

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ 24-ÜYELİ AZOT-OKSİJEN KARIŞIK DONÖRLÜ
SİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Salih Zeki YILDIZ

78109

Karadeniz Teknik Üniversitesinin Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi : 21. 04.1998

Tezin Savunma Tarihi : 26.06.1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU

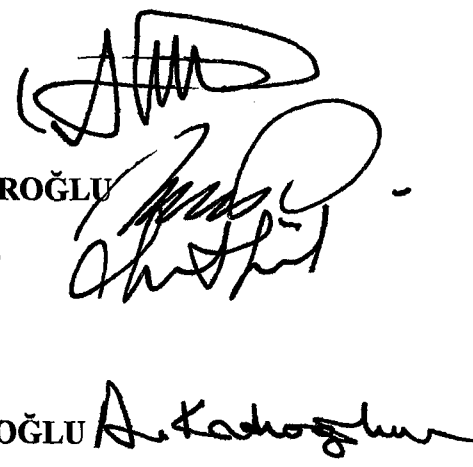
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ahmet GÜL

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Trabzon 1998

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

78109



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Çalışmada, literatürde bulunmayan ve makrosiklik substitue ftalosiyanınların sentezinde başlandıc maddesi olarak kullanılan, (1) ve (2) numaralı bileşikler sentezlenmiştir. (2) numaralı maddenin literatürde bulunan diğer bir reaktantla reaksiyonu sonucu, ftalosiyanın sentezinde ligant olarak kullanılan (3) ve bunu takiben (4) numaralı maddeler sentezlenmiştir. Bu ligantların çeşitli metal bileşikleri ile reaksiyonu sonucu farklı bileşim ve özellikteki ftalosiyanınler hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşfiklerini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez yazımı sırasında yardımlarımı esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Miraç Nedim MISIR'a, NMR Spektrumlarının alınmasında emeği geçen Erzurum Atatürk Üniversitesi'nde görevli Sayın Uzm. Cavit KAZAZ'a, York Üniversitesi'ndeki çalışmalarım sırasında desteğini gördüğüm Sayın Prof.Dr. Clifford C. LEZNOFF'a ve bu tez çalışması sırasında emeği geçen bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve beni sonsuz anlayışla karşılayan eşim ve oğluma sonsuz şükranlarımı sunarım.

Salih Zeki YILDIZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyaninler.....	4
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	8
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Elde Yöntemleri.....	9
1.2.2.1. o-Siyano Benzamit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	9
1.2.2.2. o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	10
1.2.2.3. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	11
1.2.2.4. 1,3-Düiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	12
1.2.2.5. Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	13
1.2.2.6. 1-İmino-3-metiltiy-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	14
1.2.2.7. Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi.....	15
1.2.2.8. Subftalosiyanin Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi.....	15
1.2.3. Ftalosiyanin Oluşumunun Mekanizması.....	16
1.2.4. Saflaştırma Yöntemleri.....	19
1.2.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri.....	22
1.2.5.1. Spektroskopik Özellikleri.....	22

