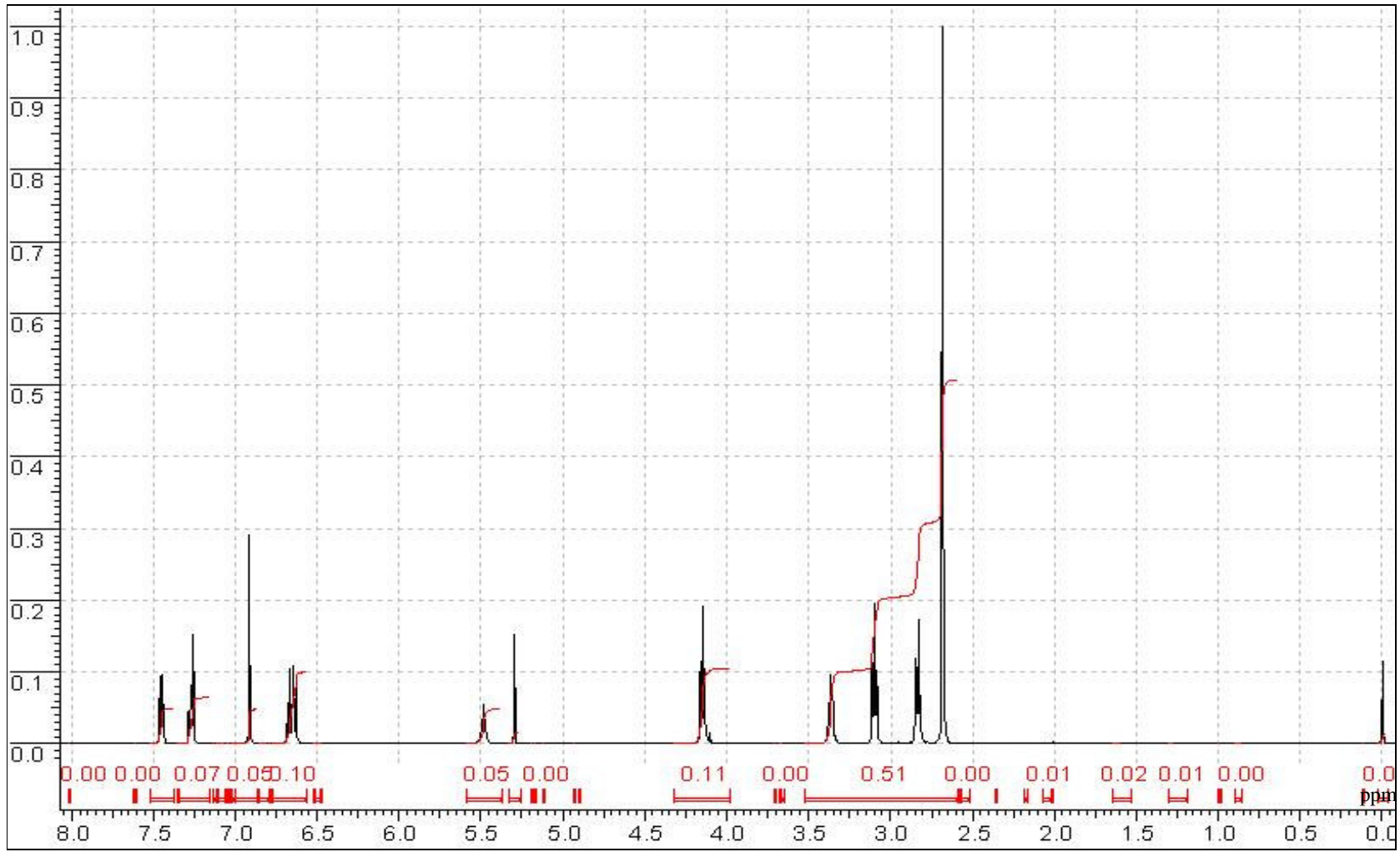


Ek Şekil 15. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu

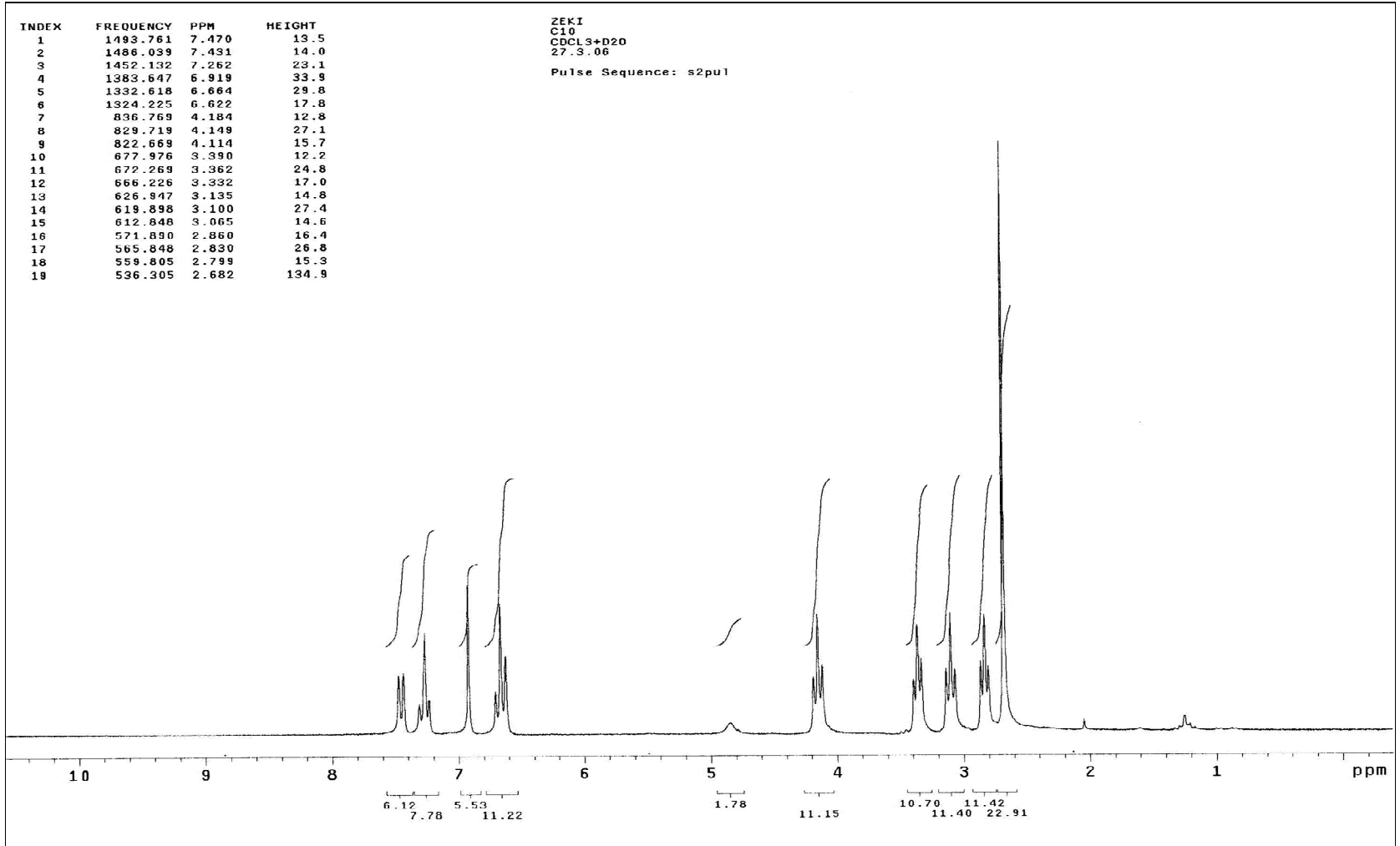




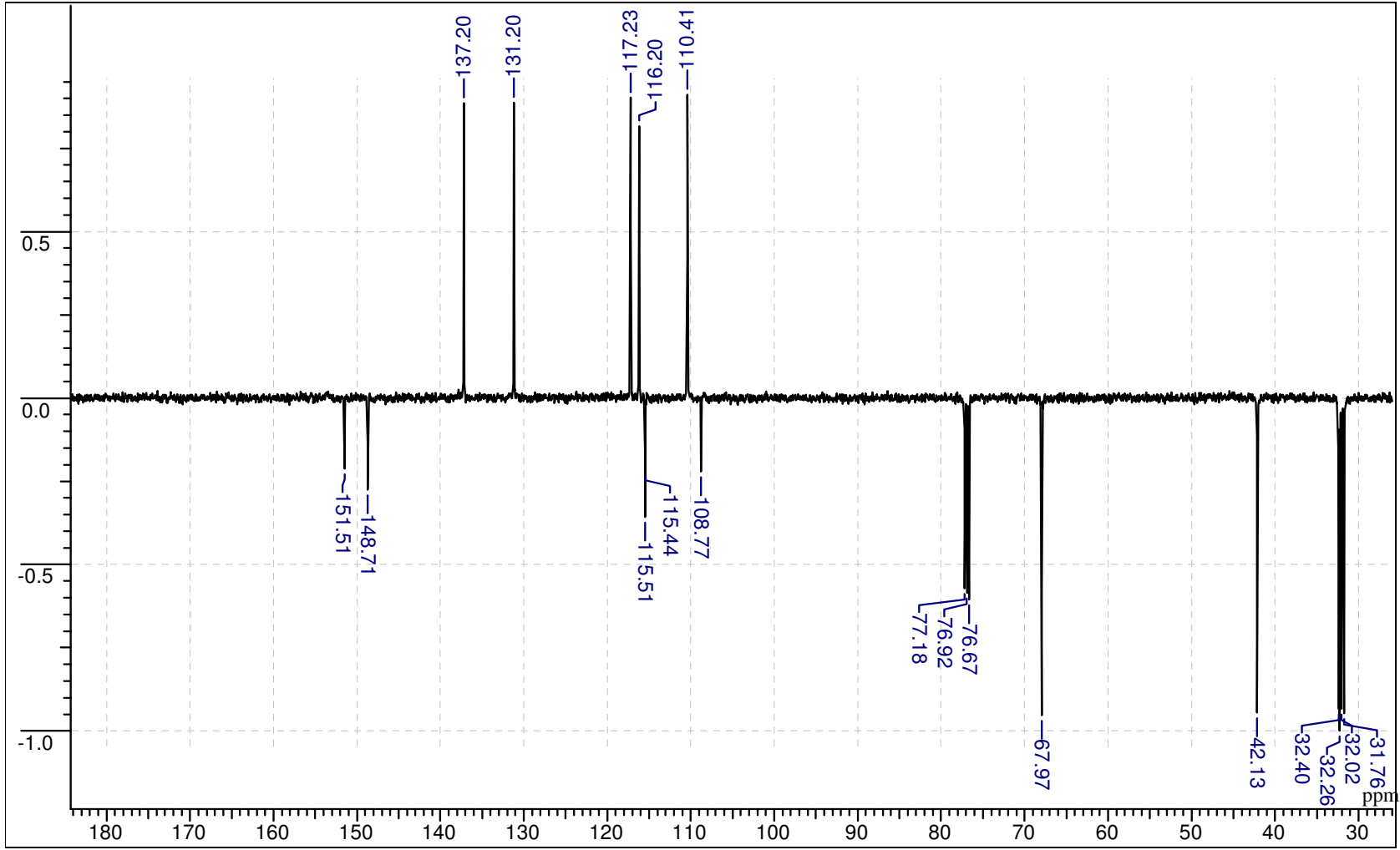
Ek Şekil 16. (4) Bileşiğinin IR spektrumu



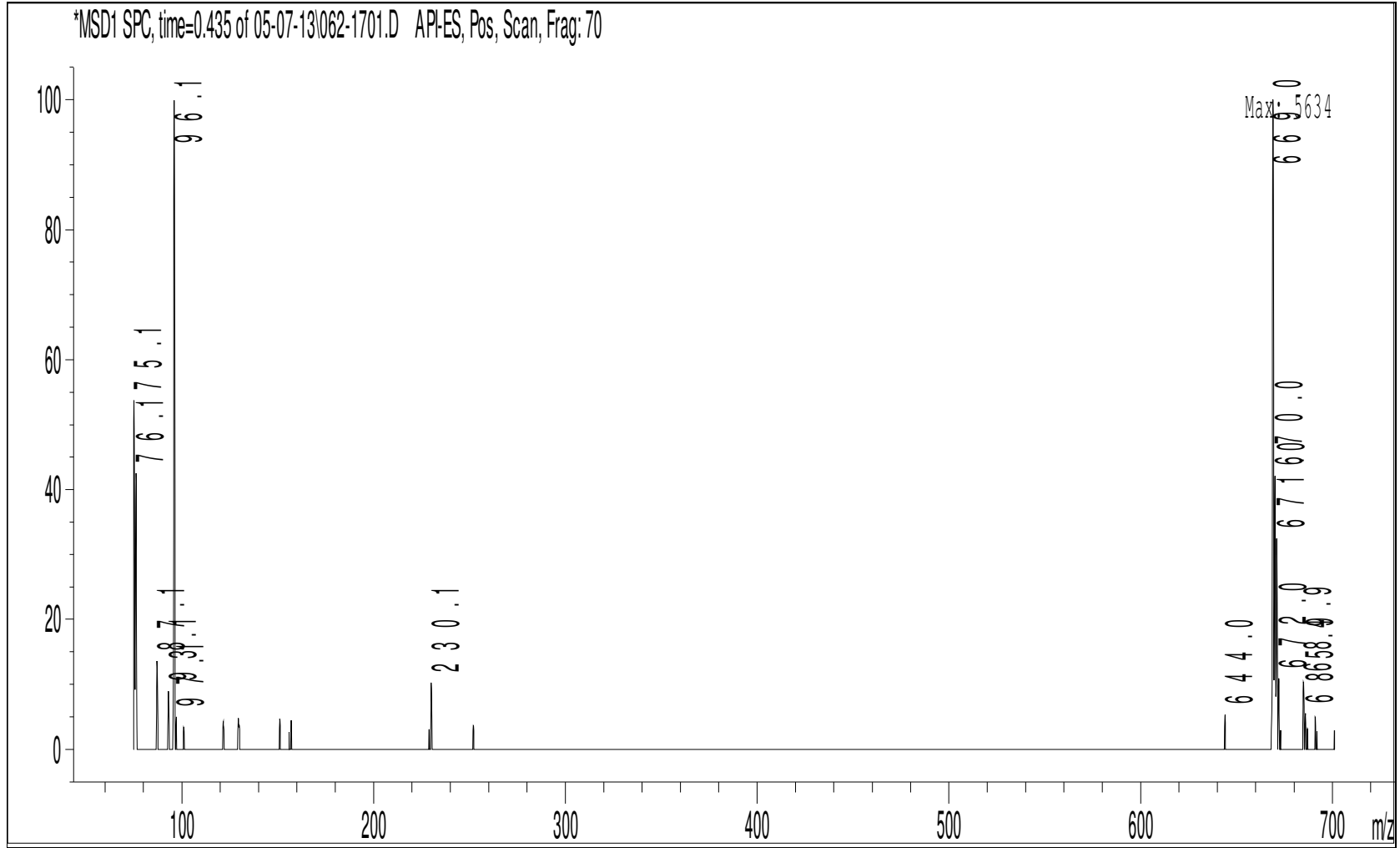
Ek Şekil 17. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



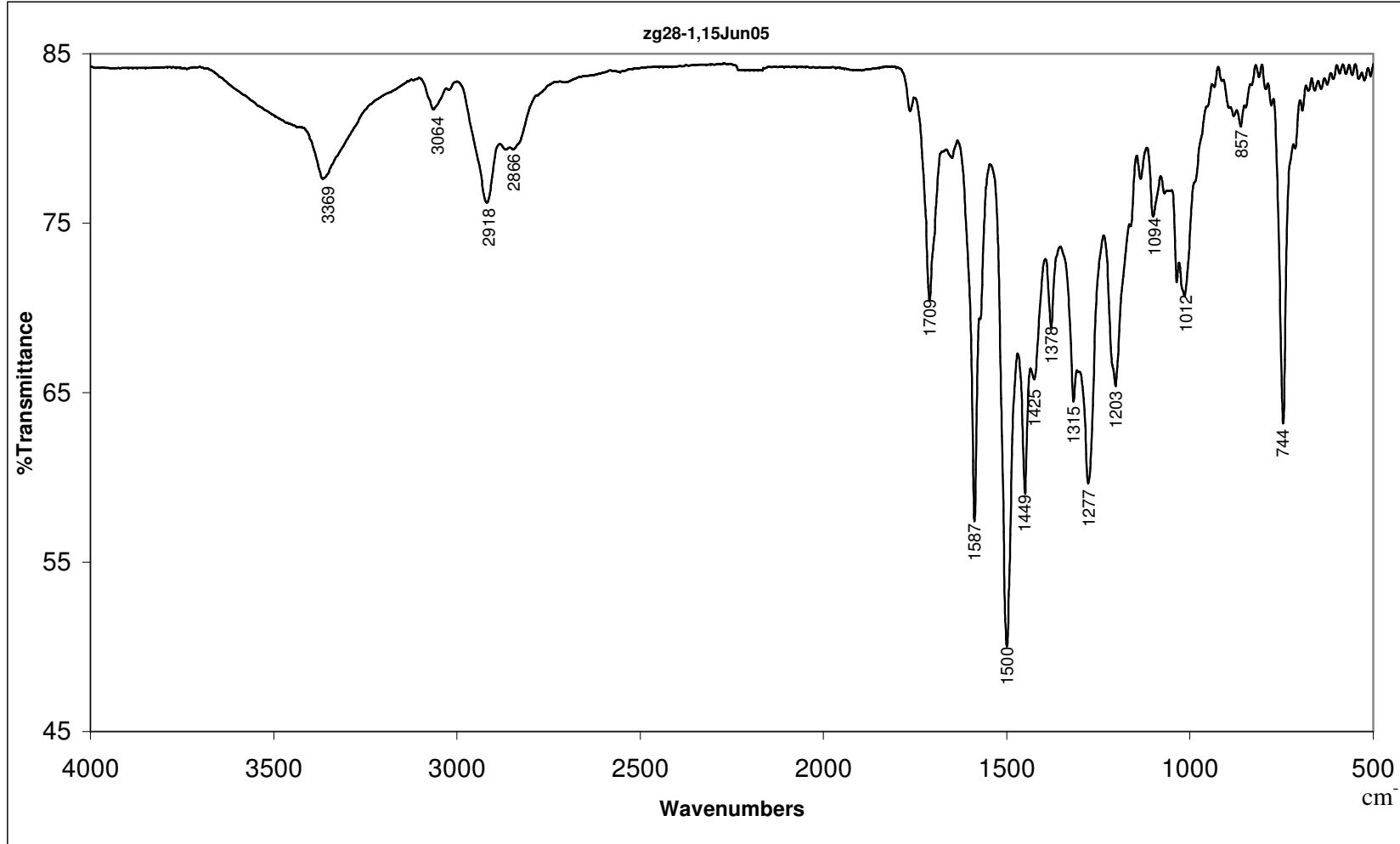
Ek Şekil 18. (4) Bileşinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu



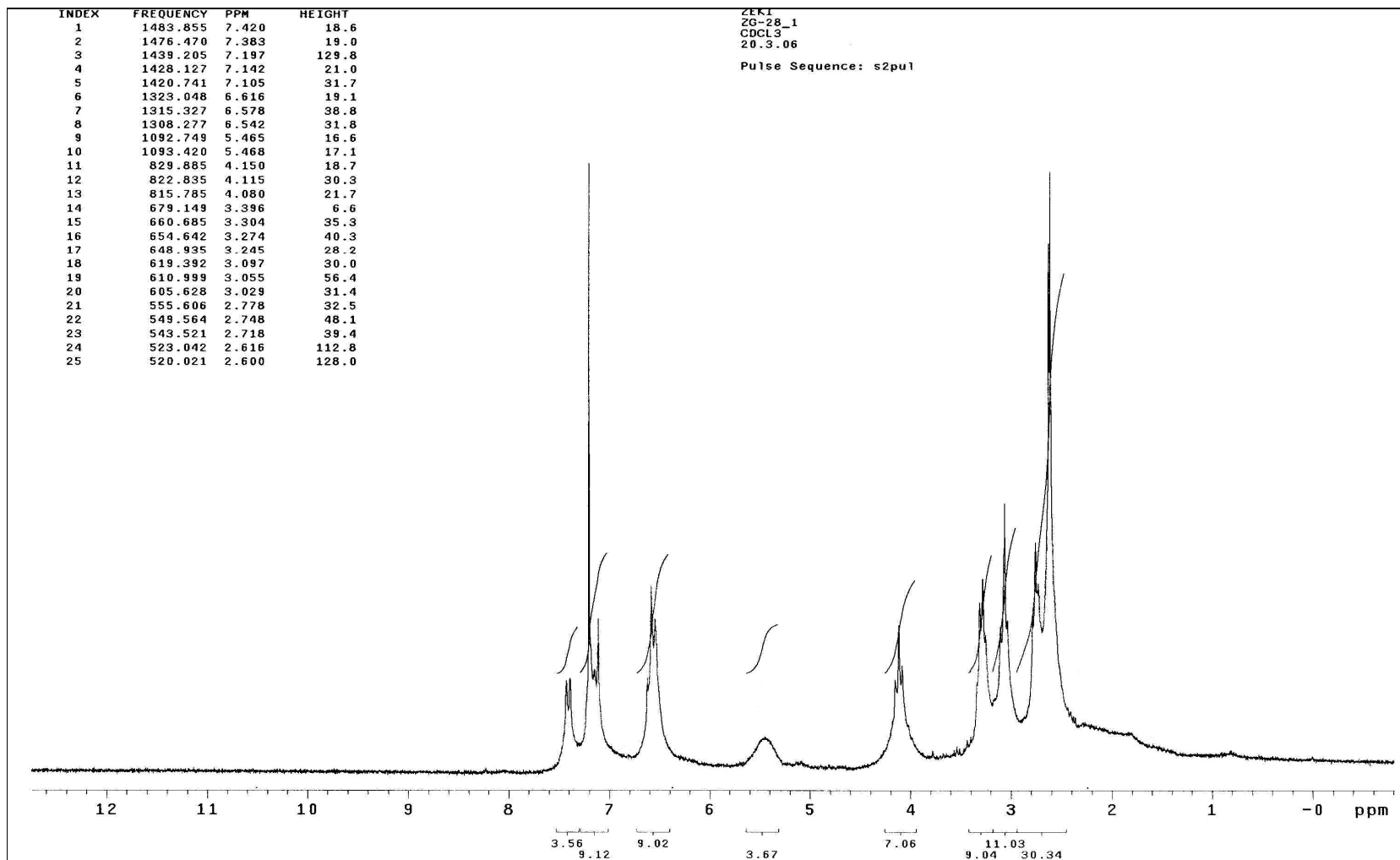
Ek Şekil 19. (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu



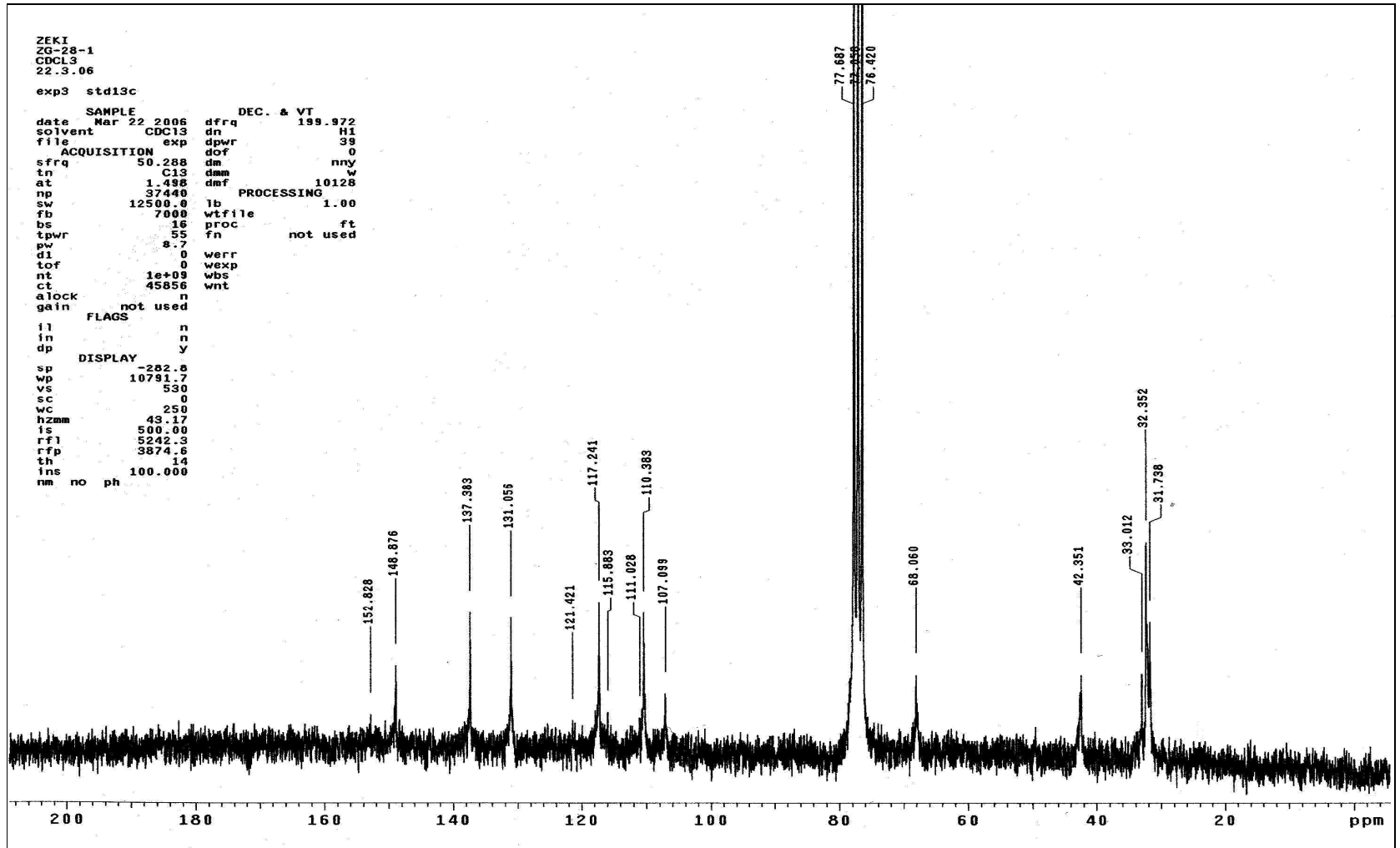
Ek Şekil 20. (4) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 21. (5) Bileşiğinin IR spektrumu

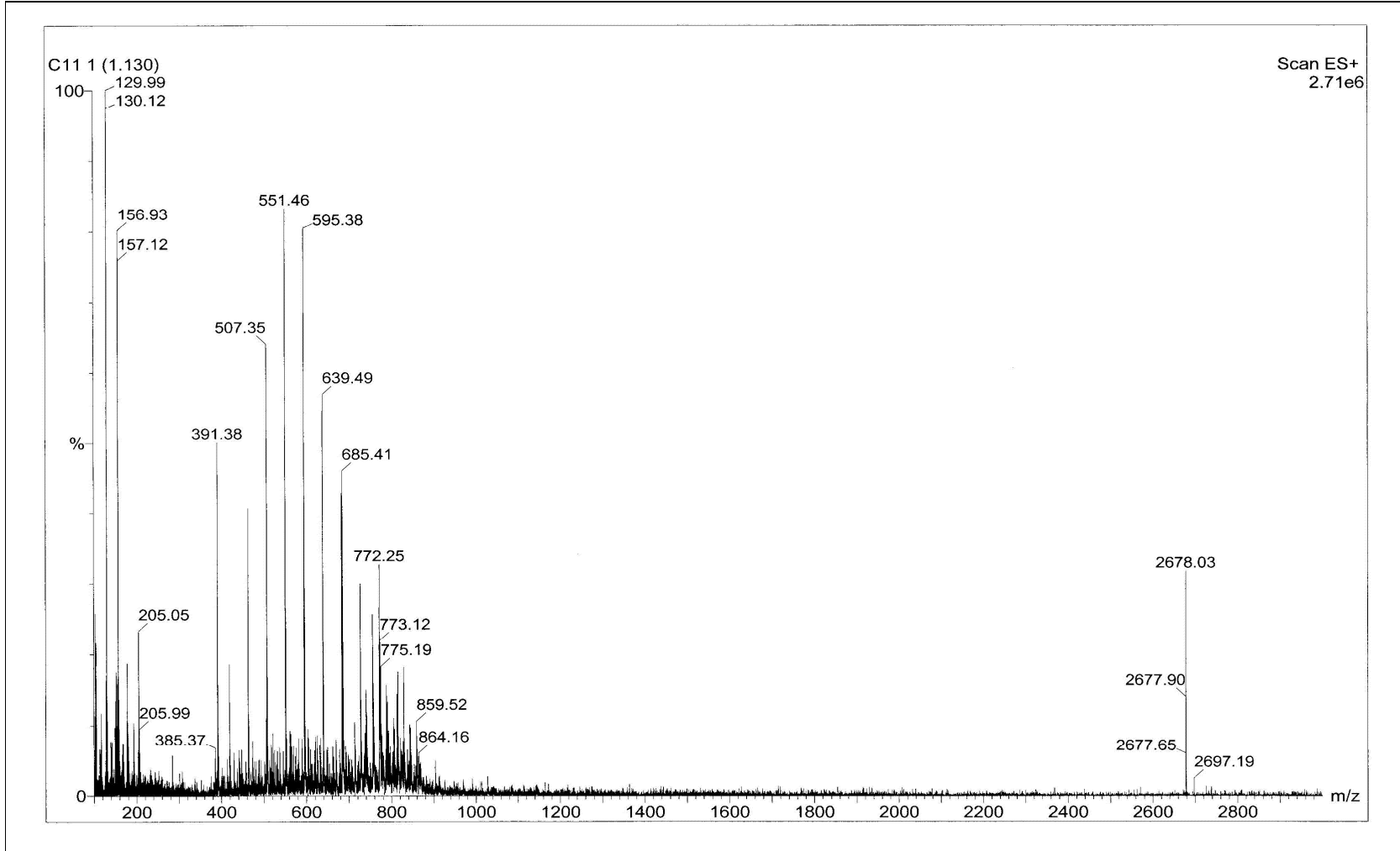


Ek Şekil 22. (5) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

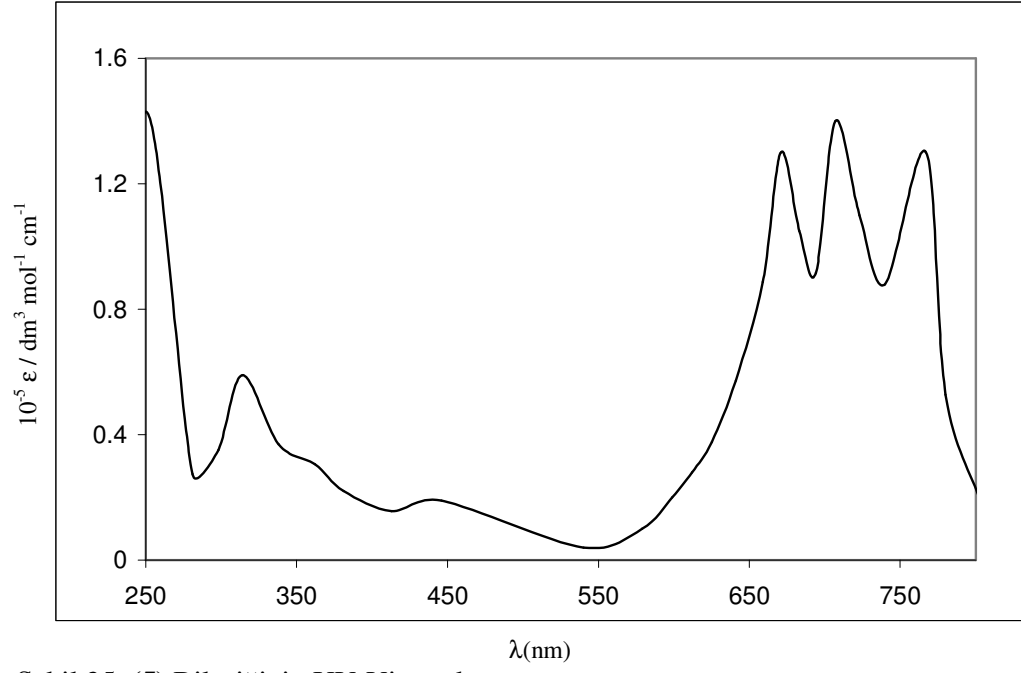


Ek Şekil 23. (5) Bileşinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

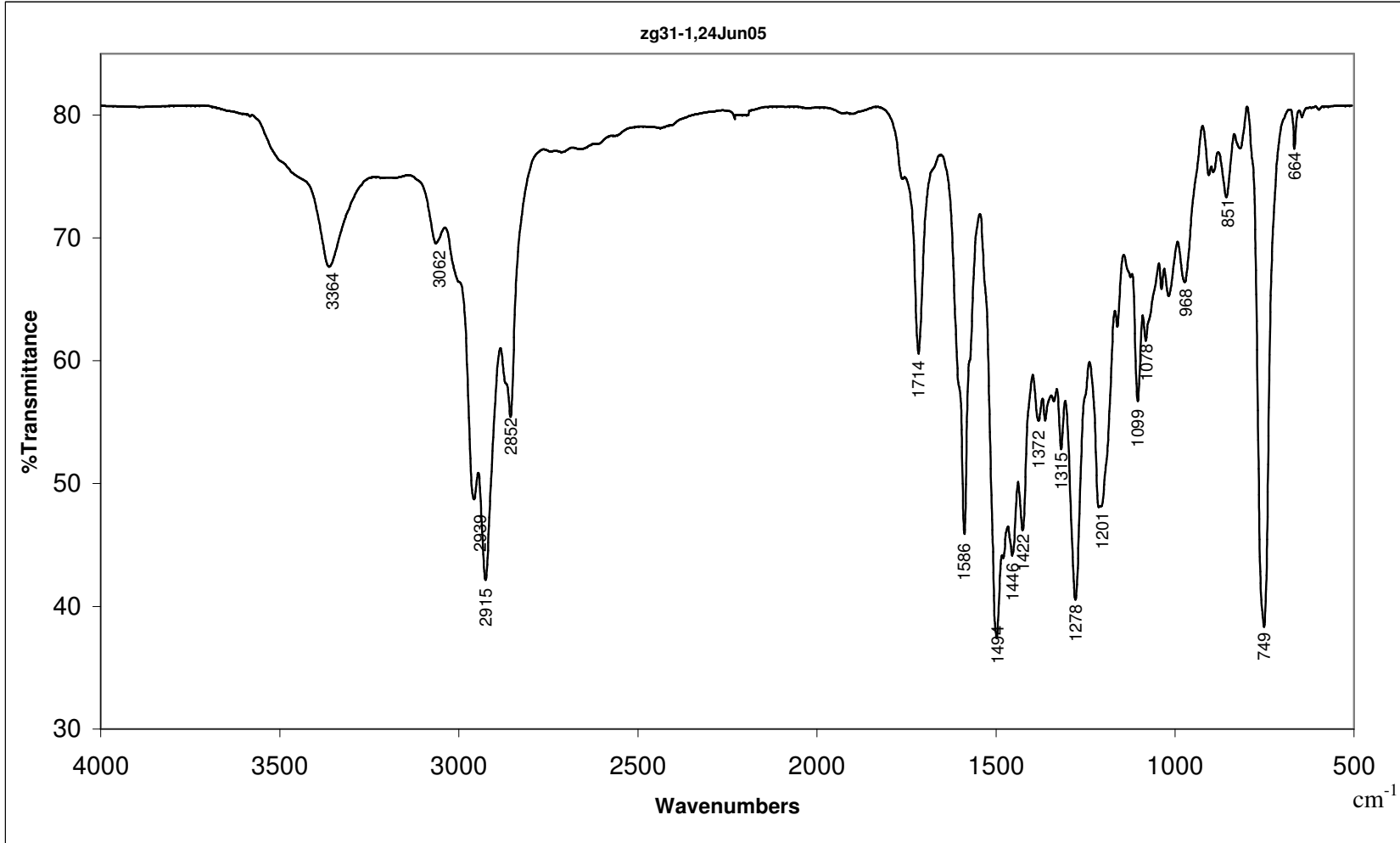




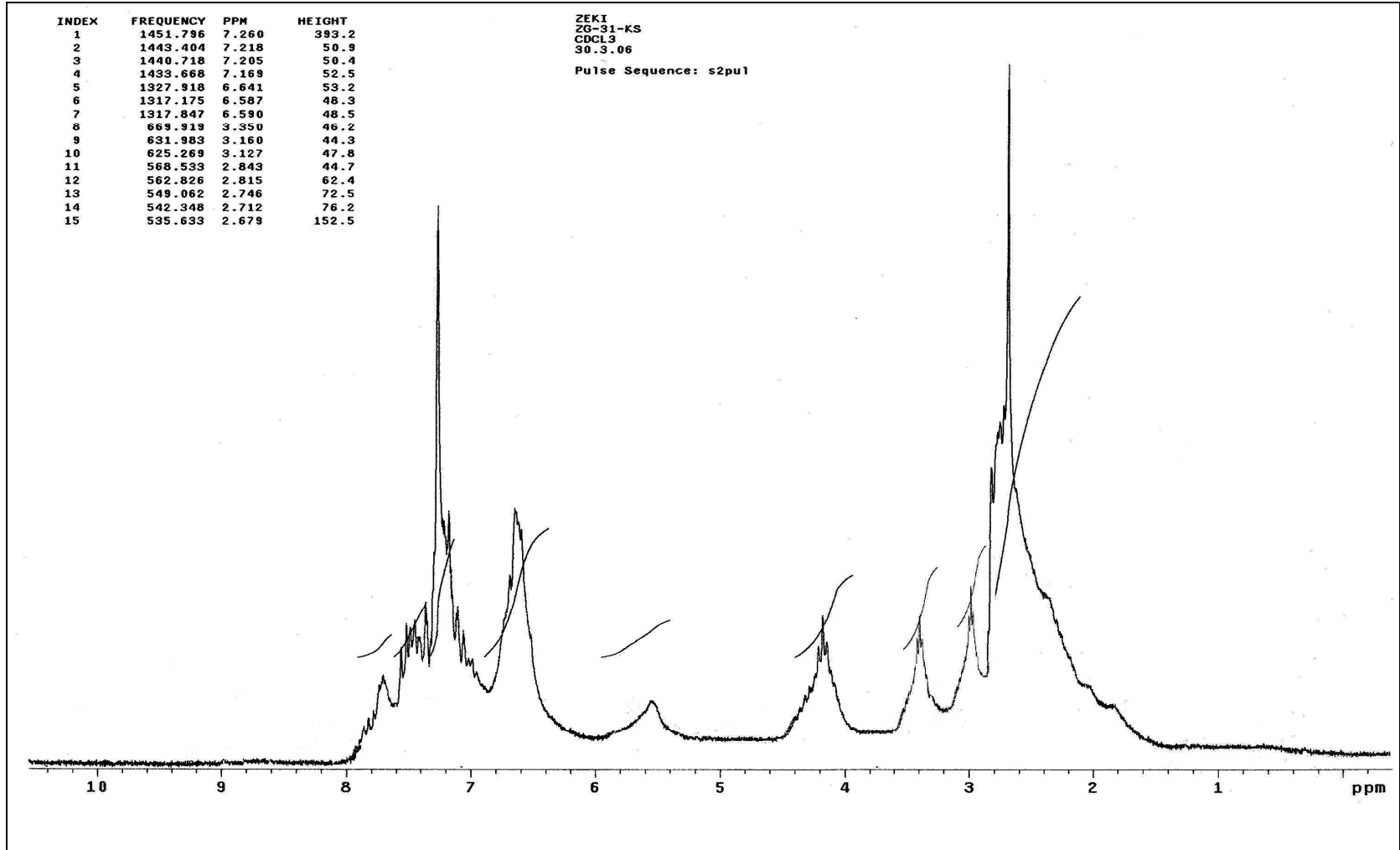
Ek Şekil 24. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu



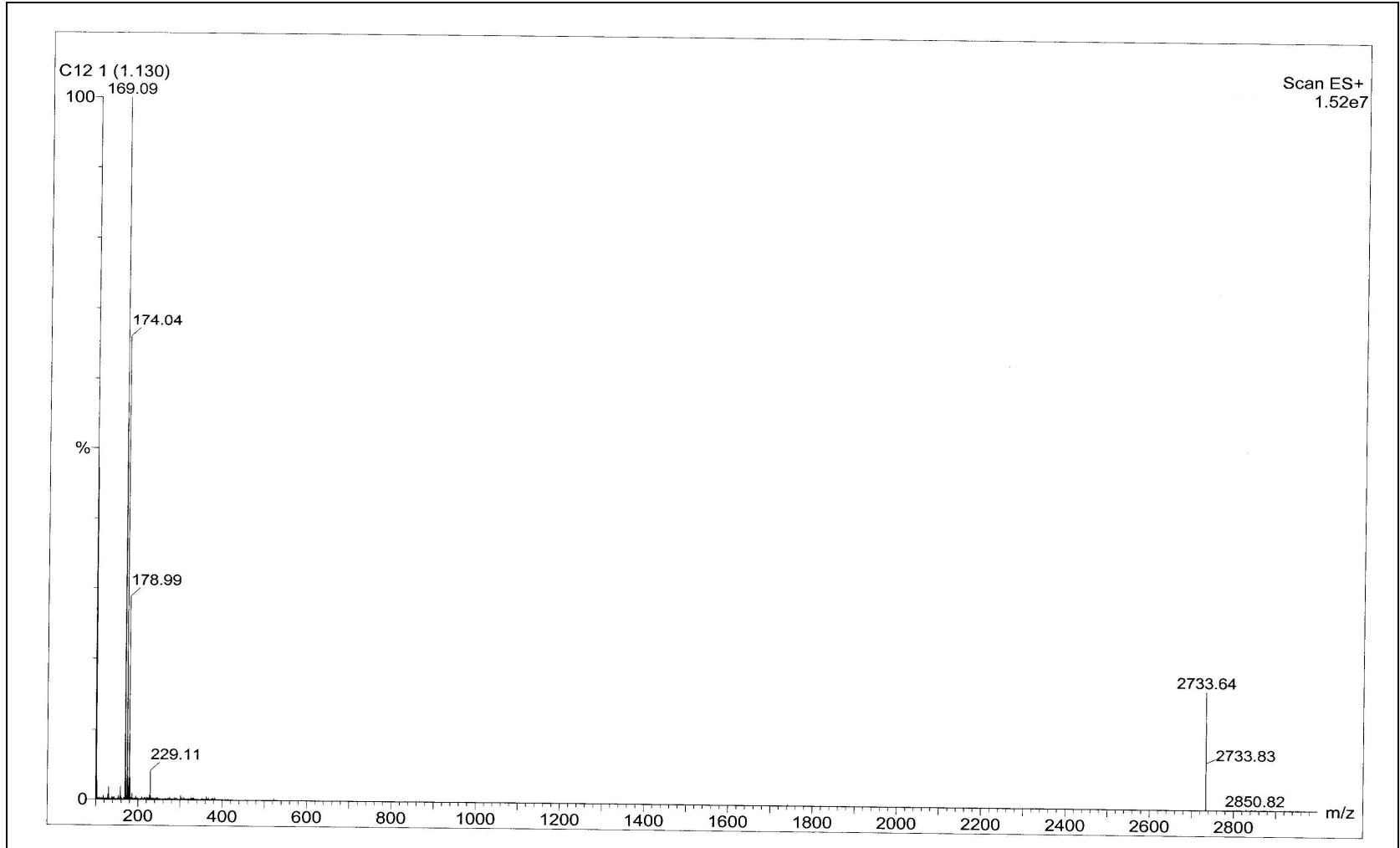
Ek Şekil 25. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



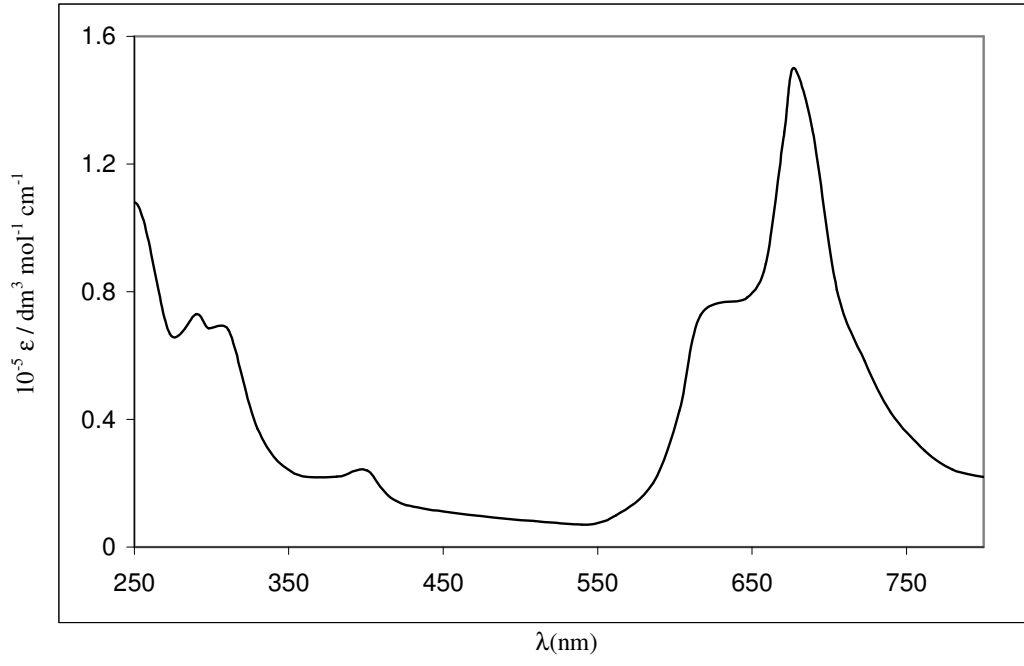
Ek Şekil 26. (6) Bileşiğinin IR spektrumu