1.2.5.2.	Elektronik Özellikleri.....	28
1.2.5.3.	Sıvı Kristal Özellikleri.....	30
1.2.5.3.1.	Termoprotik Sıvı Kristaller	30
1.2.5.3.2.	Liyotropik Sıvı Kristaller	31
1.2.6.	Ftalosiyanimlerde İzomeri.....	33
1.2.7.	Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	36
1.2.8.	Fotodinamik Terapi Alanında Ftalosiyanimler.....	37
1.3.	Çok Çekirdekli ve Polimerik Ftalosiyanimler.....	39
1.4.	Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyanimler ve Son Gelişmeler.....	42
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
2.1.	Kullanılan Aletler	46
2.2.	Kullanılan Maddeler	46
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	47
2.3.1.	1,2-Bis(hidroksietoksi)benzen Sentezi	47
2.3.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi	47
2.3.3.	N,N'-Di(toluen-p-sülfonat)etilendiamin Sentezi	48
2.3.4.	1,14-Dikloro-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi	48
2.3.5.	1,14-Di(ftalimido)-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi.....	49
2.3.6.	1,14-Diamino-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi.....	49
2.3.7.	6,9-Di(toluen-p-sülfonil)-1,14-di(toluen-p-sülfonilamino)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi.....	50
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	50
2.4.1.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (1) Sentezi.....	50
2.4.2.	1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (2) Sentezi.....	52
2.4.3.	24,25-Dibromo-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sülfonil)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22-didikontinhidrobenzo-[y][3,9,12,18]tetraaza[1,7,16,22]tetraoksa-tetradikontin (3) Sentezi.....	53
2.4.4.	24,25-Disiyano-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sülfonil)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22-didikontinhidrobenzo-[y][3,9,12,18]tetraaza[1,7,16,22]tetraoksa-tetradikontin (4) Sentezi.....	54

2.4.5.	Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanin (5) Sentezi.....	56
2.4.6.	[Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyaninato]Ni(II) (6) Sentezi.....	58
2.4.7.	[Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyaninato]Zn(II) (7) Sentezi	59
2.4.8.	[Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyaninato]Pb(II) (8) Sentezi.....	61
2.4.9.	[Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyaninato]Co(II) (9) Sentezi.....	62
2.4.10.	[Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyaninato]Cu(II) (10) Sentezi.....	64
2.4.11.	Tetrakis-[Tetraaza-tetraoksa-Makrosiklik] Ftalosiyaninato Cu(II) (11) Sentezi.....	66
2.5.	Absorpsiyon Spektrumları ile Agrigasyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	67
3.	BULGULAR.....	68
4.	İRDELEME.....	78
5.	SONUÇLAR.....	86
6.	KAYNAKLAR.....	88
7.	EKLER.....	98
8.	ÖZGEÇMİŞ.....	124

ÖZET

Bu çalışmada, makrosiklik ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılabilecek makrosiklik grup içeren başlangıç ligantlarının hazırlanmasında ilkel madde olarak iki yeni bileşik; 1,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (1) ve 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (2) sentezlenmiştir. Daha iyi ayrılan grup olması nedeniyle iyodo türevi olan (2)'nin 6,9-di(toluen-p-sülfonil)-1,14-di(toluen-p-sülfonilamino)-13,12-dioksa-6,9-diazatetradekan ile reaksiyonundan 24 üyeli makrosiklik grup içeren simetrik ftalosiyeninlerin sentezi için başlangıç maddesi olan 25,26-dibromo-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sülfonil)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24-tetraikosa-hidrobenzo [1] [4,10,13,19]-tetraaza-[1,7,16,22]-tetraoksasiklotetraikosan (3) sentezlenmiştir. (3) Bileşiğinin CuCN ile reaksiyonundan diğer bir başlangıç ligandı olan 25,26-disiyano-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sülfonil)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24-tetraikosahidrobenzo [1] [4,10,13,19]-tetraaza-[1,7,16,22]-tetraoksasiklotetraikosan (4) hazırlanmıştır.

(3) Bileşiğinin CuCN ile tetramerizasyonundan tetrakis-makrosiklik-ftalosiyeninato Cu(II) (10) hazırlanmıştır. (4) Bileşiğinin kendi kendine kondenzasyonundan metallsiz ftalosiyenin (5) sentezlenirken çeşitli metal tuzları ile vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonu sonucu tetrakis-makrosiklik-ftalosiyeninato- Ni(II) (6), Zn(II) (7), Pb(II) (8), Co(II) (9) bileşikleri hazırlanmıştır. (10) Bileşiğinin makrosiklik gruplarındaki tosil amit grupları HBr yardımı ile amin gruplarına hidrolizlenmiş ve tosilsiz tetrakis (tetraaza-tetraoksa)-makrosiklik grup içeren (11) bileşiği sentezlenmiştir. (10) ve (11) bileşiklerinin çözelti içindeki agregasyon özellikleri UV-VIS spektrumlarındaki değişmelerle incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H- ve ¹³C-NMR, UV-VIS, kütle spektral değerleri ve elementel analiz verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Agregasyon, Vibrasyon, Rifleks, Makrosiklik, Ligant, Crown