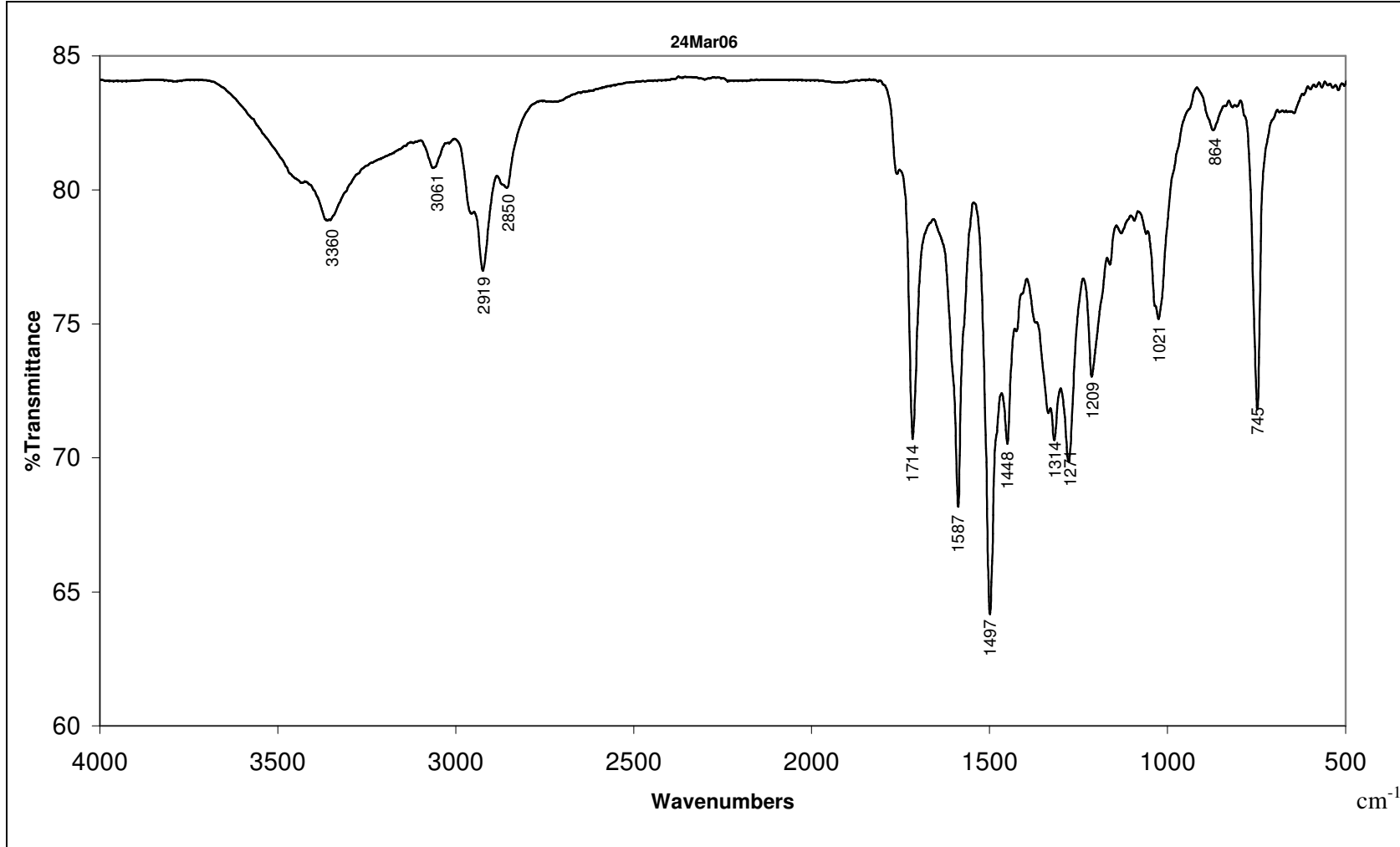
Ek Şekil 27. (6) Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



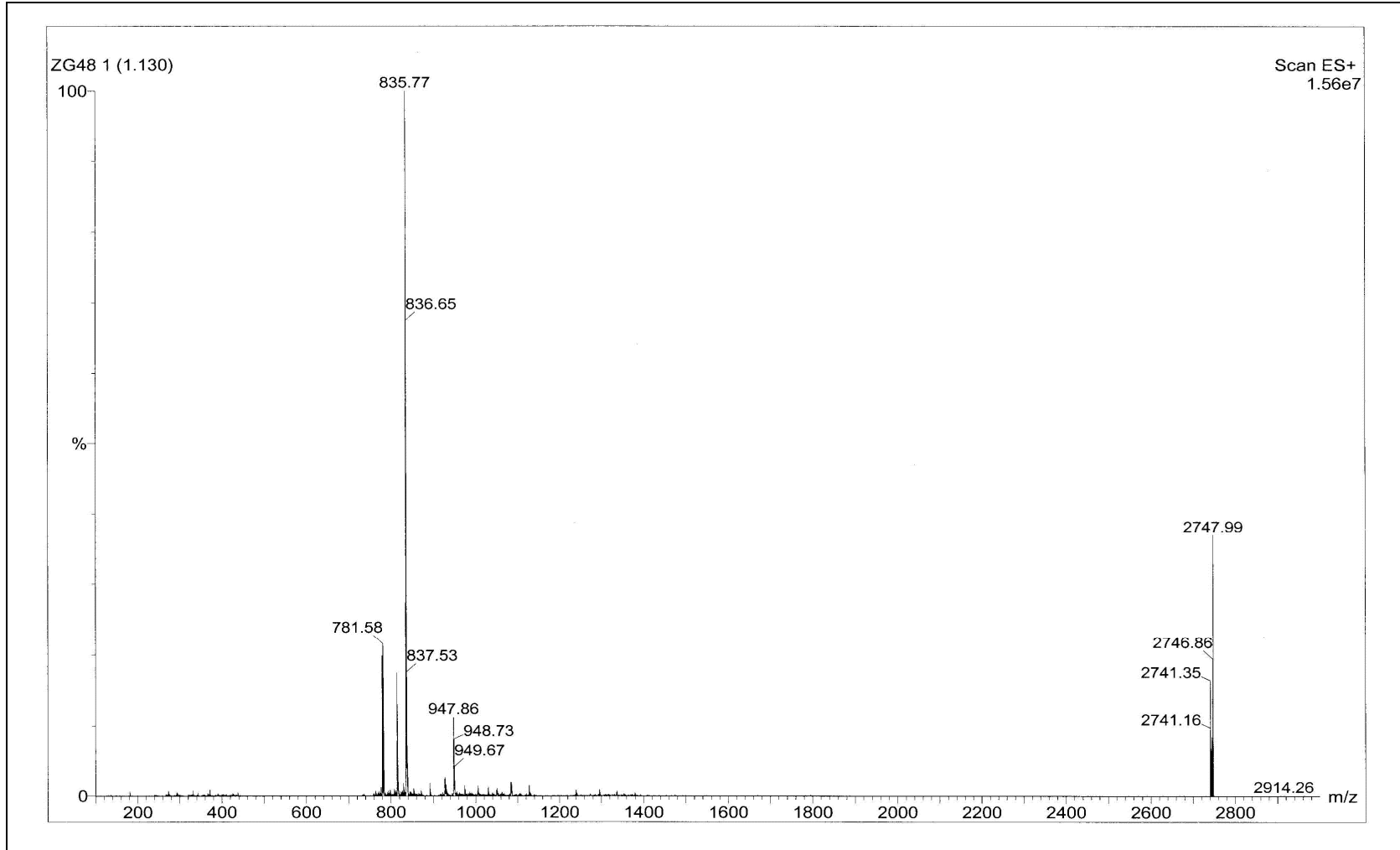
Ek Şekil 28. (6) Bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 29. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

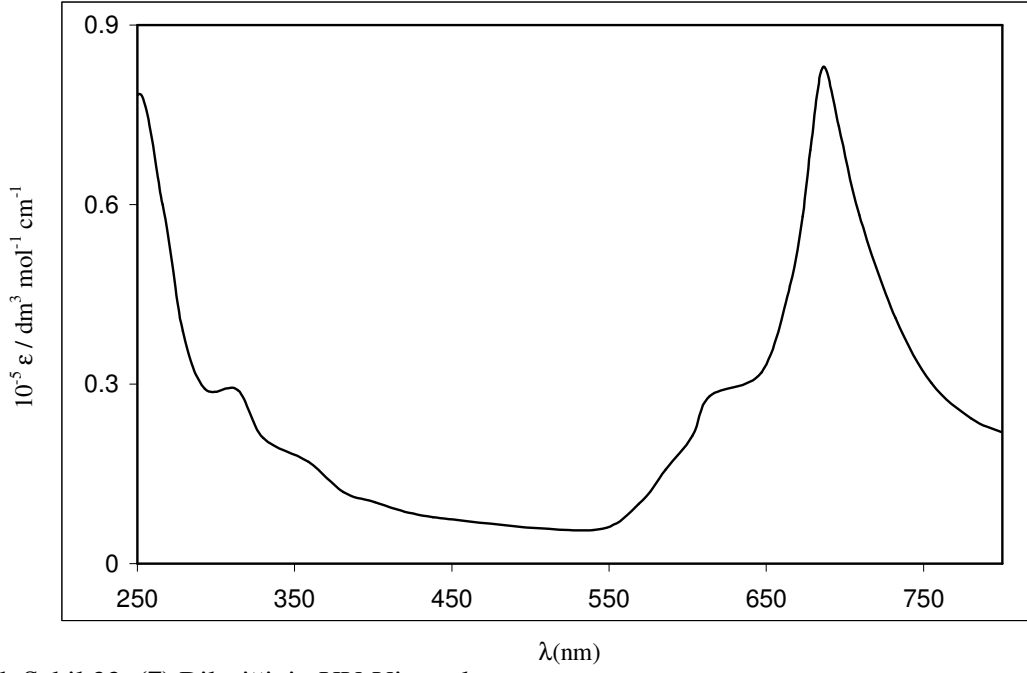


Ek Şekil 30. (7) Bileşiğinin IR spektrumu

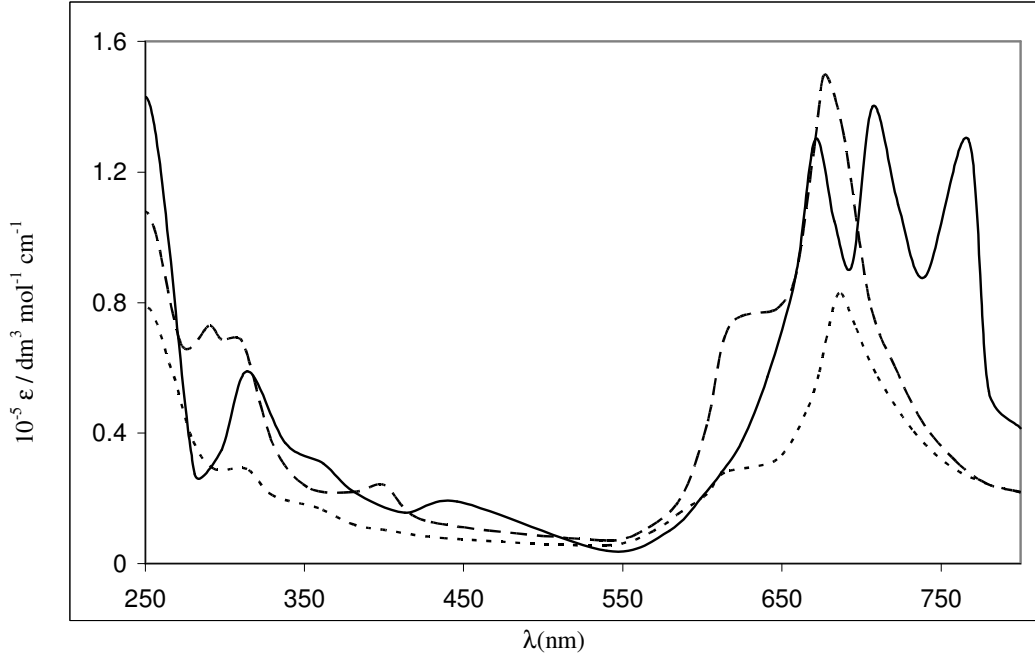


Ek Şekil 31. (7) Bileşğinin kütle spektrumu

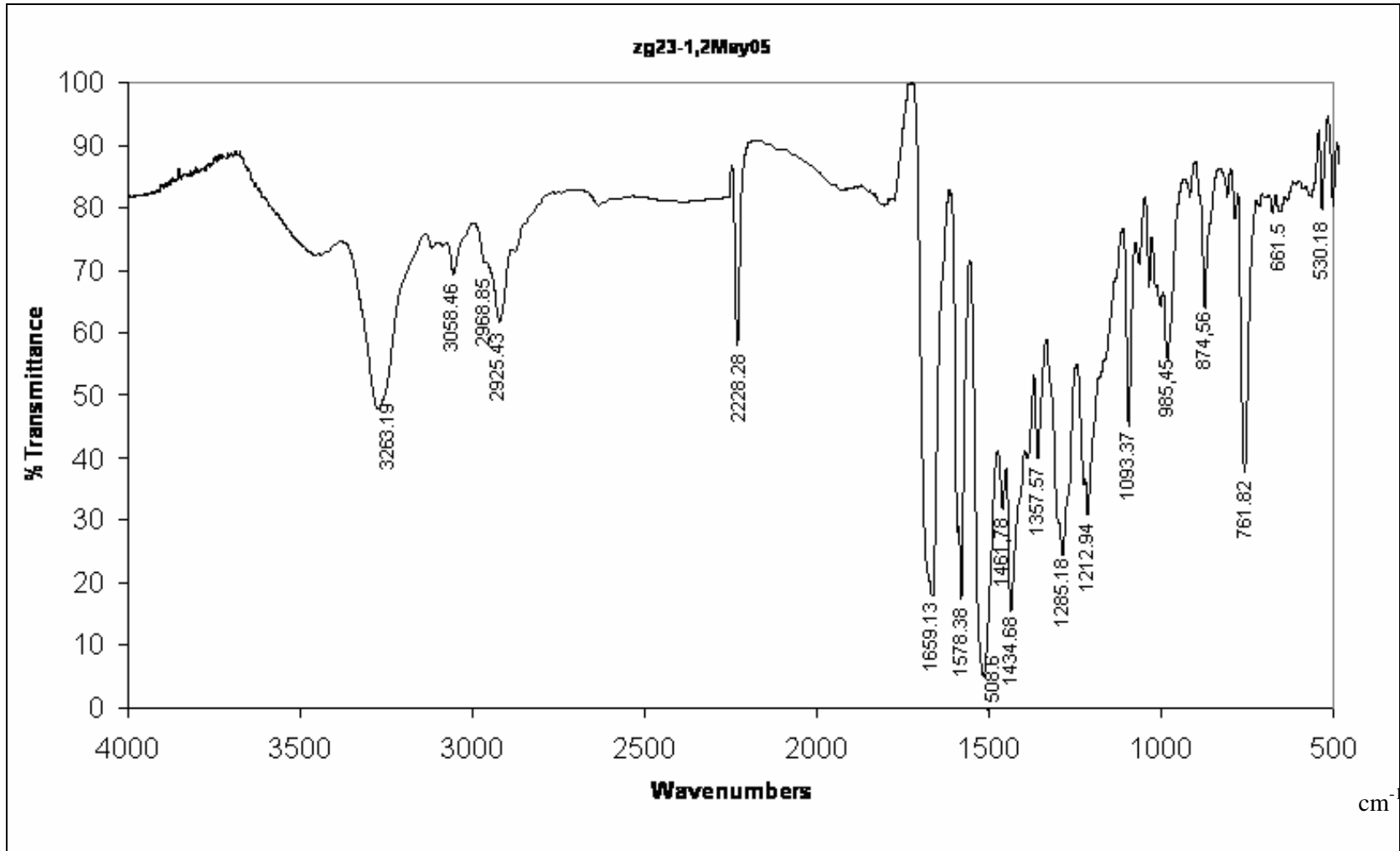




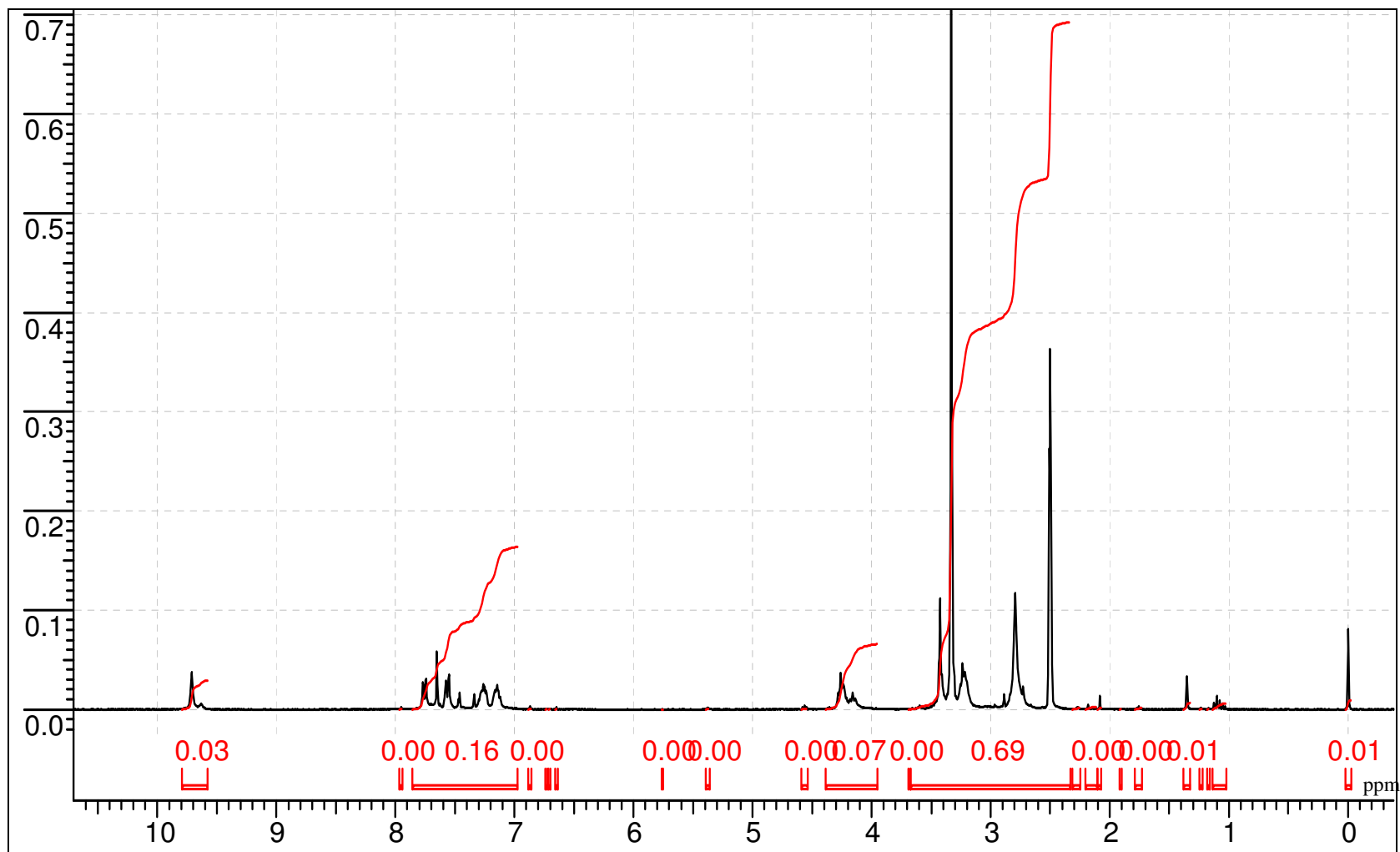
Ek Şekil 32. (7) Bileşiminin UV-Vis spektrumu

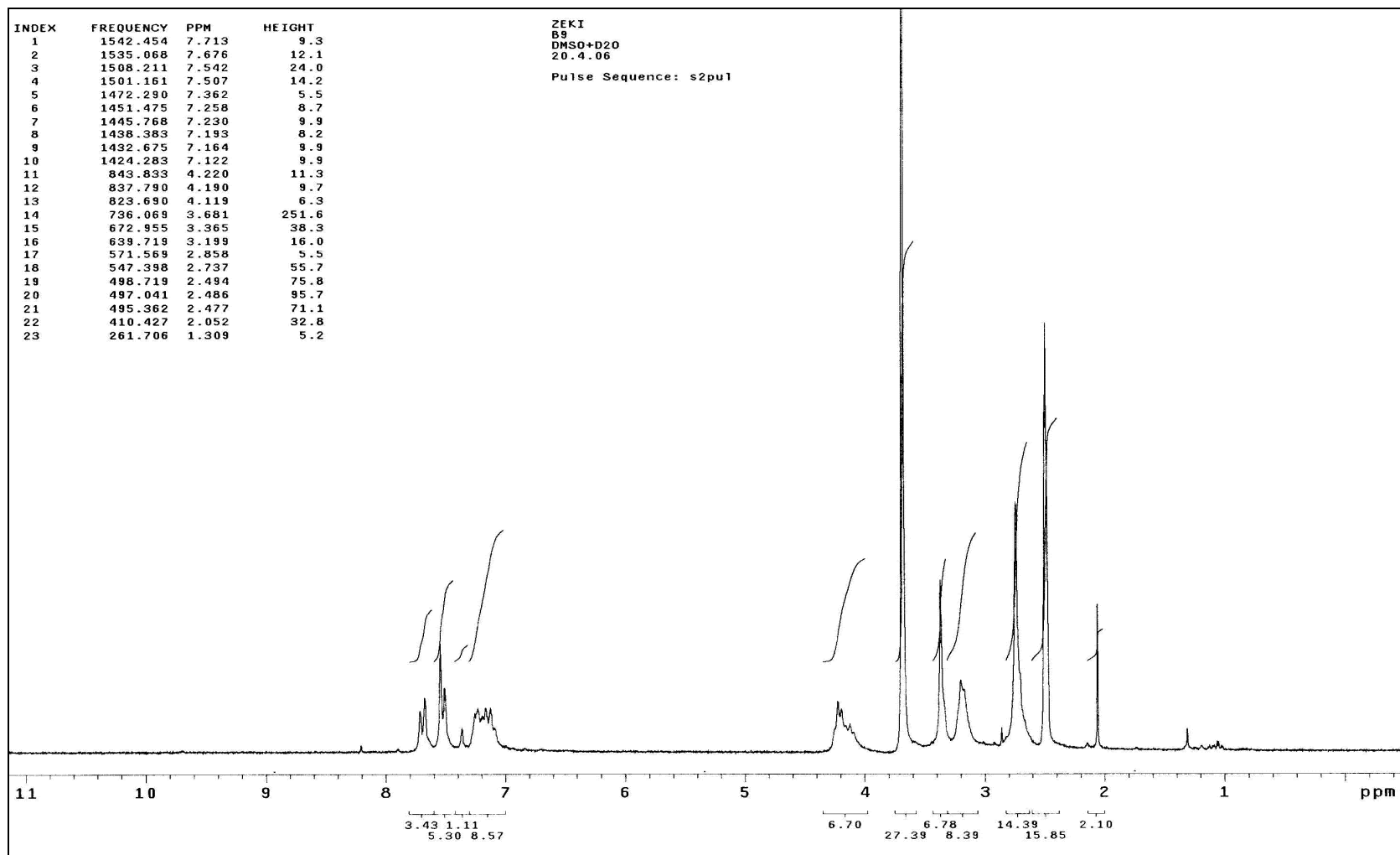


Ek Şekil 33. (5) (—), (6) (---) ve (7) (····) bileşiminin kloroformdaki UV-Vis spektrumu

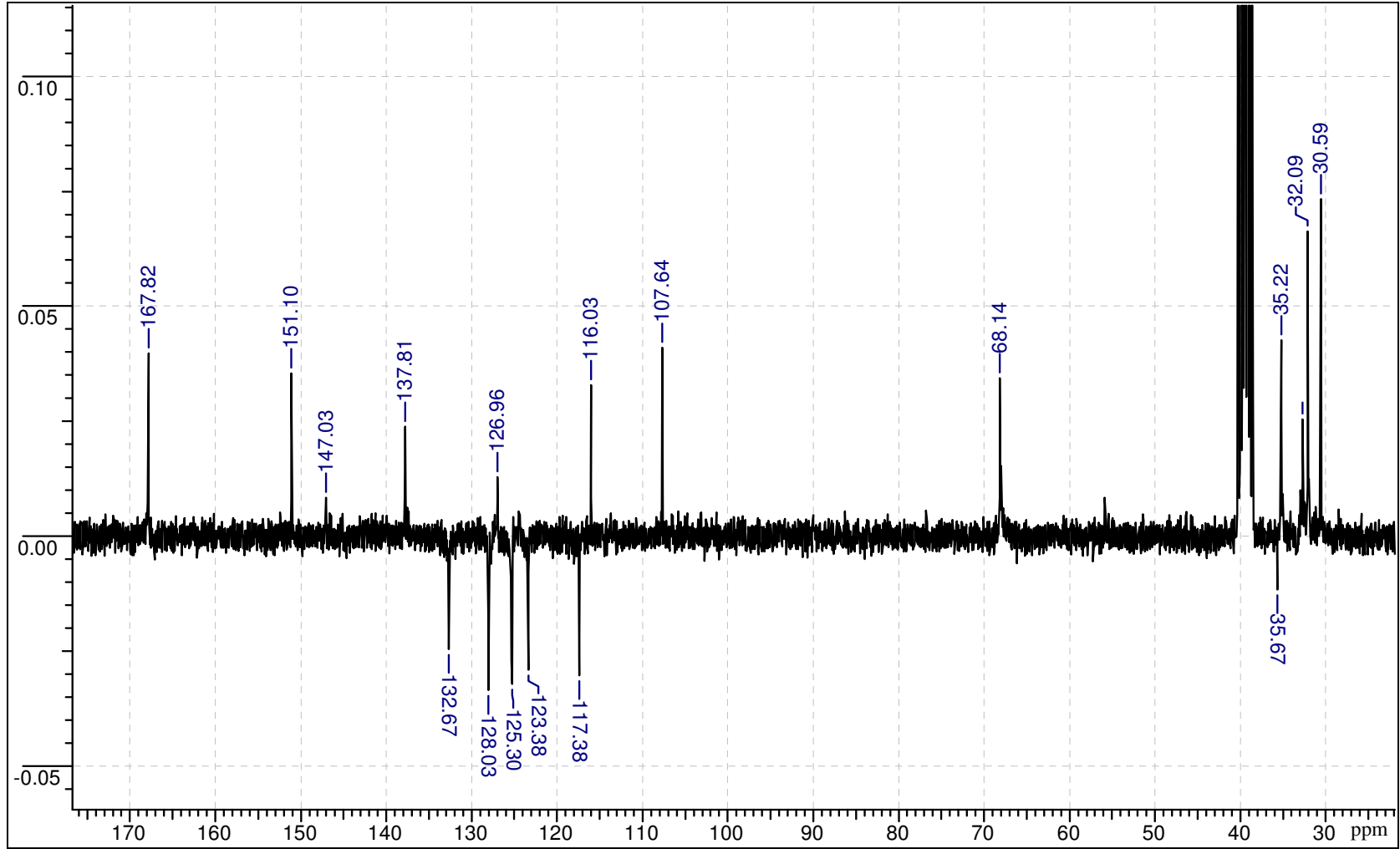


Ek Şekil 34. (8) Bileşiğinin IR spektrumu

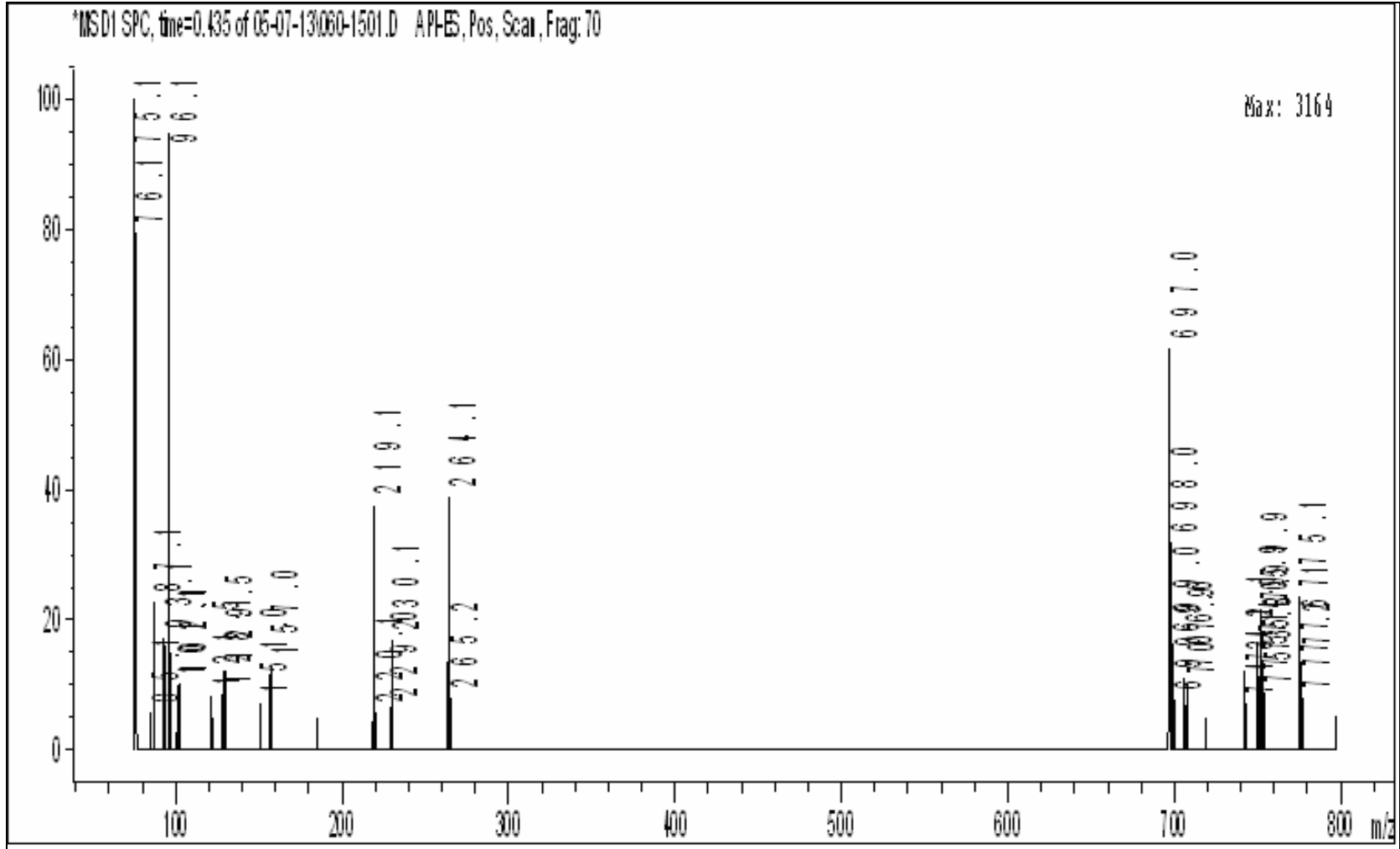
Ek Şekil 35. (8) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



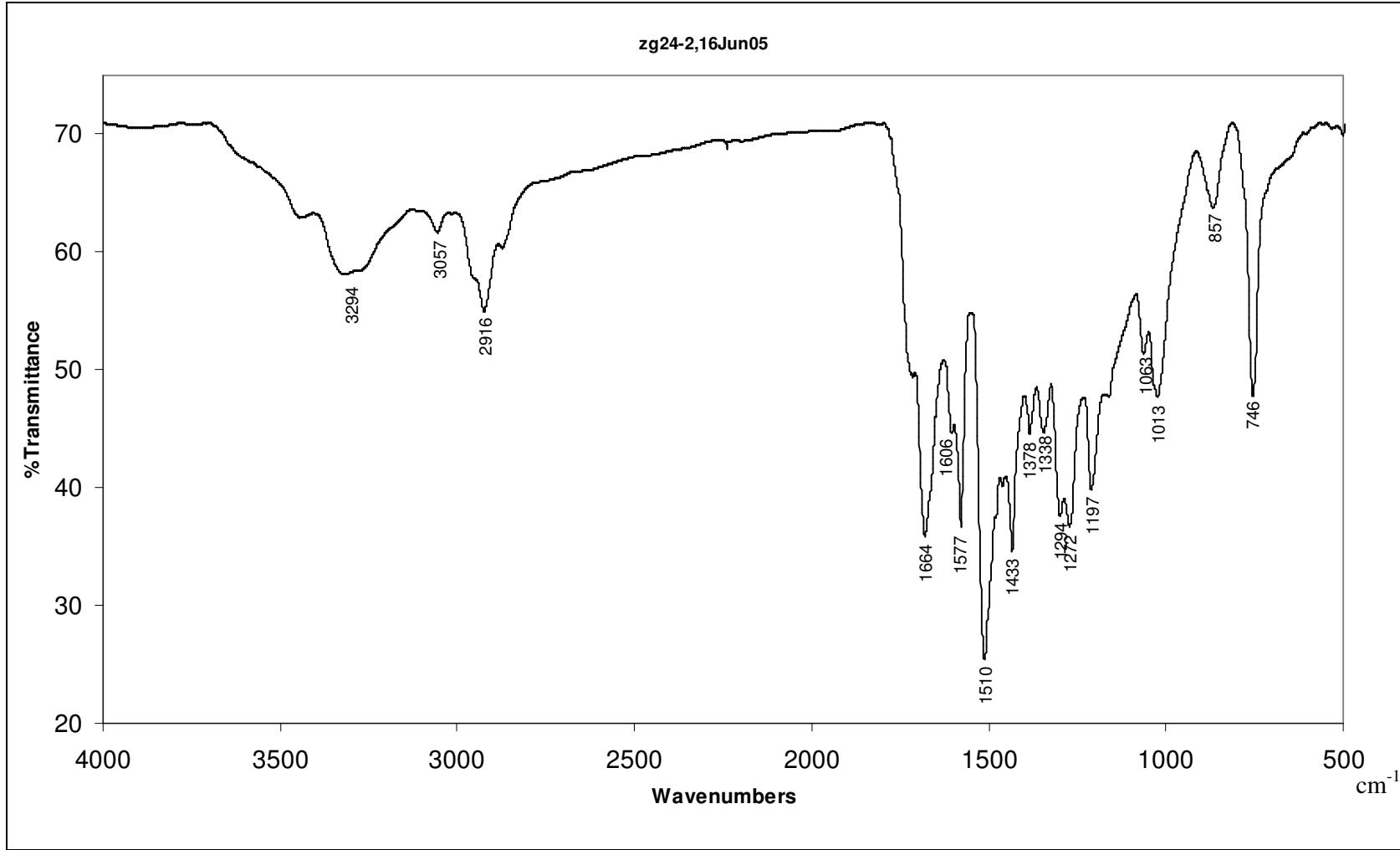
Ek Şekil 36. (8) Bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu



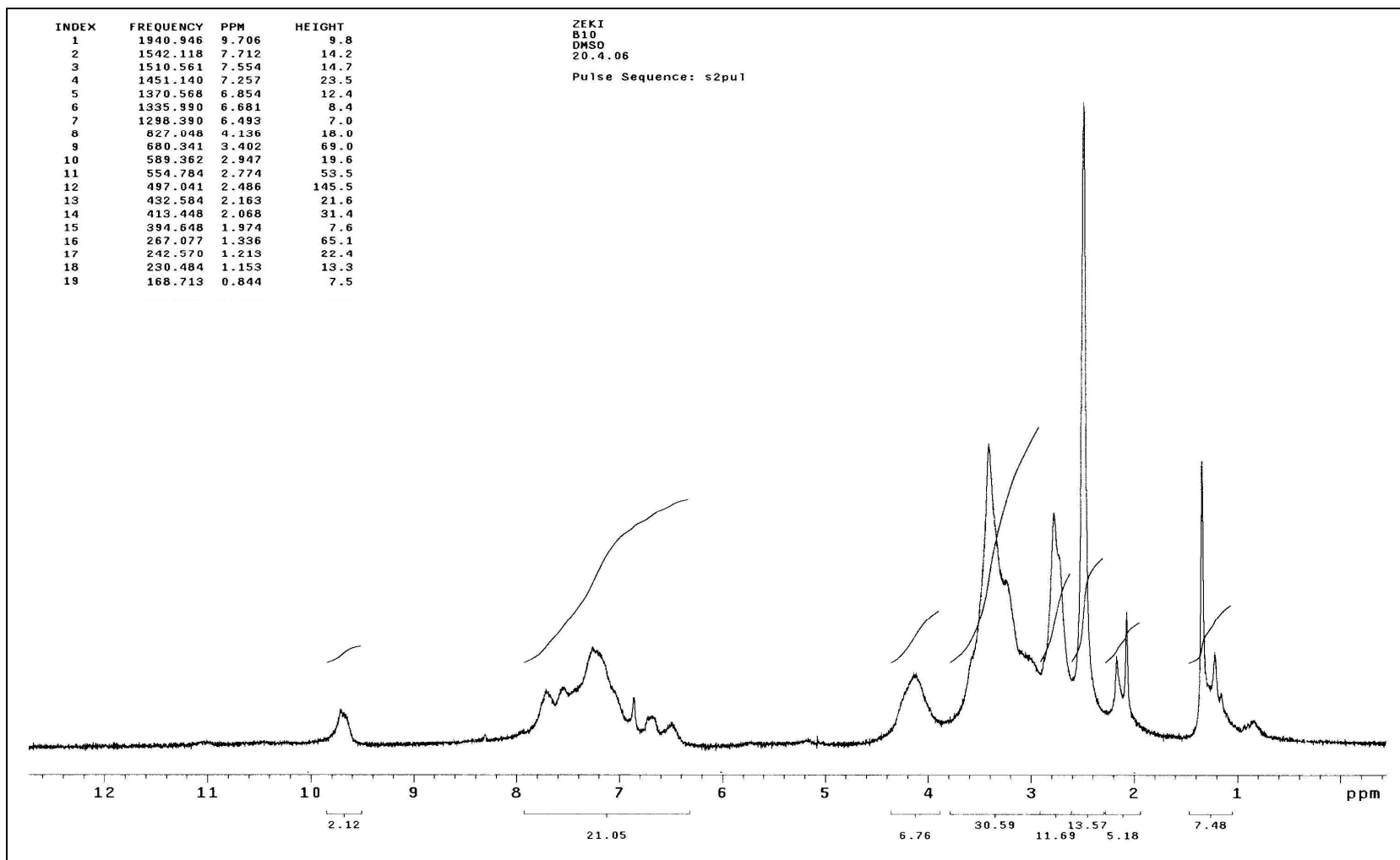
Ek Şekil 37. (8) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu



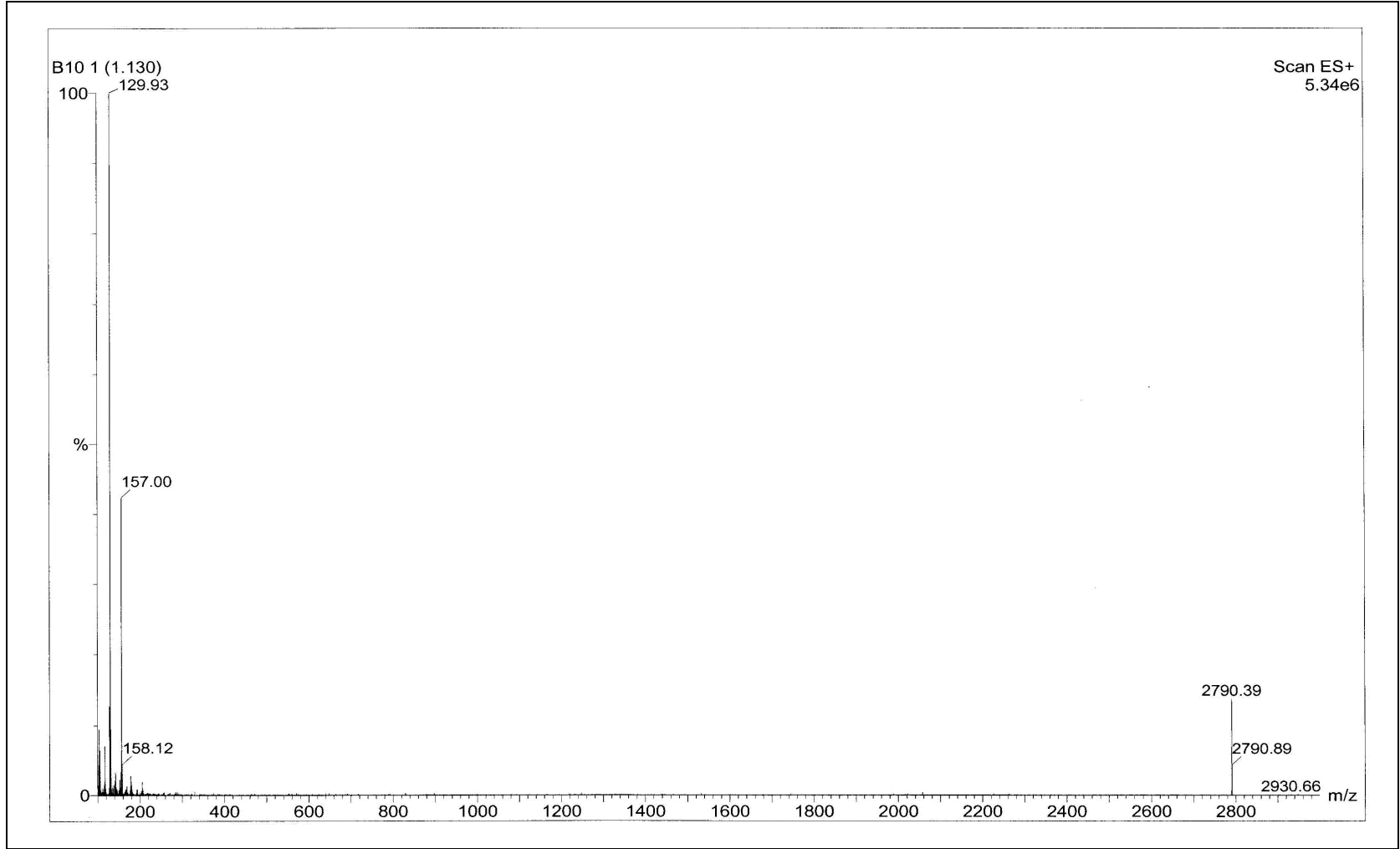
Ek Şekil 38. (8) Bileşğinin kütle spektrumu



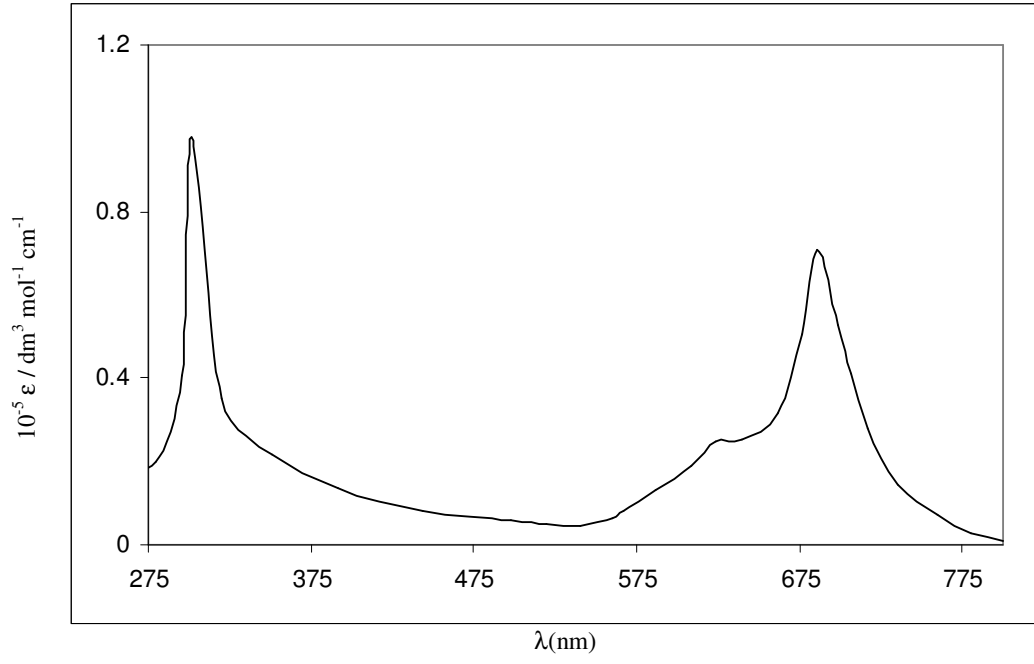
Ek Şekil 39. (9) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 40. (9) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