Eter, Konuk-Konak Bileşik, Rotaksen

SUMMARY

The Synthesis and Investigation of Novel Symmetrical Phthalocyanines Containing 24-Membered Nitrogen-Oxygen Mixed Donors Macrocyclic Moieties.

1,2-Bis(2-chloroethoxy)-4,5-dibromobenzene (**1**) and 1,2-bis(2-iodoethoxy)-4,5-dibromobenzene (**2**) have been synthesized as premier materials to prepare macrocycle group containing starting ligand which is able to use for preparation of macrocyclic group containing substitute phthalocyanines. (**2**) has been reacted 6,9-di(toluen-p-sulfonyl)-1,14-di(toluen-p-sulfonylamino)-13,12-dioxa-6,9-diazatetradecane to prepare 25,26-dibromo-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sulfonyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24-tetraicosa-hydrobenzo [1] [4,10,13,19]-tetraaza-[1,7,16,22]-tetraoxacyclotetraicosane (**3**). Compound (**3**) has been converted to 25,26-dicyano-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sulfonyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24-tetraicosa-hydrobenzo [1] [4,10,13,19]-tetraaza-[1,7,16,22]-tetraoxacyclotetra-icosane (**4**) by using CuCN.

Tetrakis-macrocyclic-phthalocyaninato Cu(II) (**10**) has been prepare by tetramerization of (**3**) with CuCN. Metal free phthalocyanine derivative (**5**) has been obtained by self condensation of (**4**). However (**4**) has been used to prepare tetrakis-macrocyclic-phthalocyaninato Ni(II) (**6**), Zn(II) (**7**), Pb(II) (**8**) and Co(II) (**9**) by using related metal salts. The tosyl amid groups of (**10**) which are in the macrocyclic groups have been hydrolyzed to free amin groups by using concentrated HBr, so tosyl free tetrakis (tetraaza-tetraoxa)-macrocyclic groups containing (**11**) has been obtained. The aggregation properties in the solutions of (**10**) and (**11**) have been investigated as changes on their UV-VIS Spectra.

The structures of the compounds have been identified by IR, ¹H- ve ¹³C-NMR, UV-VIS, Mass Spectral values and elemental analysis.

Key Words : Aggregation, Vibration, Reflux, Macrocyclic, Ligand, Crown Ether, Host-Guest Compound, Rothaxane

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Ftalosiyanın.....	5
Şekil 2.	a) Pirrol b) Porfin veya Porfirin.....	6
Şekil 3.	Tetraaza Porfin veya Porpirazin.....	6
Şekil 4.	Klorofil-a.....	6
Şekil 5.	Hem.....	7
Şekil 6.	a- Tetrasikloheksano Porfin, b- Oktametil Porfin.....	7
Şekil 7.	İzoindol Grubu.....	8
Şekil 8.	a- Ftalosiyanın b- Naftalosiyanın c- Antrasiyanin.....	8
Şekil 9.	a-Ftalosiyanın Molekülünün Aktif Uçları, b- Ftalosiyanın Molekülünün Numaralandırılması.....	9
Şekil 10.	o-Siyano Benzamid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	10
Şekil 11.	o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	10
Şekil 12.	Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	11
Şekil 13.	1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Simetrik Ftalosiyanın Eldesi.....	12
Şekil 14.	1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Simetrik Ftalosiyanın Eldesi.....	12
Şekil 15.	Çapraz Kondenzasyonla Disubstitue Ftalosiyanın Eldesi.....	13
Şekil 16.	Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	14
Şekil 17.	1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	14
Şekil 18.	Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanın Eldesi.....	15
Şekil 19.	Subftalosiyanın Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanın Eldesi....	15
Şekil 20.	Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu.....	16
Şekil 21.	1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik İntermediatların Teorik Gösterimi.....	17