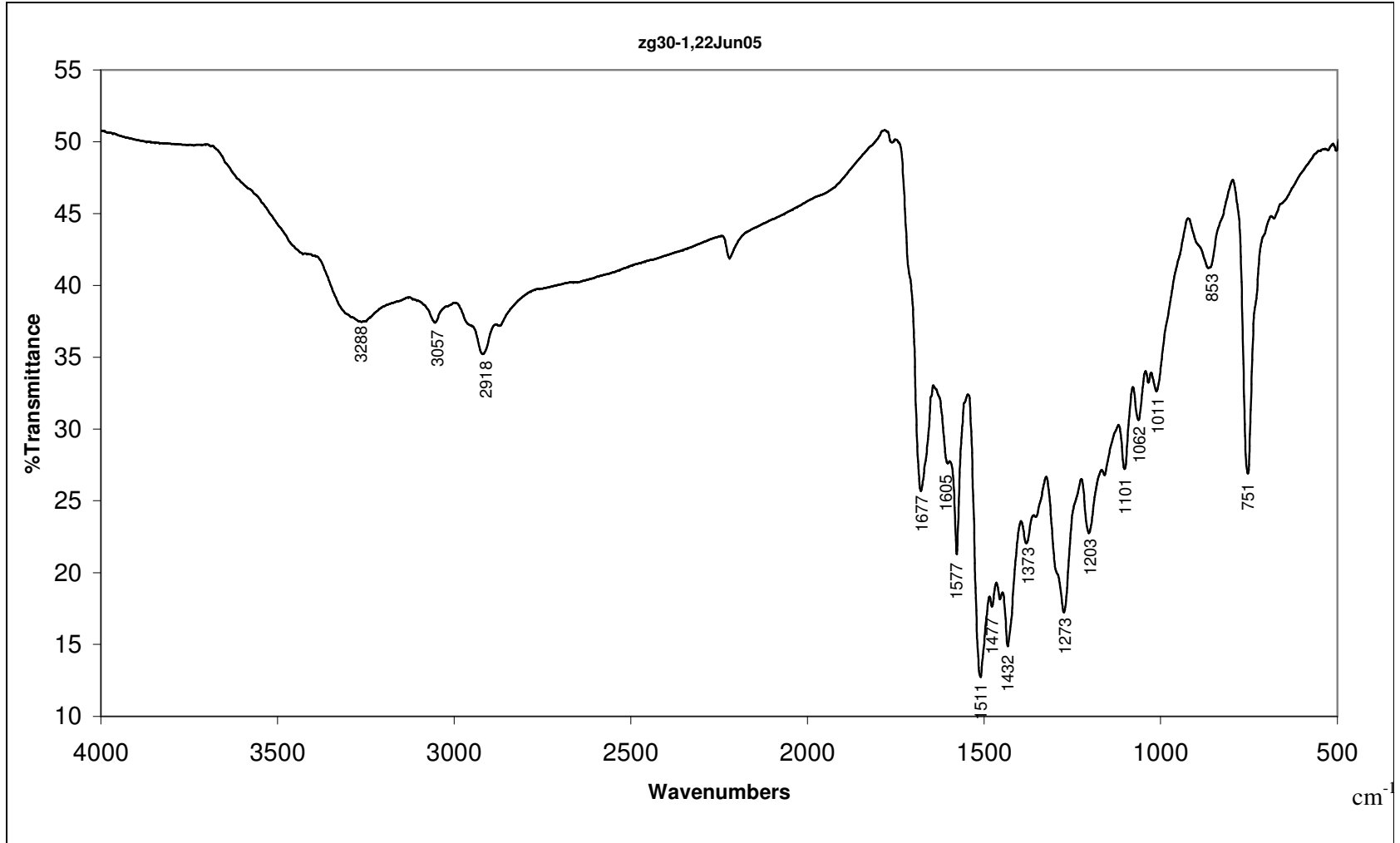




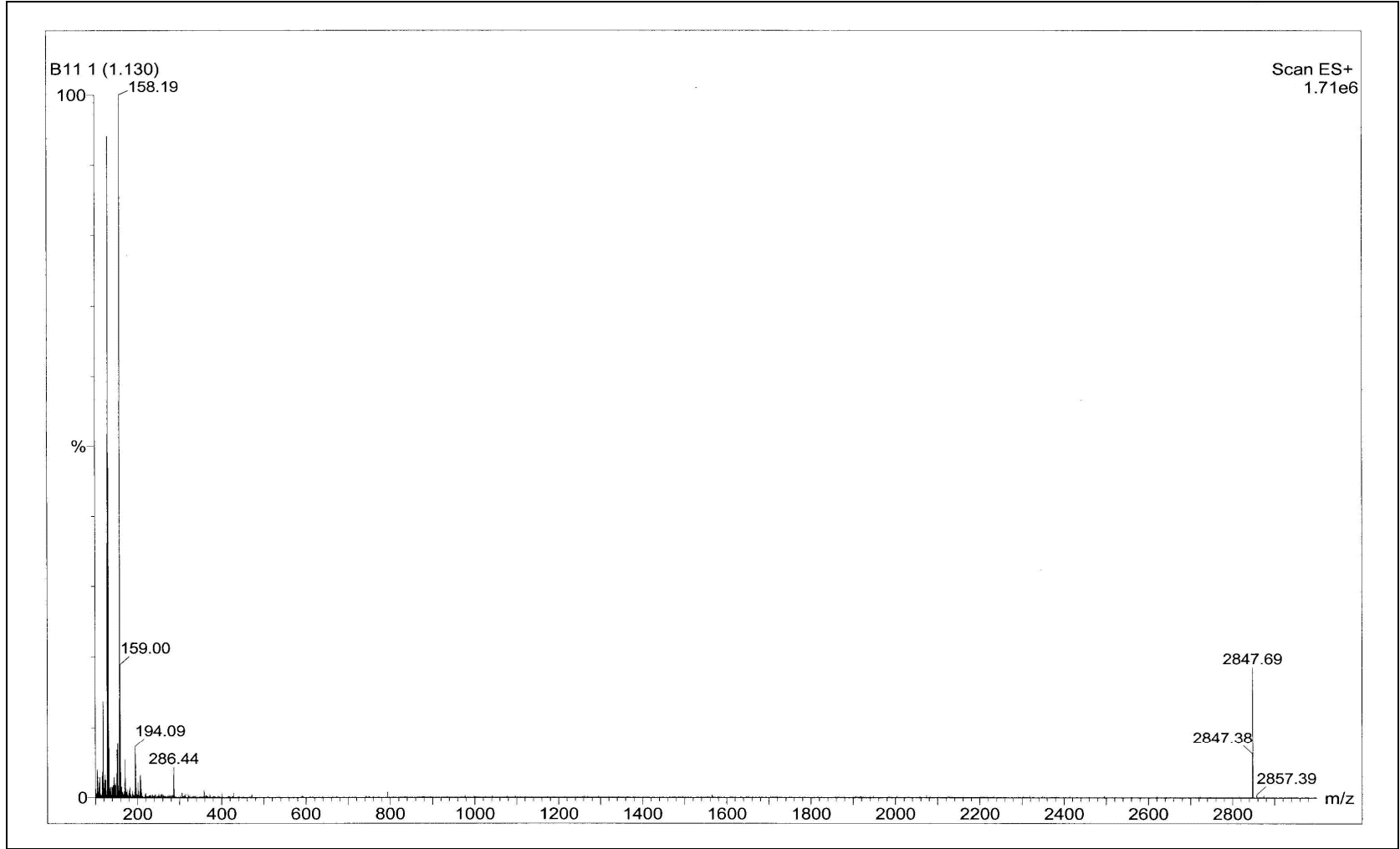
Ek Şekil 41. (9) Bileşğinin kütle spektrumu



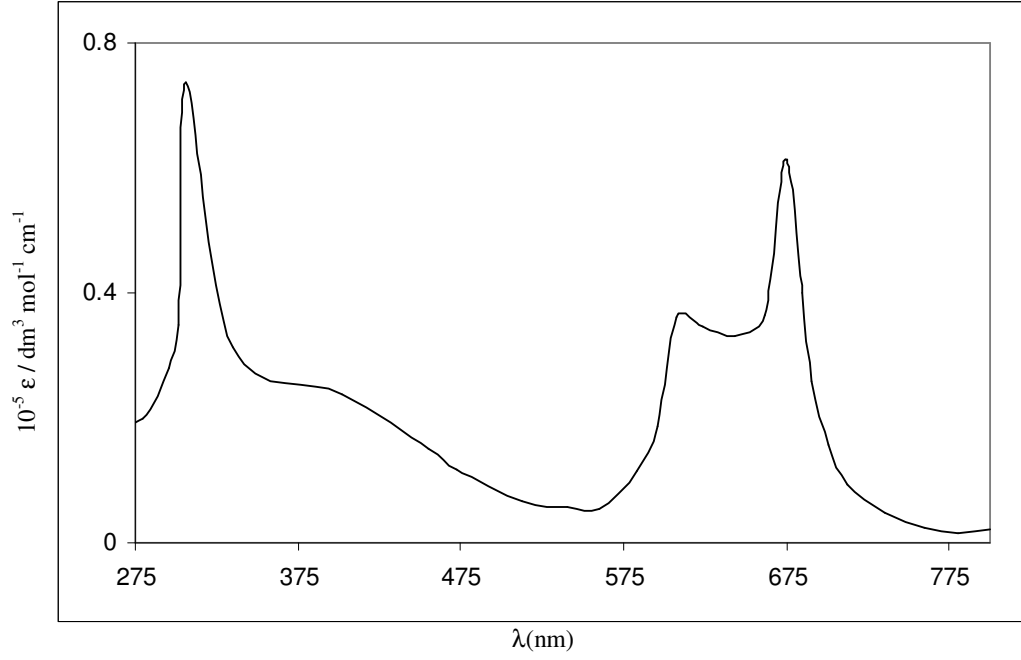
Ek Şekil 42. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



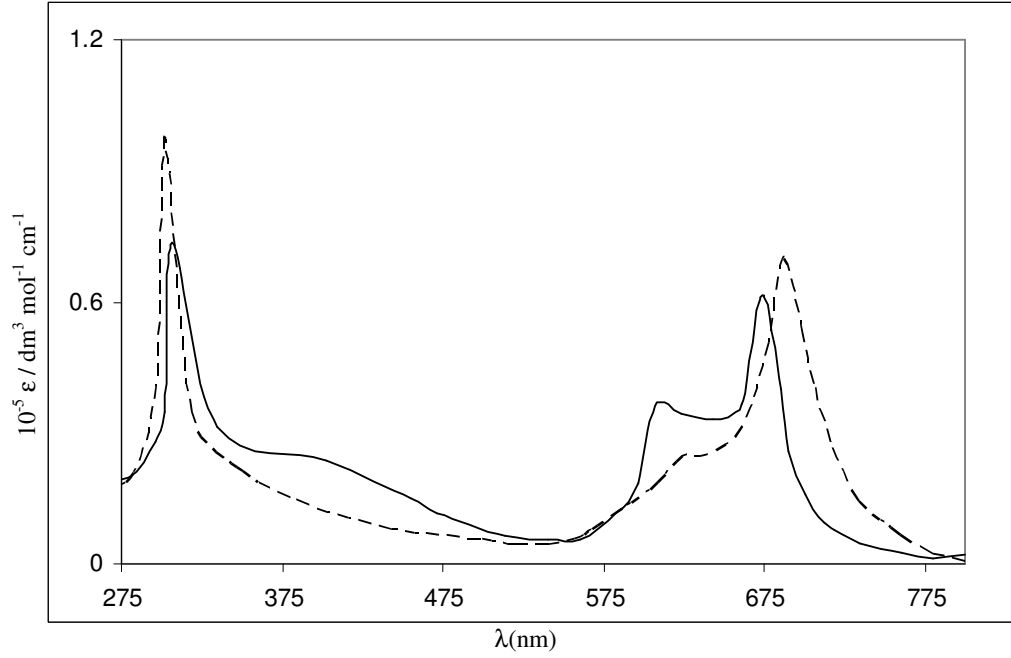
Ek Şekil 43. (10) Bileşğinin IR spektrumu



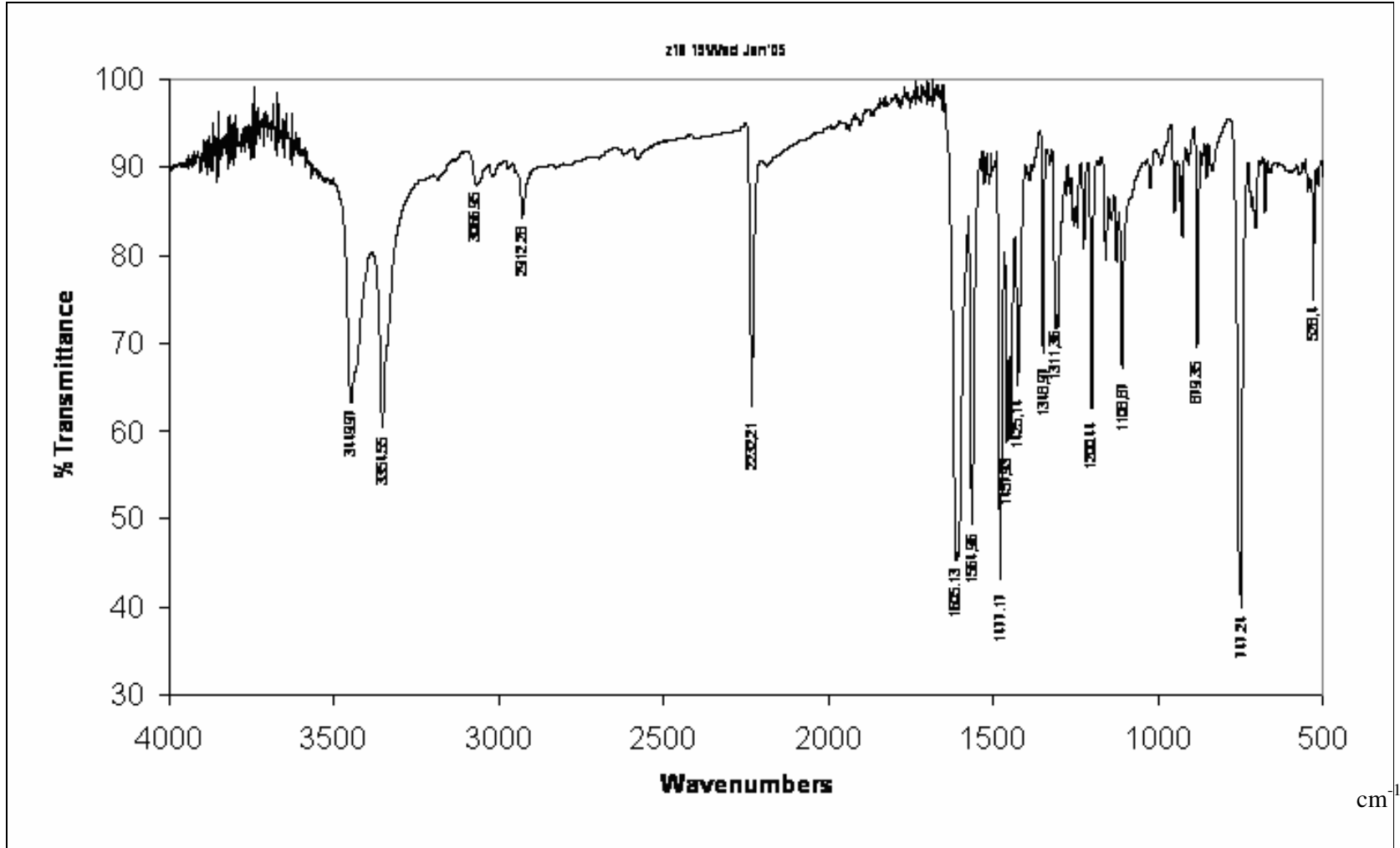
Ek Şekil 44. (10) Bileşğinin kütle spektrumu



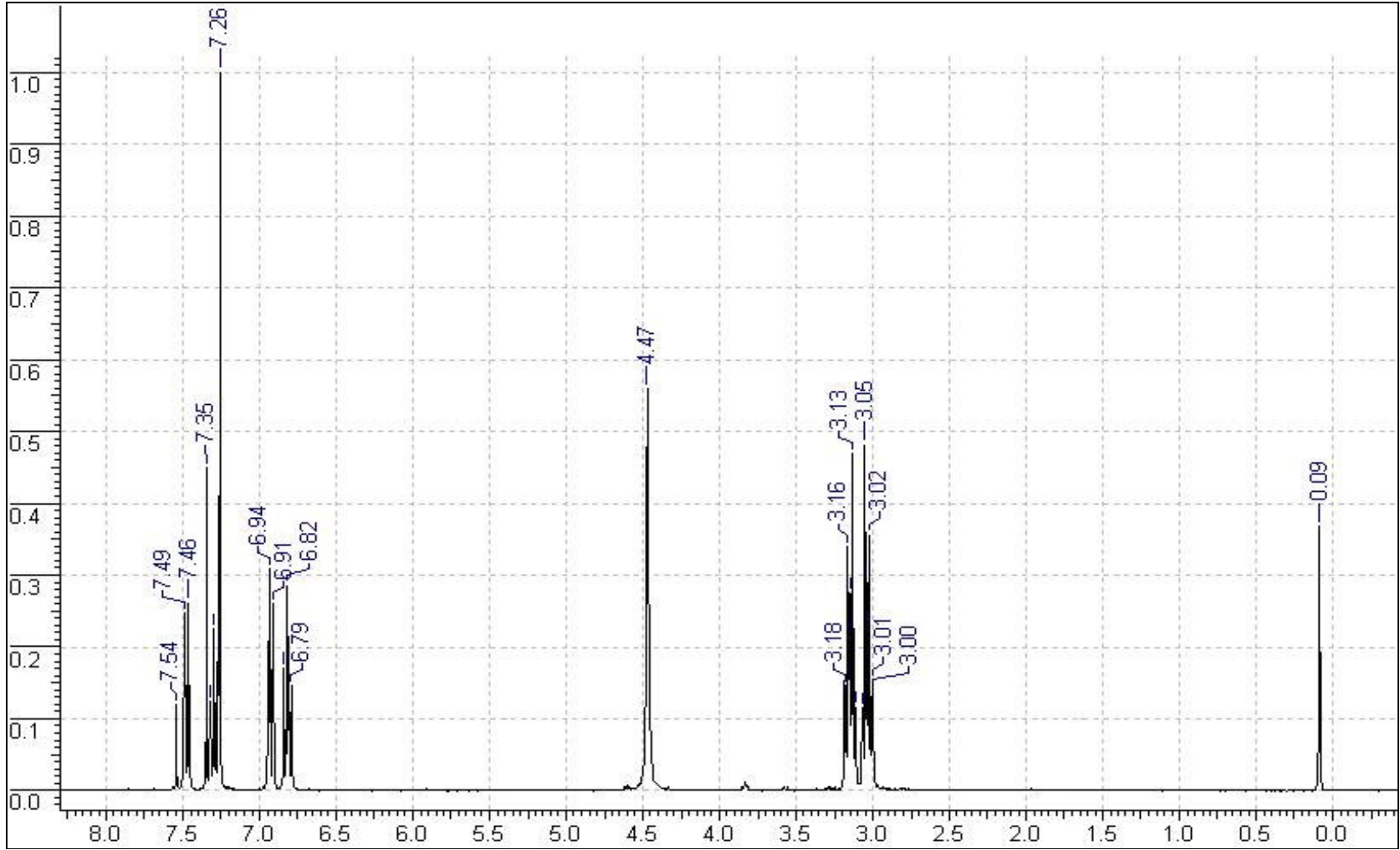
Ek Şekil 45. (10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



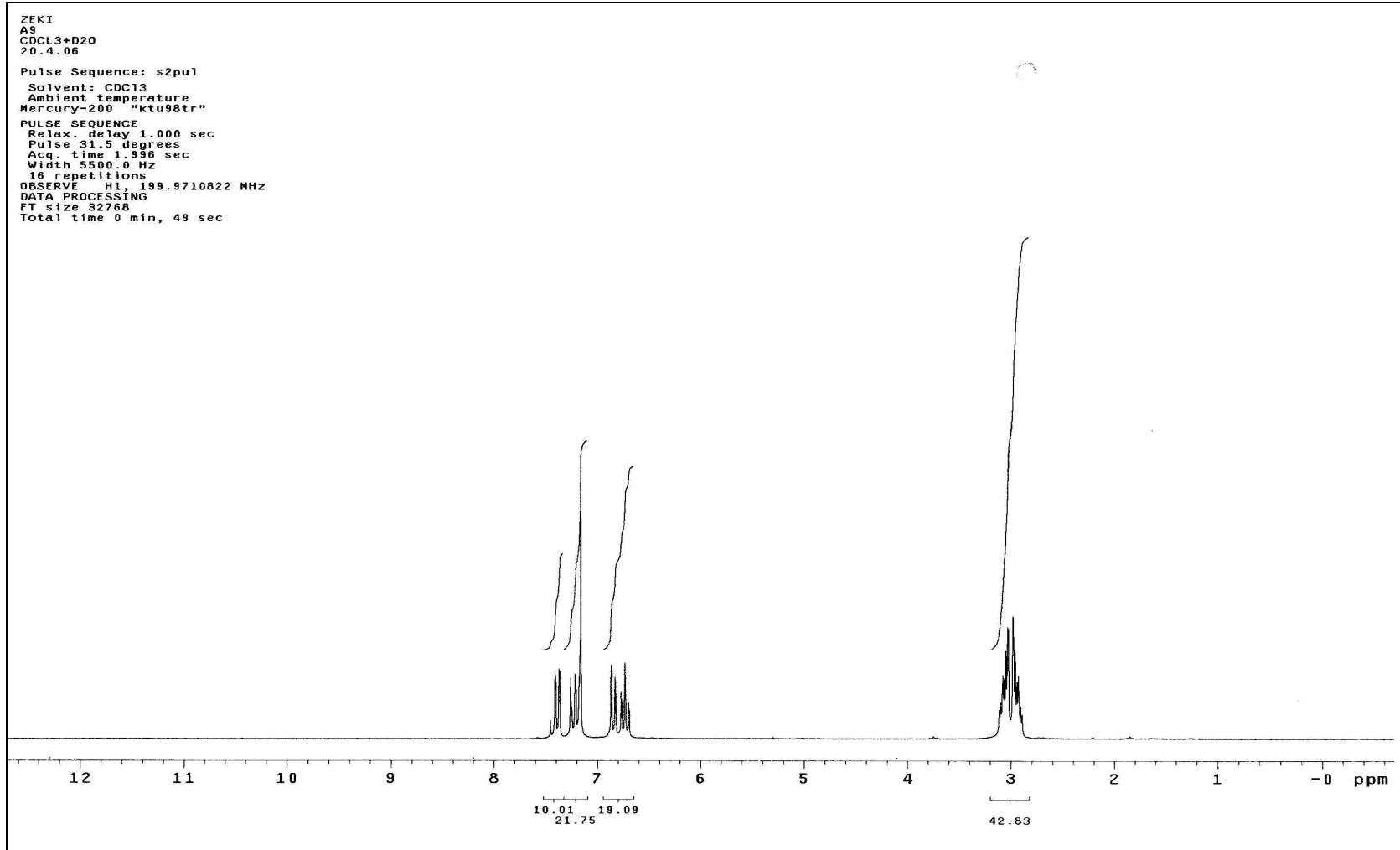
Ek Şekil 46. (9) (--) ve (10) (—) Bileşiğinin piridindeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 47. (11) Bileşğinin IR spektrumu