Şekil 22.	1,3-Diiminoizindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Bazı Kararlı İntermediatlar.....	17
Şekil 23.	Dimerik İzindolin Türevi Lityum Tuzu.....	18
Şekil 24.	Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması.....	18
Şekil 25.	Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2,9, 17, 24-tetra-t-butilftalosiyanınato-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması.....	19
Şekil 26	Soğuk Konsantre Sülfirik Asit İle Saflaştırılmayan Bazı Ftalosiyanın Örnekleri.....	20
Şekil 27.	Mg-Ftalosiyanın'nin CH ₂ Cl ₂ 'de alınan Elektronik ve MCD Spektrumları. 672 nm'deki pik, Q bandı iken 345 nm'deki B bandıdır. MCD Spektrumu, Q bandı altındaki A terimi ve B bandı altındaki A teriminin overlop serisi ile gösterilir.....	23
Şekil 28.	Tetrakis (Benzo-15-Crown-5) Substitue Metalotalosiyanınin Makrosiklik Halka Üzerinden NH ₄ ⁺ , K ⁺ veya Ca ⁺⁺ ile Sandöviç Kompleks Oluşturarak Dimerleşmesi.....	24
Şekil 29.	H ₂ Pc (A) ve CuPc (B)'nin CHCl ₃ İçinde Alınan Absorpsiyon Spektrumları. Katyon konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değişiklikler. A için CH ₃ COOK ve B için CH ₃ COONa'nın metanoldeki çözeltileri kullanılmıştır.....	25
Şekil 30.	Substitue Grup olarak 18-Crown-6'yı içeren CuPc'in Absorpsiyon Spektrumunda Çözücüye Bağlı Agrigasyonun Meydana Geldiği Değişiklik. (a) CHCl ₃ , (b) CH ₂ Cl ₂ , (c) piridin, (d) etanol, (e) n-butanol, (f) metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agrigasyona uğramaktadırlar.....	26
Şekil 31.	L = İki Dişli Aksiyal Ligantlarla Birbirine Bağlanan Metaloftalosiyanınler.....	27
Şekil 32.	Makrosiklik Halka Olarak Crown Eter Halkası İçeren Metaloftalosiyanınlerin L Aksiyal Ligantları İle İstiflenmeleri.....	27
Şekil 33.	Crown Eter Substitue Dimerik Yapılı Ftalosiyanınlerde Katyonların	

	Makrosiklik Halkalarla Sandöviç Kompleksler Oluşturmaları Sonucu	
	Meydana Gelen Agrigasyon Mekanizmasının Şematik Olarak Gösterimi..	28
Şekil 34.	Ftalosiyanın ve Porfirinlerin Absorpsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler.....	29
Şekil 35.	Liyotropik Sıvı Kristaller : A : Miselle, B : Silindir, C : Lamel. Miseller kendi aralarında düzenlenerek üç boyutlu katı kristal yapılarını oluştururlar. Termoprotik sıvı kristaller : D : Simektik, E : Nematik, F : Diskotik, G : Katı Hal.....	31
Şekil 36.	Sıvı Kristal Özellik Gösteren Metalo-Organik Bileşikler.....	32
Şekil 37.	Substitue Ftalosiyanın İki Farklı Düzenlenme Modeli.....	33
Şekil 38.	Oktaalkoksümetil Grubu İçeren Substitue Metaloftalosiyanın Diskotik Yapılı Sıvı Kristal Oluşumları.....	33
Şekil 39.	Tetrasubstitue Ftalosiyanın.....	34
Şekil 40.	2(3), 8(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstitue Ftalosiyanın Dört Farklı Yapısal İzomerisi.....	35
Şekil 41.	Polimer Ftalosiyanın Genel Yapıları.....	39
Şekil 42.	Ftalosiyano (μ -pirazin) Demir (II)'nin Şematik Gösterimi.....	40
Şekil 43.	Taç Eter İçeren Polimer Silisyum Ftalosiyanın.....	40
Şekil 44.	Eksenel Pozisyonlarda Klorür, Hidroksit, Tiyofenolat Gruplarını İçeren Substitue Germaniyum Ftalosiyanın.....	41
Şekil 45.	Network Polimer Ftalosiyaninlere Bir Örnek.....	41
Şekil 46.	Polimer Zincirine Kovalent Bağlı Polimer Ftalosiyanın Örneği.....	42
Şekil 47.	Crown Eter Halkası İçeren Substitue Ftalosiyanın.....	43
Şekil 48.	Azacrown-Eter Halkası İçeren Substitue Ftalosiyanın.....	44
Şekil 49.	Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Halka İçeren Substitue Ftalosiyanın.....	44
Şekil 50.	20 Üyeli Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Halka İçeren Substitue Ftalosiyanın.....	45
Şekil 51.	(1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	51
Şekil 52.	(2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	53
Şekil 53.	(3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	54
Şekil 54.	(4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	56

Şekil 55.	(5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	57
Şekil 56.	(6) ve (7) Bileşiklerinin Elde Ediliş Reaksiyonları	60
Şekil 57.	(8) ve (9) Bileşiklerinin Elde Ediliş Reaksiyonları	63
Şekil 58.	(10) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	65
Şekil 59.	(11) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	66
Ek Şekil 1.	(1) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	99
Ek Şekil 2.	(2) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	99
Ek Şekil 3.	(3) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	100
Ek Şekil 4.	(4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	100
Ek Şekil 5.	(5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	101
Ek Şekil 6.	(6) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	101
Ek Şekil 7.	(7) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	102
Ek Şekil 8.	(8) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	102
Ek Şekil 9.	(9) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	103
Ek Şekil 10.	(10) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	103
Ek Şekil 11.	(11) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	104
Ek Şekil 12.	(1) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	105
Ek Şekil 13.	(2) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	105
Ek Şekil 14.	(3) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	106
Ek Şekil 15.	(4) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	106
Ek Şekil 16.	(5) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	107
Ek Şekil 17.	(7) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	107
Ek Şekil 18.	(1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	108
Ek Şekil 19.	(2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	108
Ek Şekil 20.	(3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	109
Ek Şekil 21.	(4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	109
Ek Şekil 22.	(5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	110
Ek Şekil 23.	(7) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	110
Ek Şekil 24.	(1) Bileşiğinin EI-Kütle Spektrumu.....	111
Ek Şekil 25.	(2) Bileşiğinin EI-Kütle Spektrumu.....	111
Ek Şekil 26.	(3) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu.....	111

Ek Şekil 27.	(4) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu.....	112
Ek Şekil 28.	(5) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu.....	112
Ek Şekil 29.	(7) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu.....	112
Ek Şekil 30.	(11) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu.....	113
Ek Şekil 31.	(5) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	114
Ek Şekil 32.	(6) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	114
Ek Şekil 33.	(7) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	115
Ek Şekil 34.	(8) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	115
Ek Şekil 35.	(9) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	116
Ek Şekil 36.	(10) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	116
Ek Şekil 37.	(11) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.....	117
Ek Şekil 38.	(11) Bileşiğinde Artan Polariteye Göre Çözücülerin Sebep Olduğu Değişiklikler. Çözücüler : CHCl₃, CH₂Cl₂, Piridin, DMF.....	118
Ek Şekil 39.	(10) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine 0.5·10⁻⁸ M Metal Perklorat (NaClO₄, KClO₄, Ba(ClO₄)₂) Çözeltilerinin İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler.....	118
Ek Şekil 40.	(11) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine 0.5·10⁻³ M Metal Perklorat (NaClO₄, KClO₄, Ba(ClO₄)₂) Çözeltilerinin İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler.....	119
Ek Şekil 41.	(10) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisinin 6, 24, 48 saat ve 1 Hafta Arayla Alınan Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler.....	119
Ek Şekil 42.	(11) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisinin 6, 24, 48 saat ve 1 Hafta Arayla Alınan Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler.....	120
Ek Şekil 43.	(10) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine Brom'un Kloroformdaki Çözeltisinin (5·10⁻³ M 1,3,7,10,20,50,100 µL Olarak) İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler.....	120