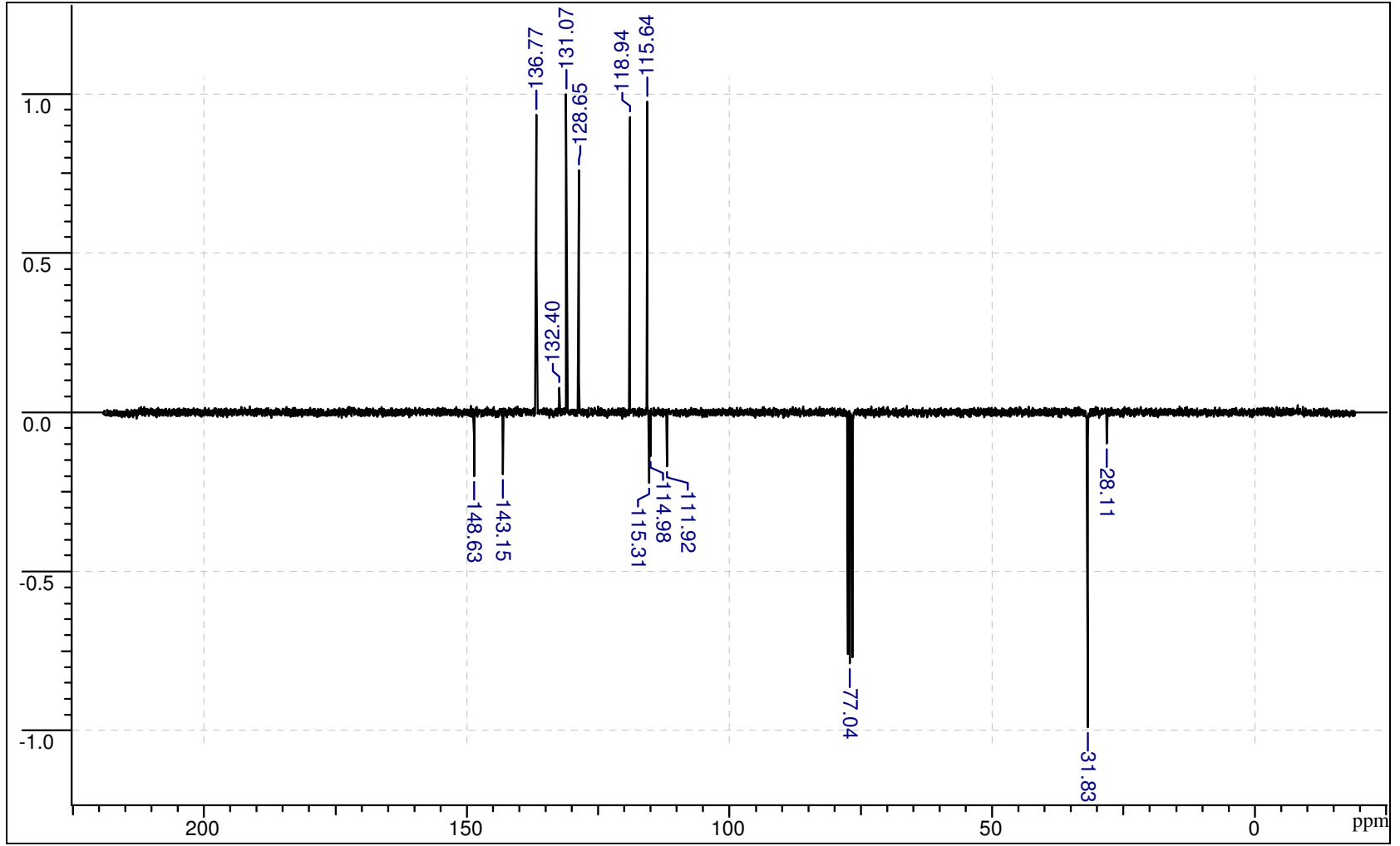


Ek Şekil 48. (11) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

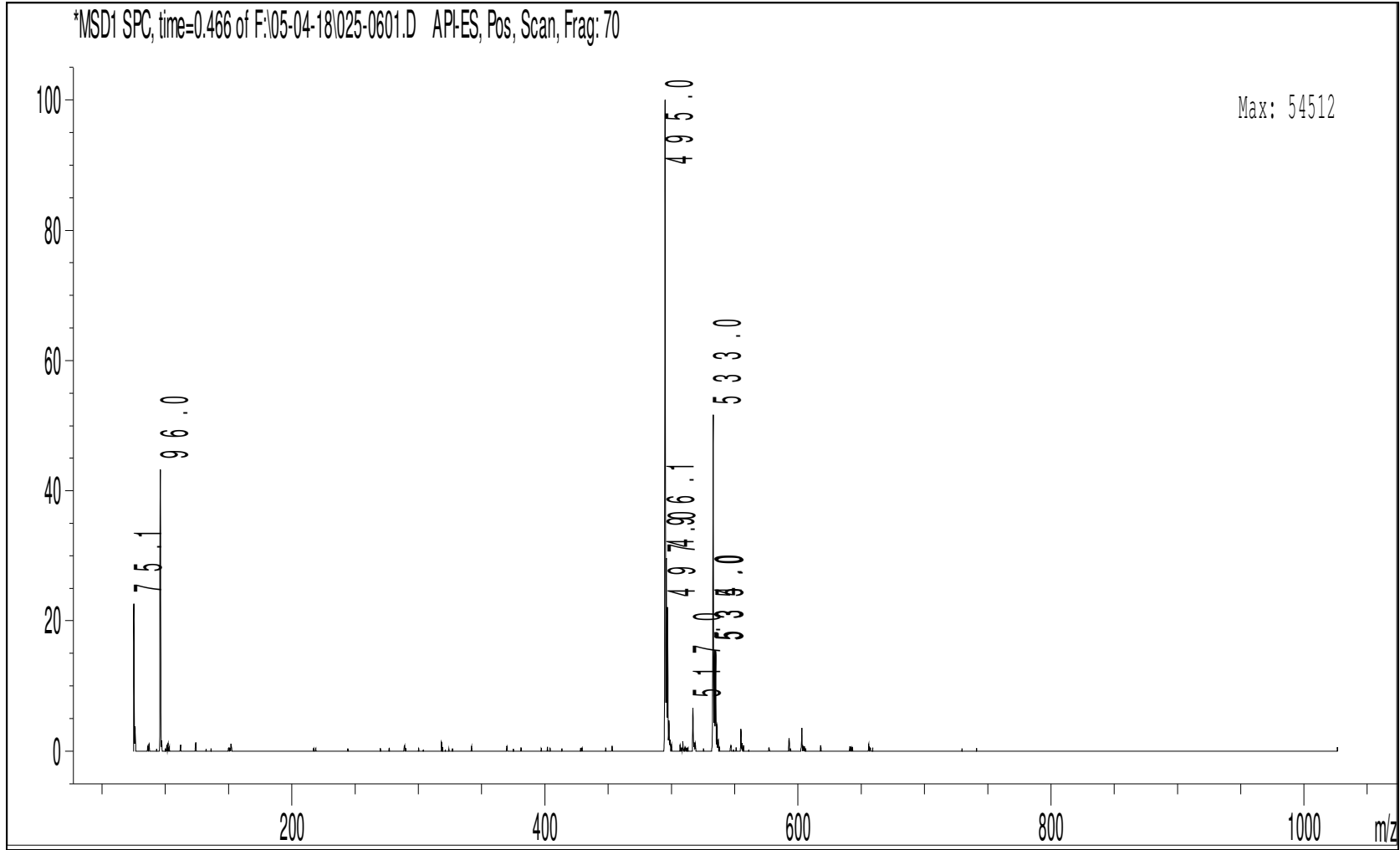


Ek Şekil 49. (11) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu

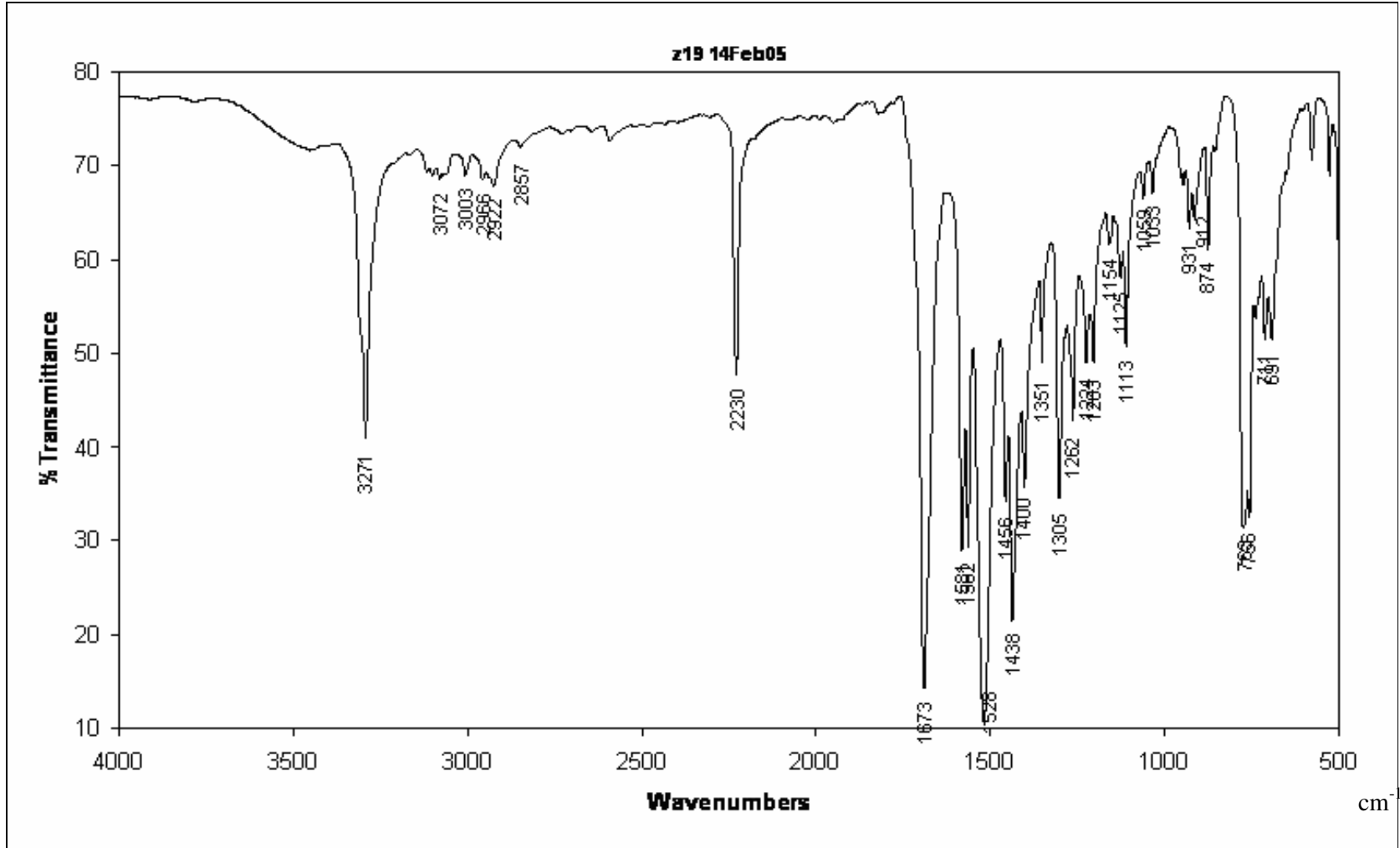




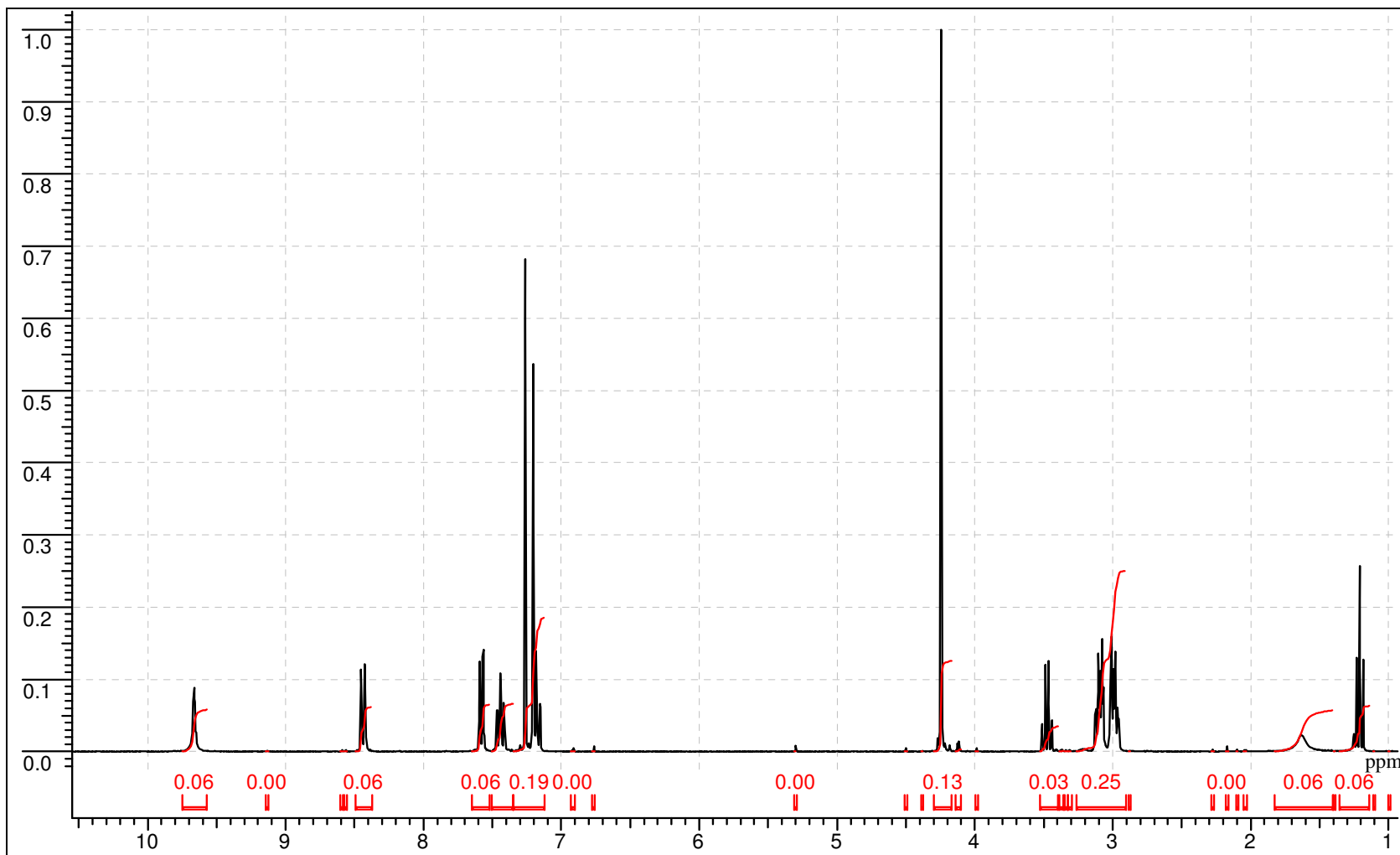
Ek Şekil 50. (11) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR (APT) spektrumu



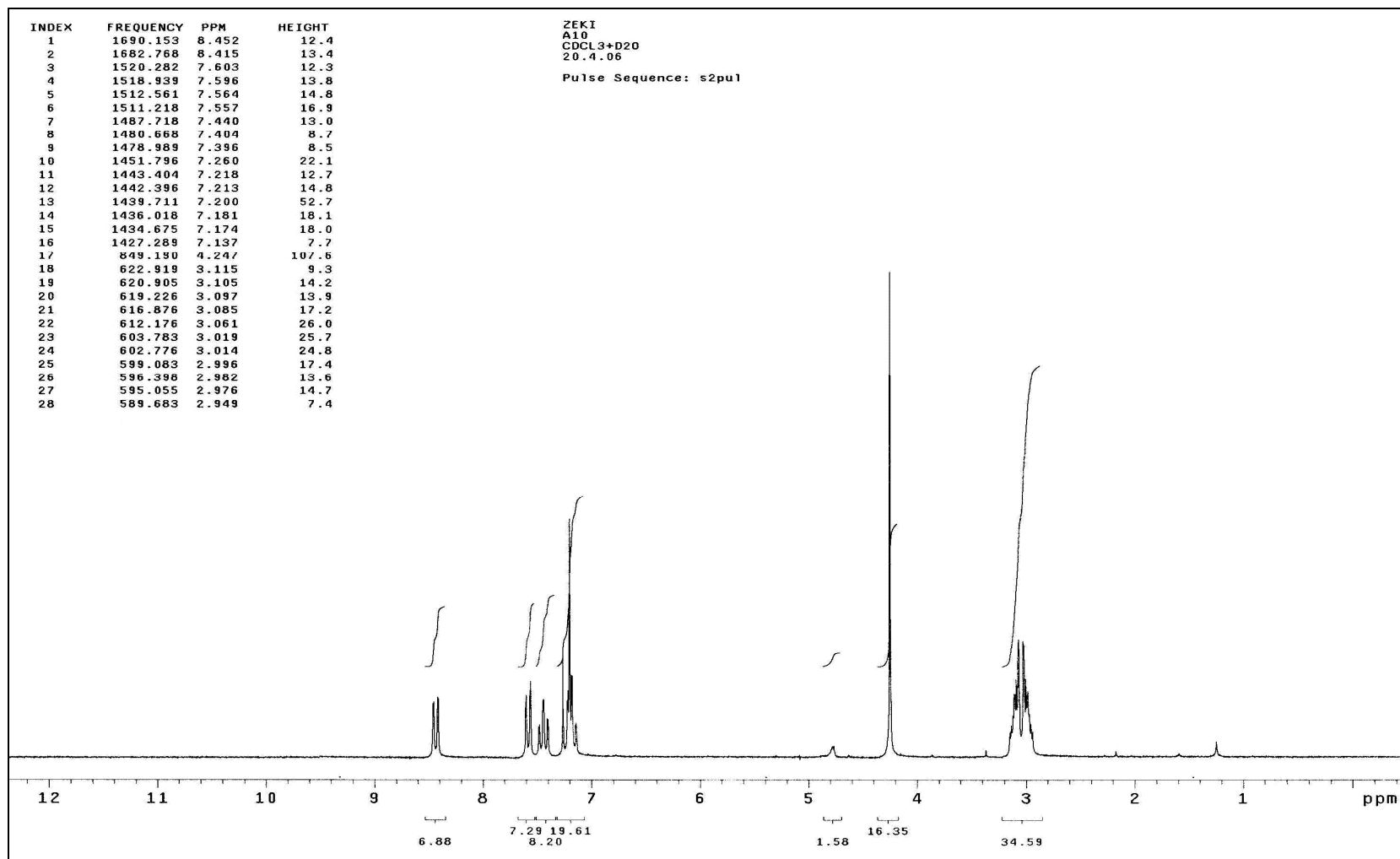
Ek Şekil 51. (11) Bileşinin kütle spektrumu



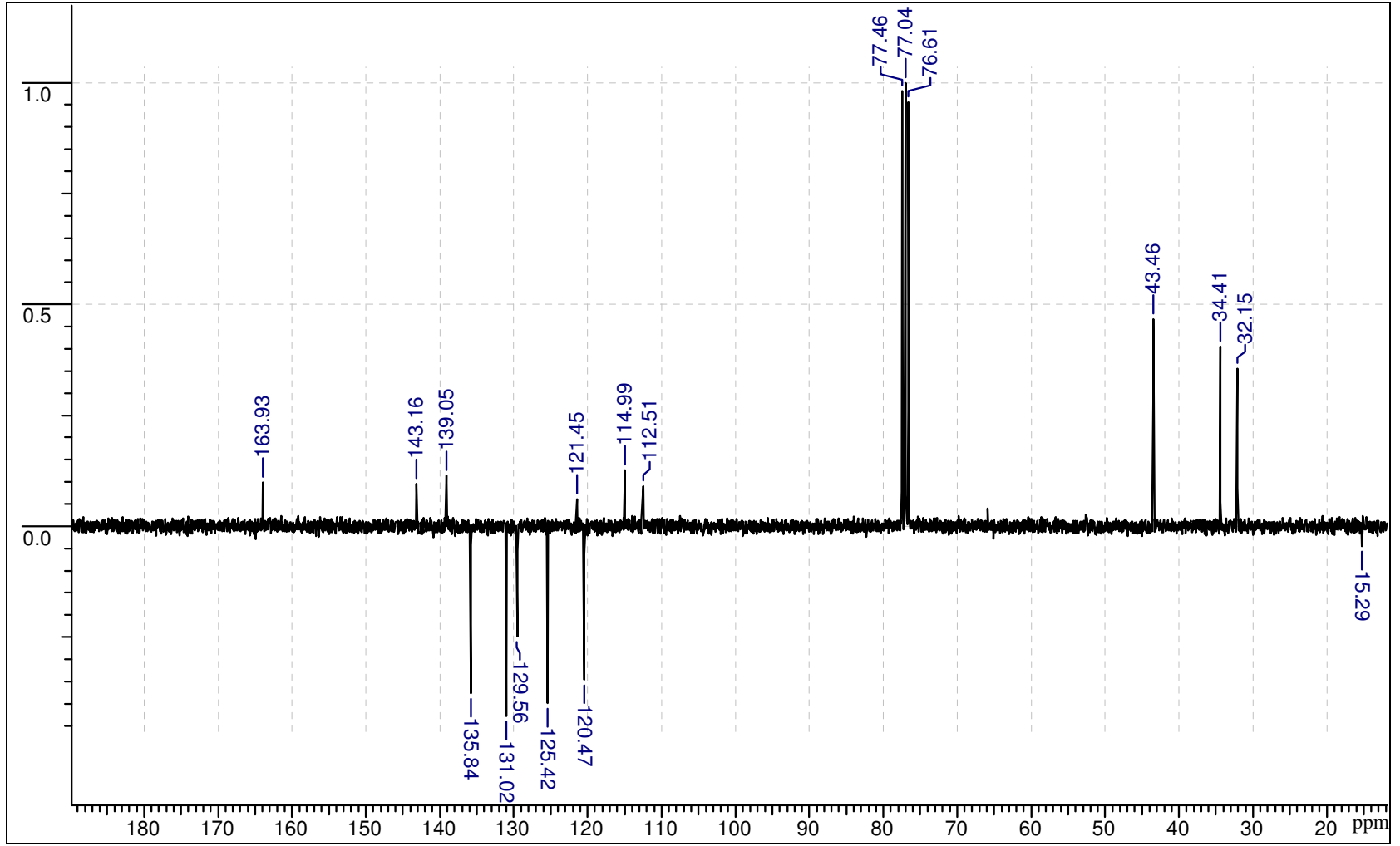
Ek Şekil 52. (12) Bileşiğinin IR spektrumu



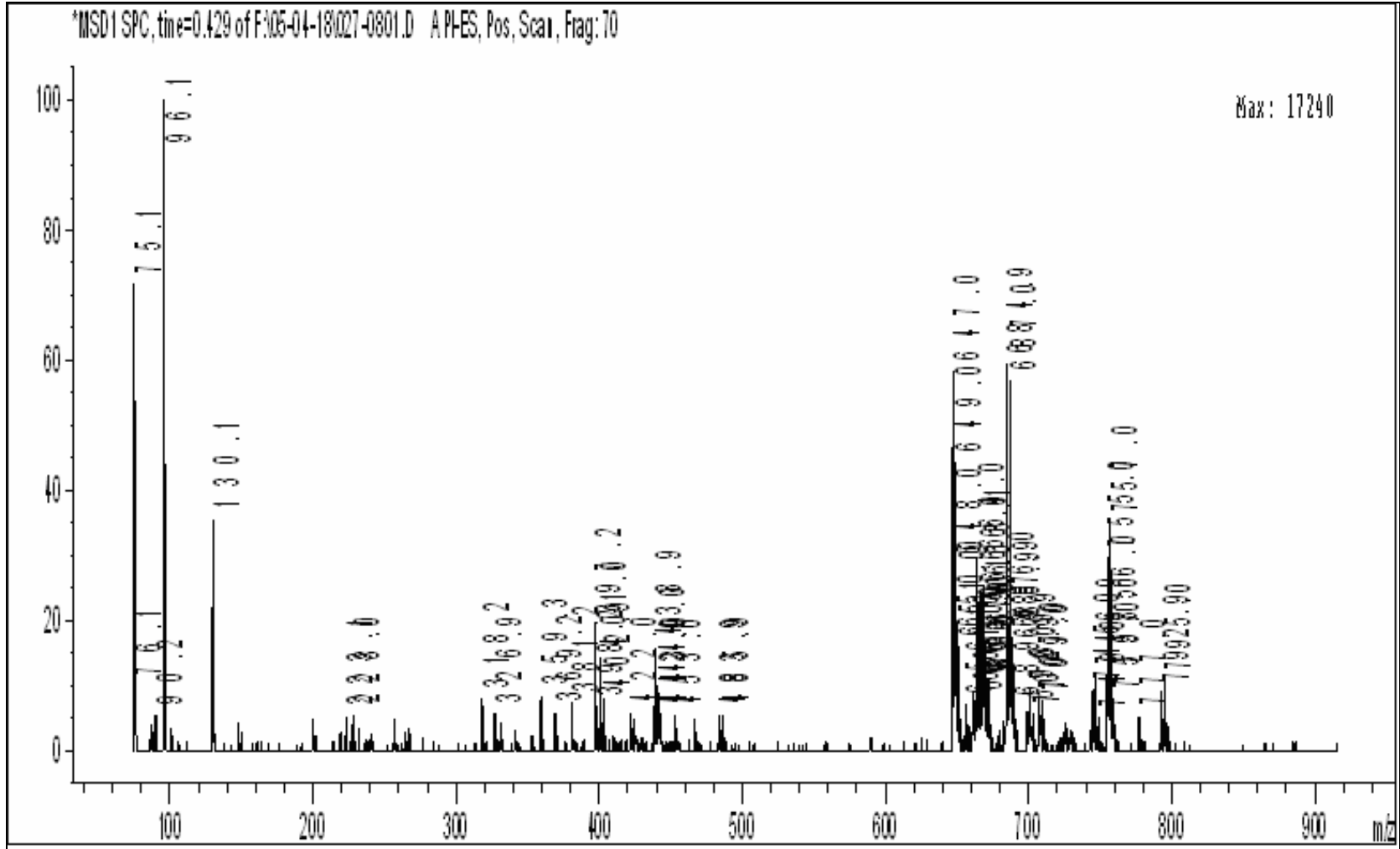
Ek Şekil 53. (12) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



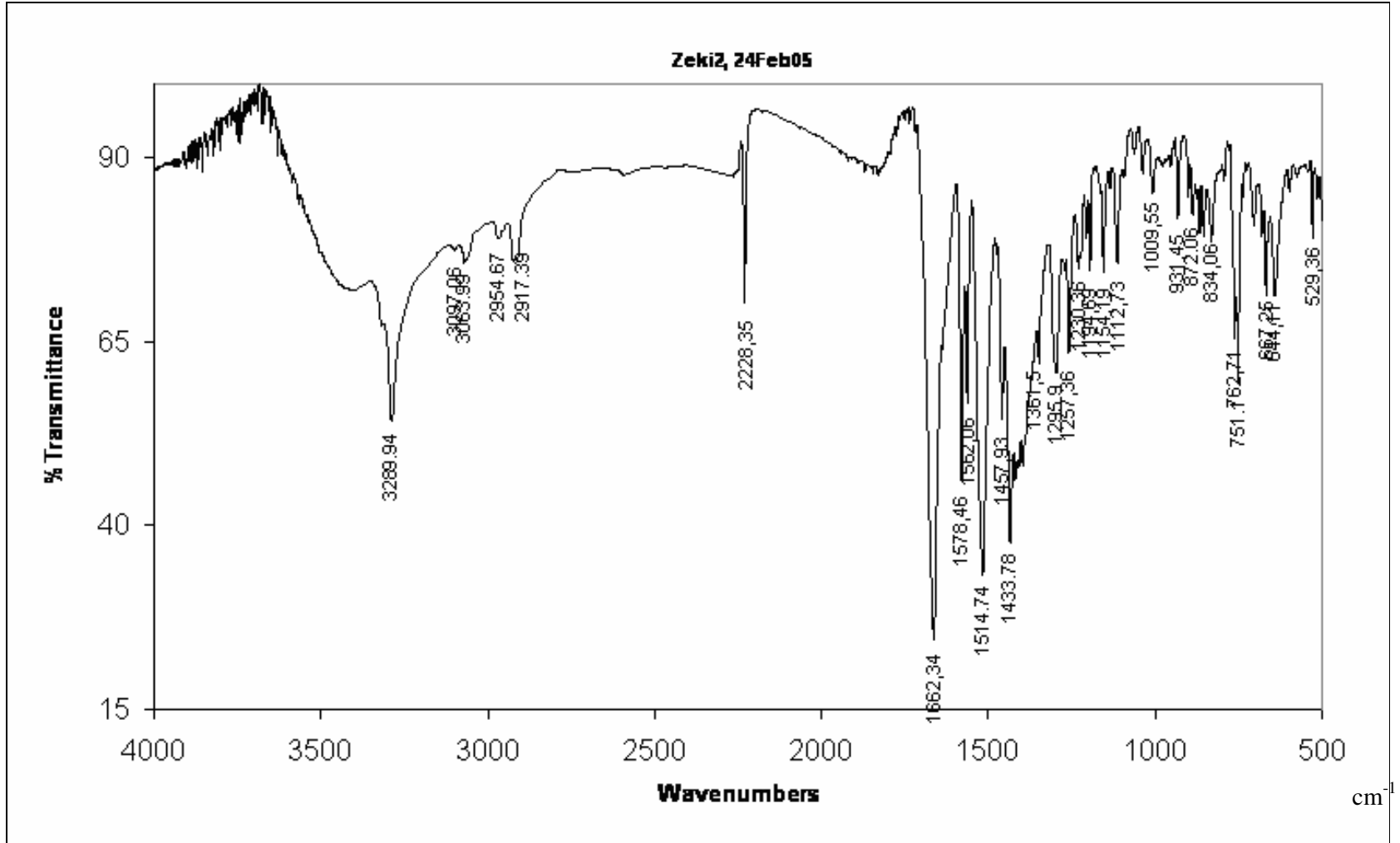
Ek Şekil 54. (12) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR D<sub>2</sub>O spektrumu



Ek Şekil 55. (12) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu

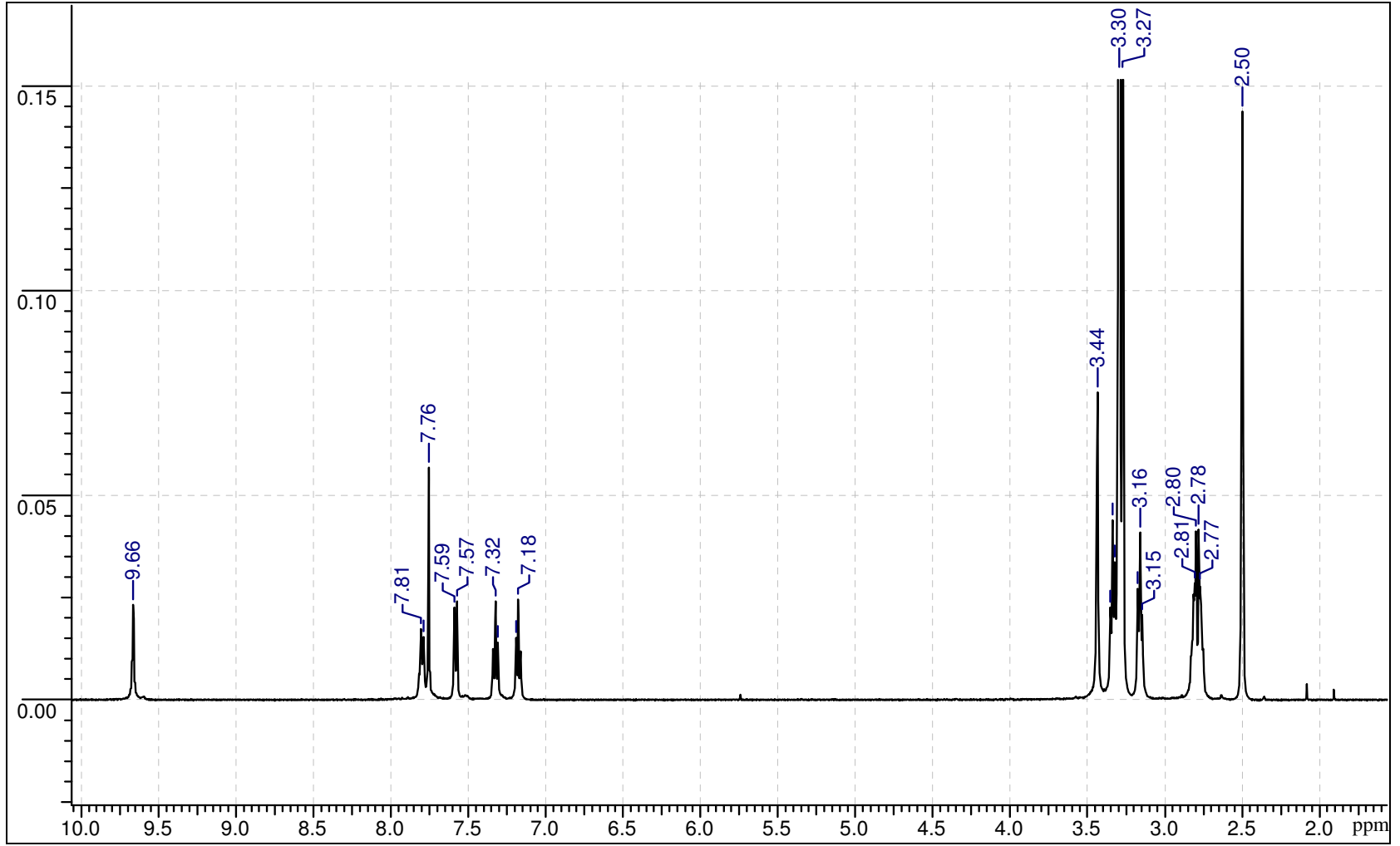


Ek Şekil 56. (12) Bileşinin kütle spektrumu

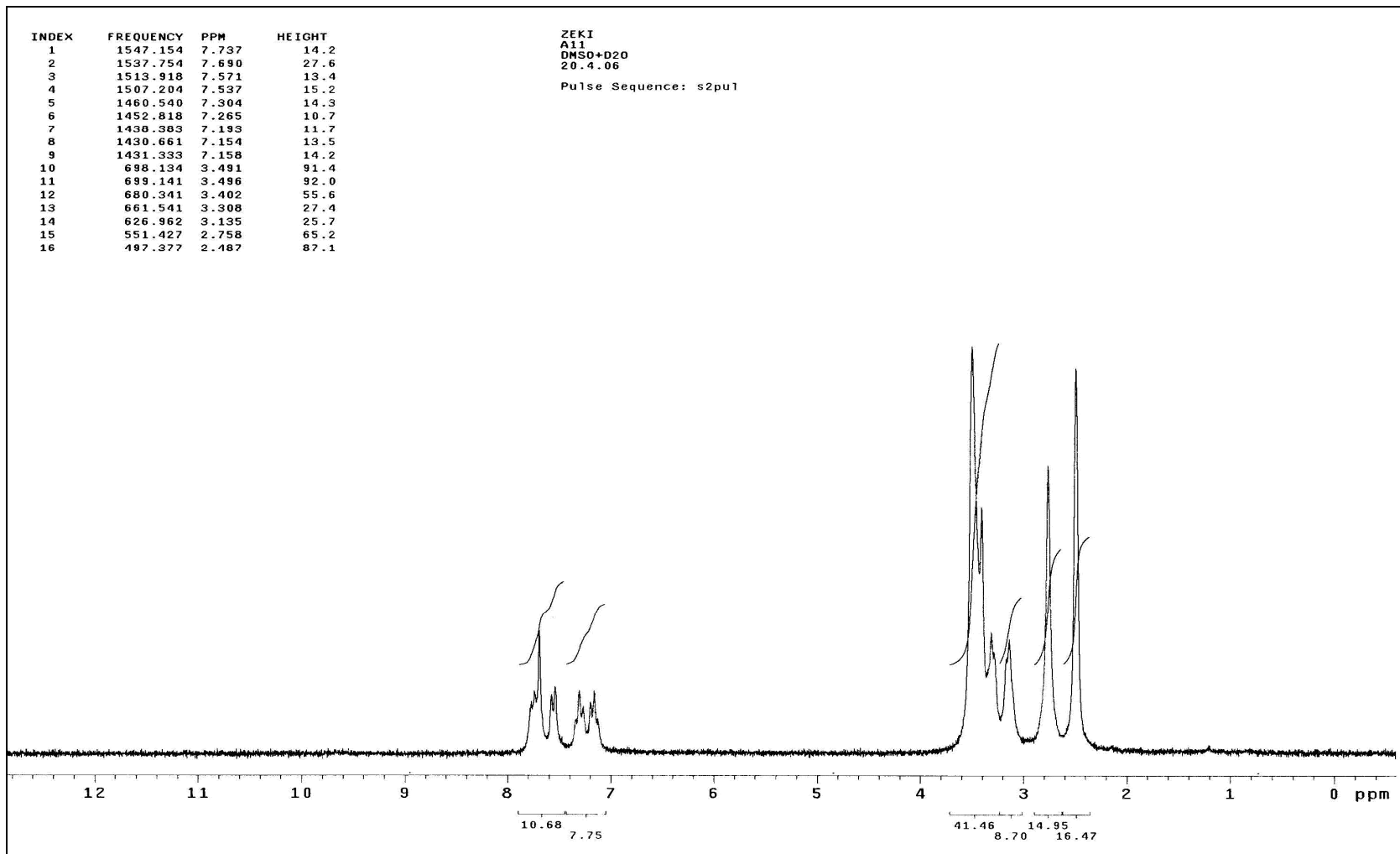


Ek Şekil 57. (13) Bileşğinin IR spektrumu

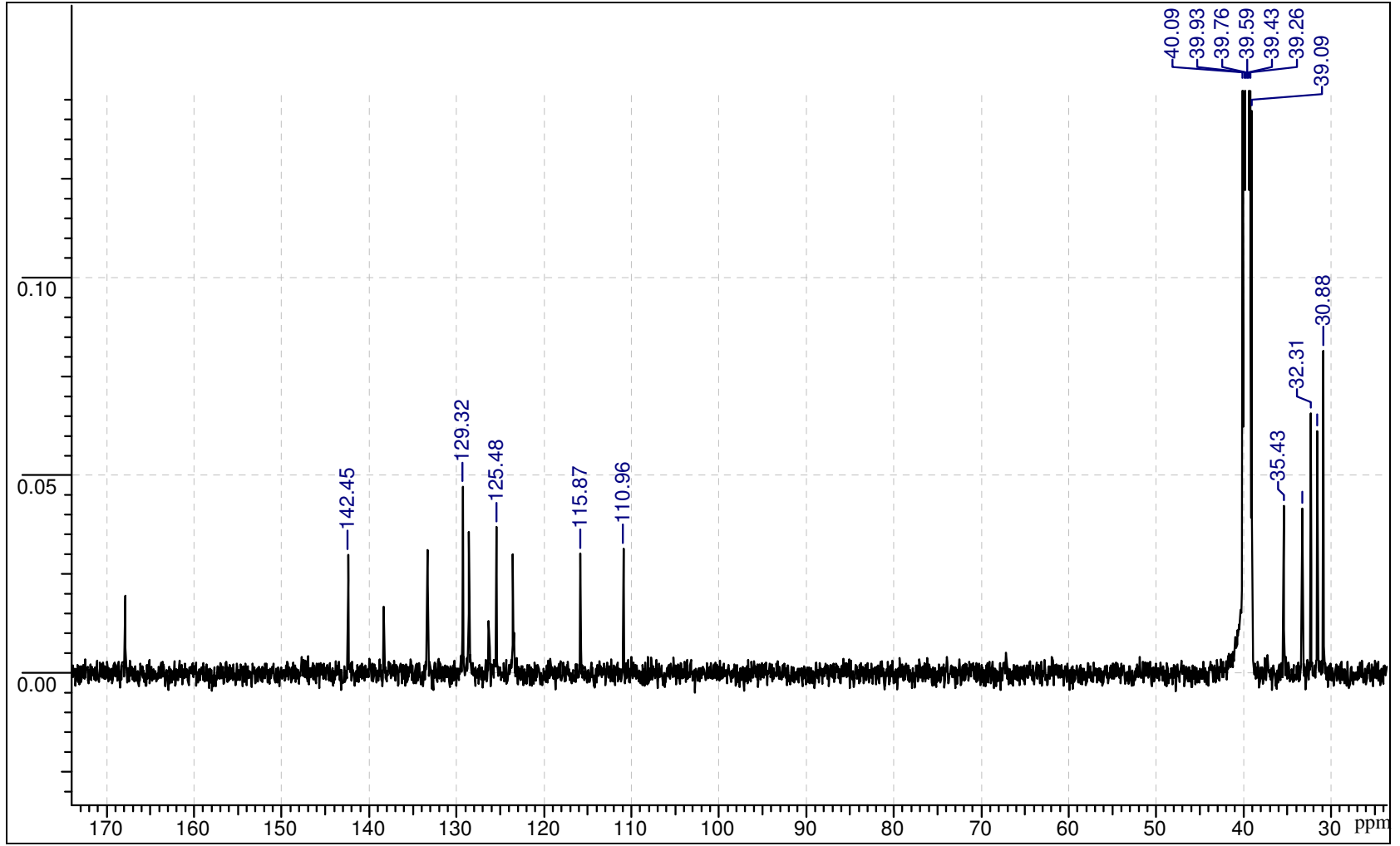




Ek Şekil 58. (13) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Ek Şekil 59. (13) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR  $\text{D}_2\text{O}$  spektrumu



Ek Şekil 60. (13) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

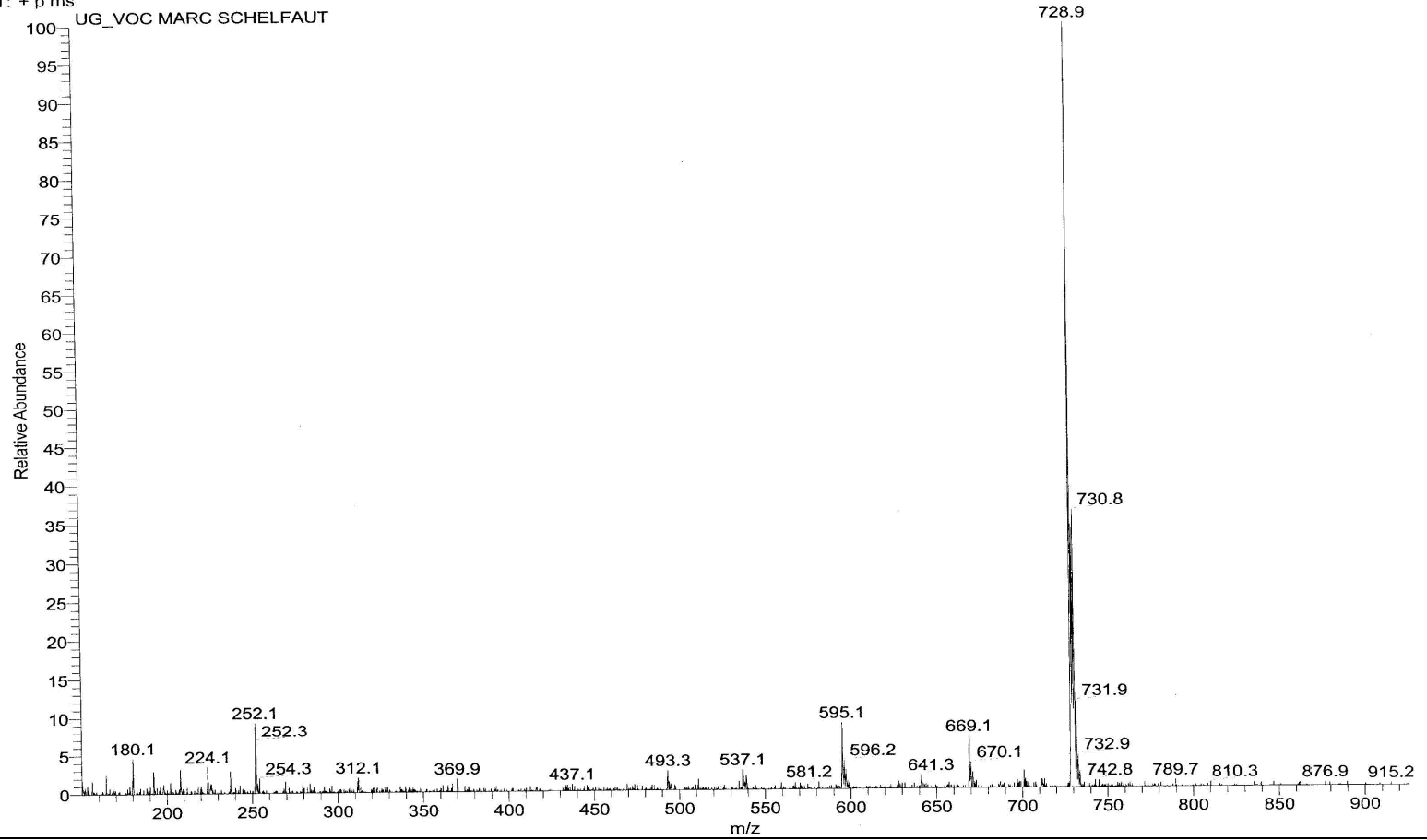
C:\LCU\data\MS\maart05\ap\_znz

03/06/05 10:18:53

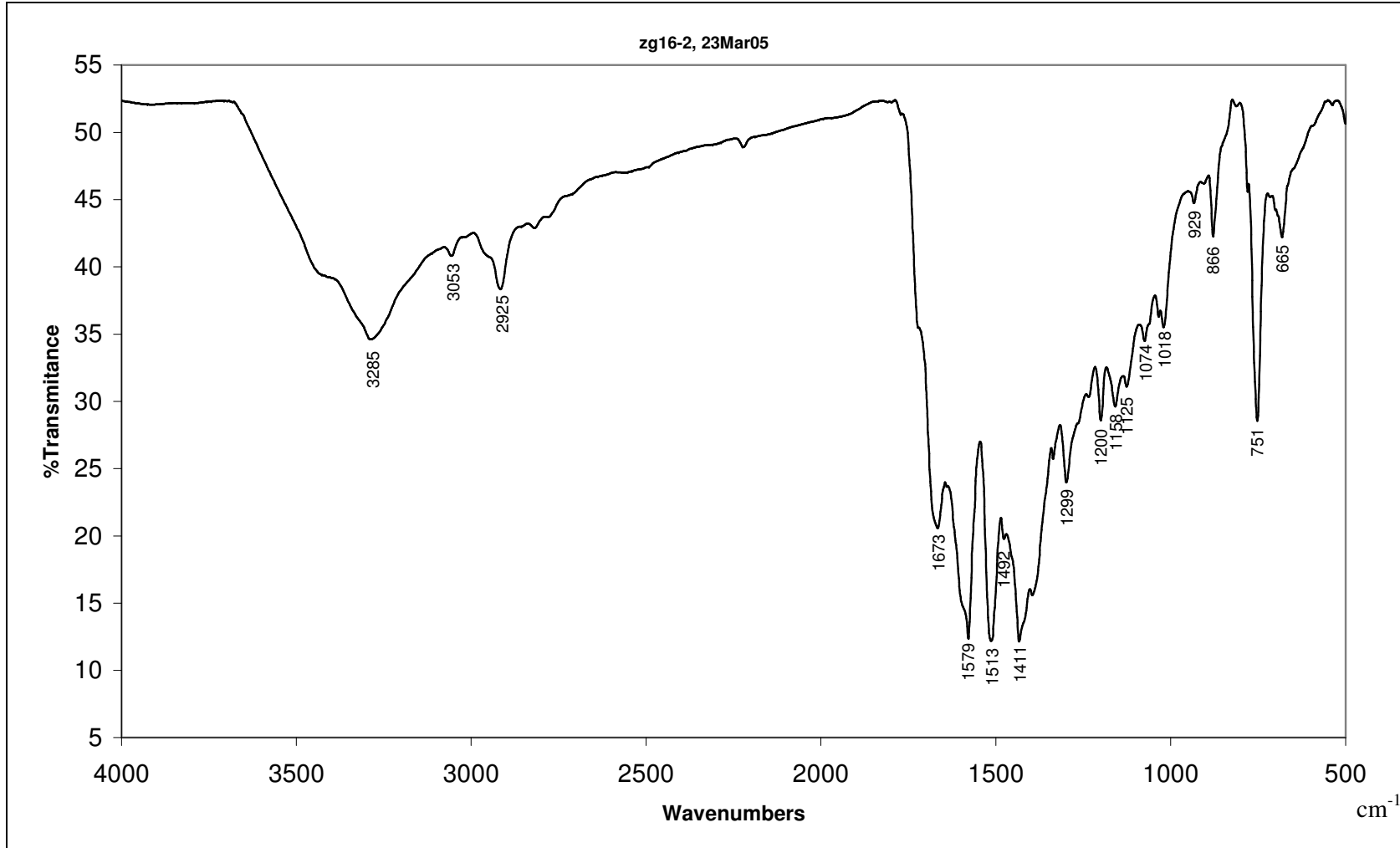
S#: 39 RT: 1.61 AV: 1 SB: 4 0.37-0.50 NL: 6.69E5

T: + p ms

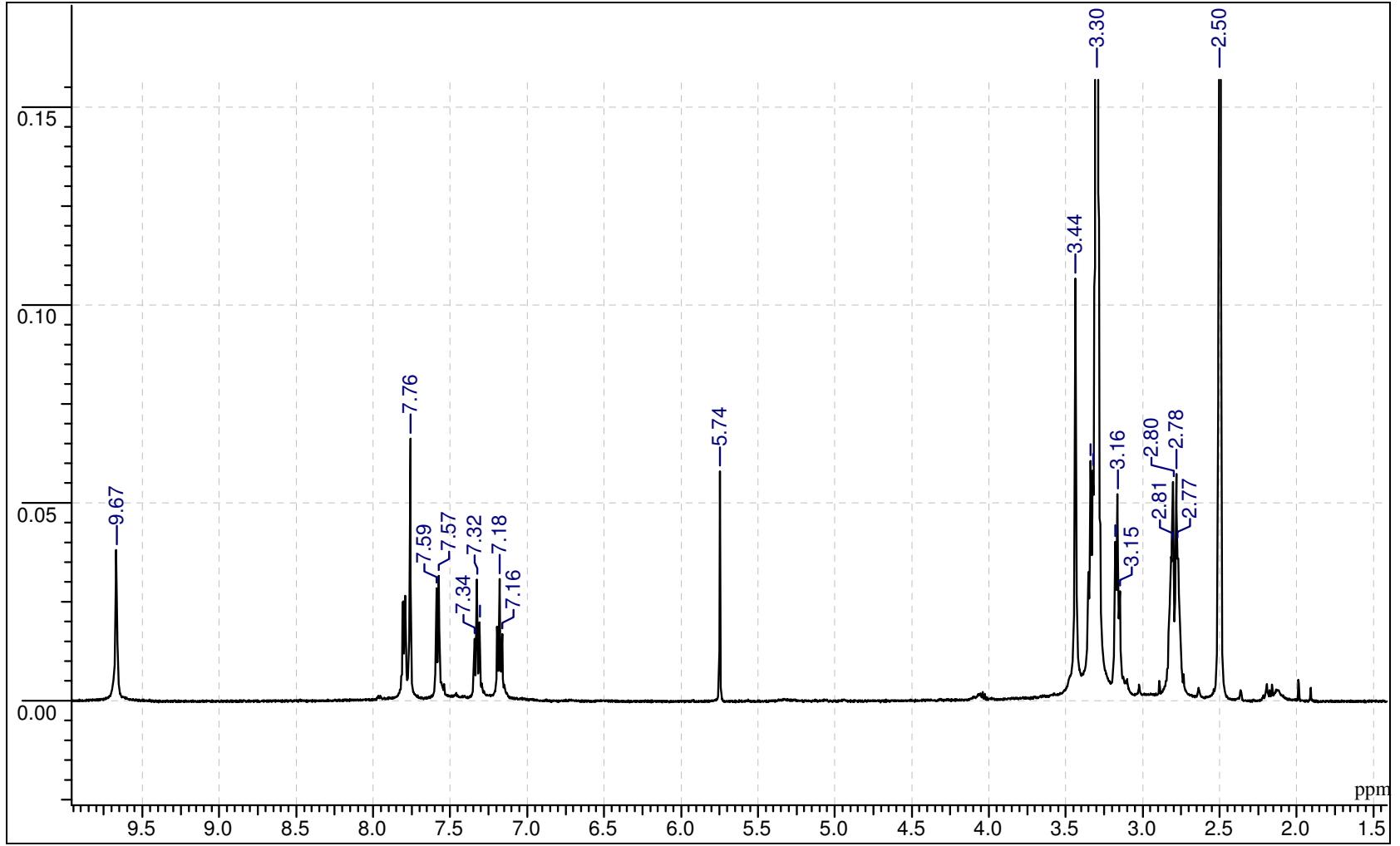
UG\_VOC MARC SCHELFALT



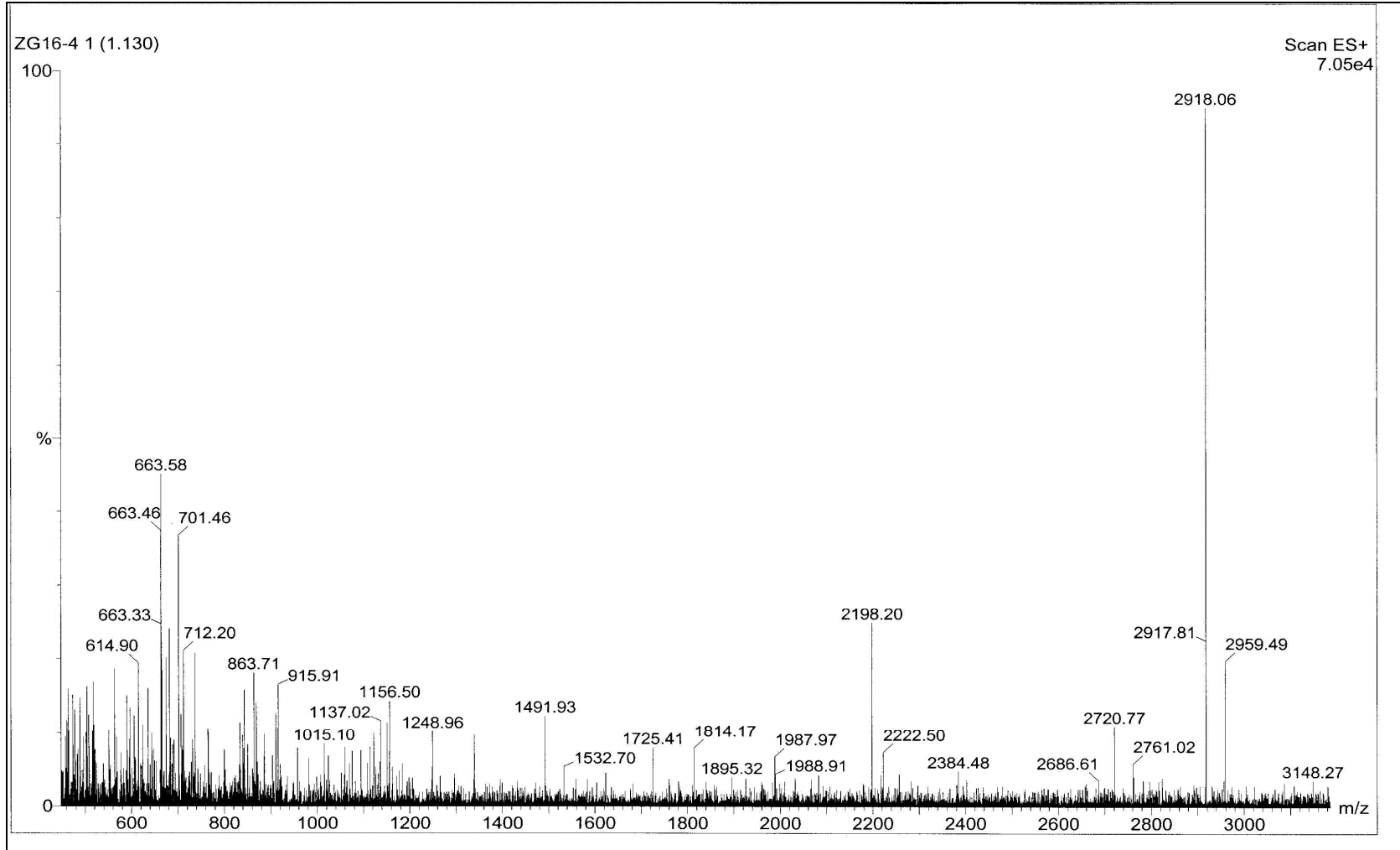
Ek Şekil 61. (13) Bileşğinin kütle spektrumu



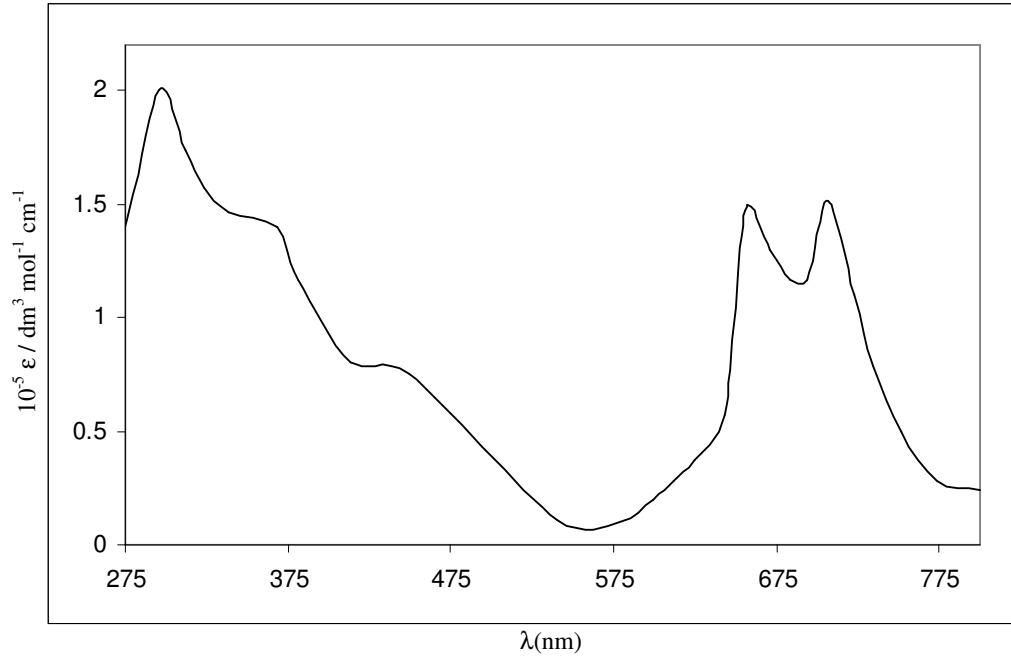
Ek Şekil 62. (14) Bileşğinin IR spektrumu



Ek Şekil 63. (14) Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

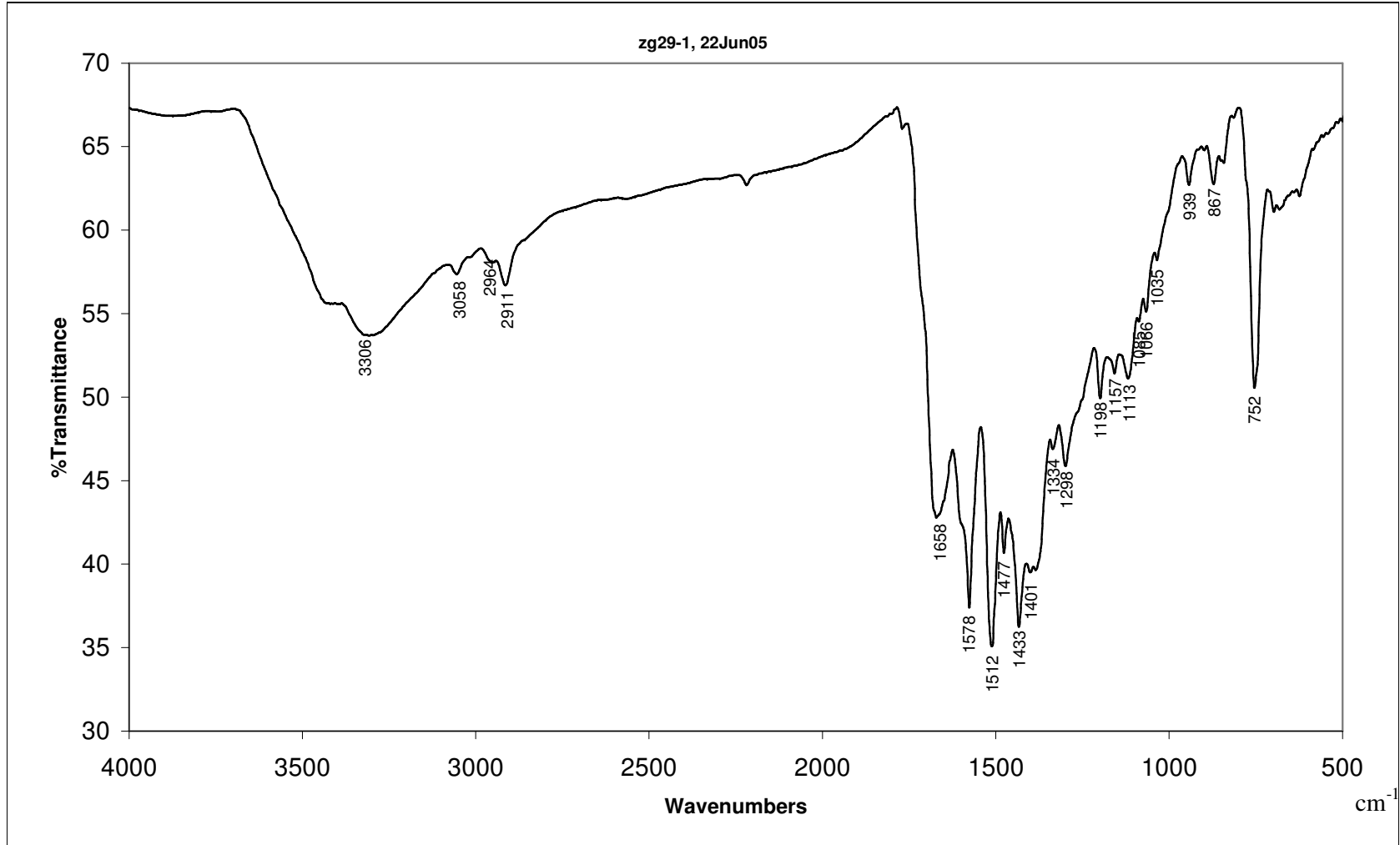


Ek Şekil 64. (14) Bileşğinin kütle spektrumu

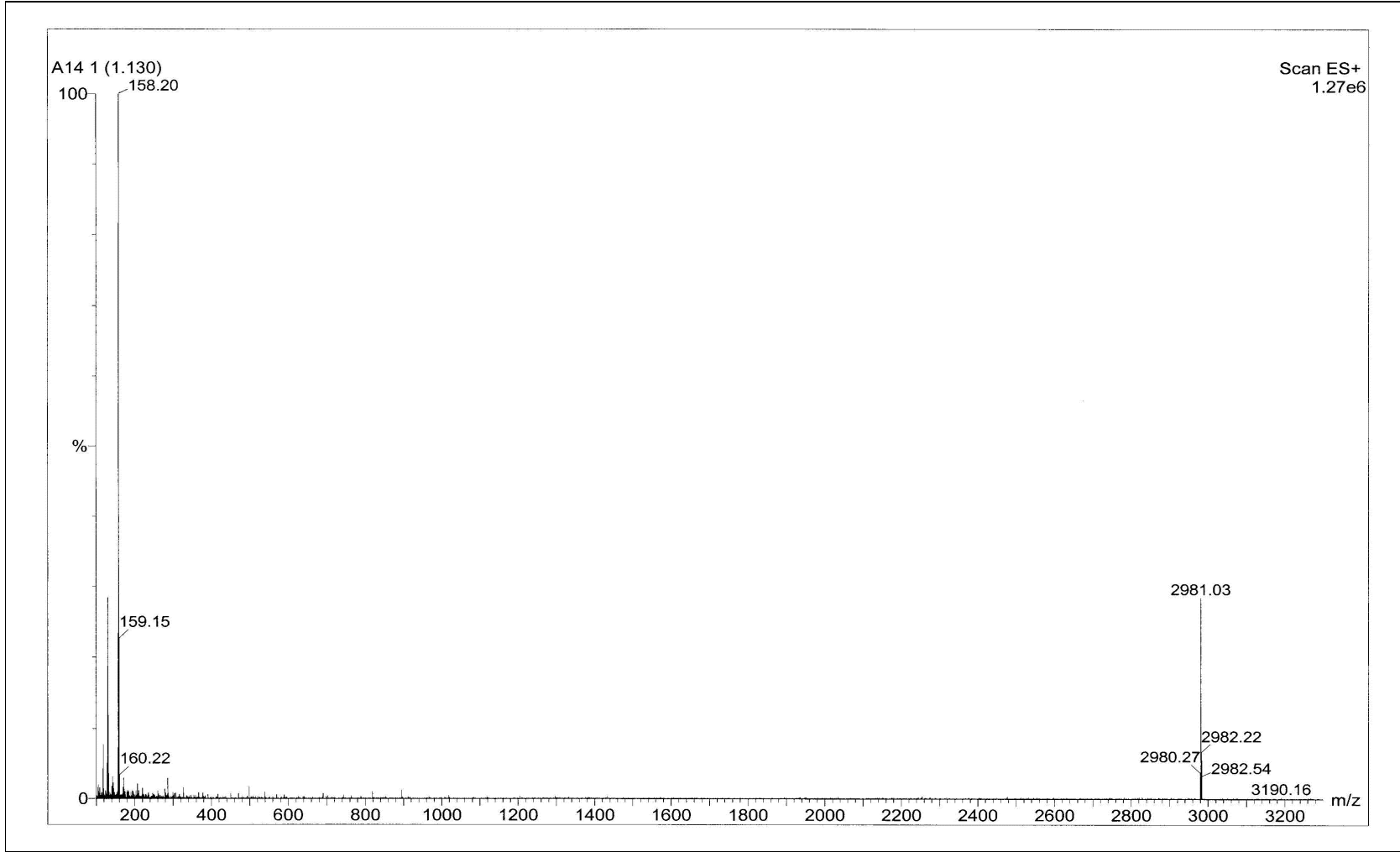


Ek Şekil 65. (14) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

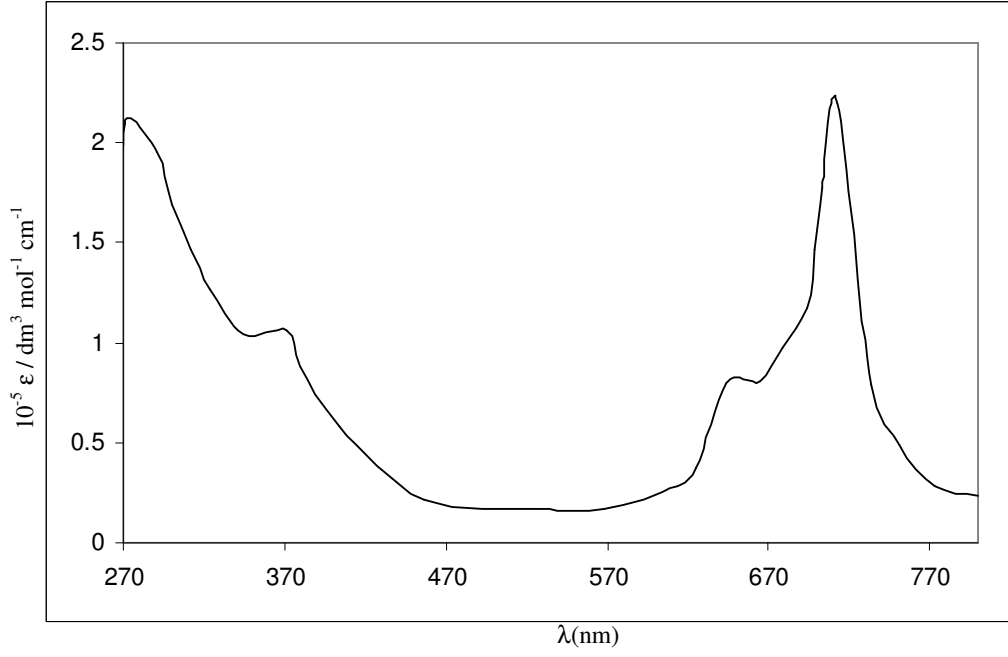




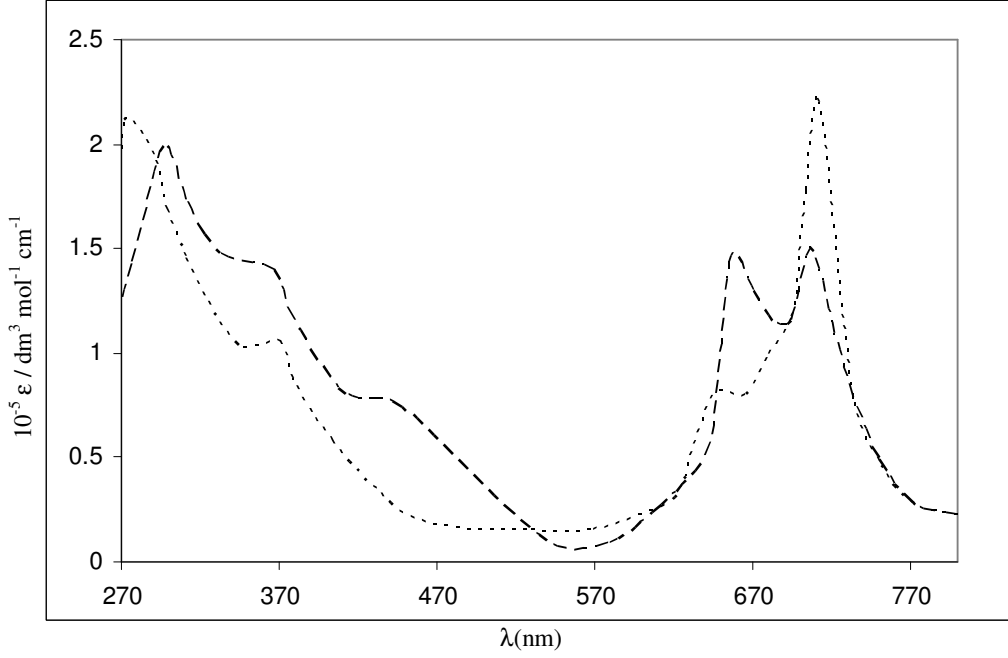
Ek Şekil 66. (15) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 67. (15) Bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 68. (15) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 69. (14) (---) ve (15) (····) Bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. 1993 yılında İstanbul Otakçılar Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 1994-1995 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Lisans öğrenimine başladı. 1998 yılında Lisans öğrenimini tamamladıktan sonra bölüm ikincisi olarak mezun oldu. 1999 eğitim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini 2001 yılında tamamladı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. 2000 – 2006 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Lisansütu öğrenimi süresince TÜBİTAK bilim adamı yetiştirme grubundan bilime teşvik bursu aldı. 2004-2005 eğitim yılında Erasmus/Socrates ve 2006-2007 eğitim yılında Exchange Student programı çerçevesinde davetli araştırmacı olarak Ghent Üniversitesi'nde bulundu. Evli olup, yabancı dili İngilizcedir.