Ek Şekil 44. (11) Bileşiminin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine Brom'un
Kloroformdaki Çözeltisinin ($5 \cdot 10^{-3}$ M 1,3,7,10,20,50,100 μ L Olarak)
İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler..... 121



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS değerleri.....	69
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri.....	70
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm ⁻¹)	71
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri.....	72
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	73
Tablo 6. (1) ve (2) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR değerleri (δ = ppm).....	74
Tablo 7. (3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR değerleri (δ = ppm).....	75
Tablo 8. (4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR değerleri (δ = ppm).....	76
Tablo 9. (5) ve (7) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR değerleri (δ = ppm).....	77

SEMBOLLER DİZİNİ

DSC	: Diferansiyel Kalori Taraması
DDQ	: 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
DBU	: 1,8-Diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en
DBN	: 1,5-Diazabisiklo [4.3.0]-non-5-en
MCD	: Magnetik Sirküler Dikroizm Spektrumu
Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metal Ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
THF	: Tetrahidrofuran
IR	: İnfrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-VIS	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
nm	: Nanometre
e.n.	: Erime Noktası
Ph	: Fenil
Δ	: Isı
mL	: Mili Litre
mmol	: Mili Mol
λ _{max.}	: Maksimum Dalga Boyu
ppm.	: Kimyasal Kayma Değeri
ts	: Tosil
Tosil	: p-Toluen Sülfonil Klorür
FAB	: Hızlı Atomik Bombardıman
EI	: Elektron Bombardımanı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon Kimyasının temeli, 1895 yılında Alfred Werner tarafından atılmıştır. Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Bu alandaki çalışmalar, içinde bulunduğumuz yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Koordinasyon bileşikleri, inorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin inorganik bileşiklerle olan reaksiyonlarından oluşurlar. Bu nedenle Koordinasyon Kimyası bu iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2]. Bu bilim dalı, metal iyon veya atomunun elektron alıcısı (akseptör) olarak, elektron fazlalığı olan elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikleri ve bunların yapılarının aydınlatılmasını inceler. Geçiş metali iyonlarının, çeşitli ligantlarla oluşturdukları komplekslerin mekanizmalarının incelenmesi, koordinasyon kimyası, biyokimya, nükleer kimya, boyar madde ve ilaç kimyası gibi bir çok alanlarda giderek artan bir öneme sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye *kompleks* ya da *koordinasyon bileşiği* denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede (ligant) iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grubun bulunması halinde, reaksiyon sonucunda oluşan kompleks bileşikte bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bu molekül, *şelat bileşiği* veya *metal şelat* olarak isimlendirilir. Metal ile reaksiyona giren liganda da *şelat teşkil edici* denir.

Ligantların donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı, metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak farklı ölçüde kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu nedenle kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar. Klasik kimya teorileri, bu bağ karakterlerini açıklamada güçlük çeker. Bu tür bileşiklere uygulanabilecek ilk teori, *Valans*

Bağ Teorisi'dir. Bu teori; merkez atomunun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, söz konusu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığını ve buna bağlı olarak oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmak için kullanılan daha gerçekçi bir teori de *Kristal Alan Teorisi*'dir. Bu teori, metal-ligant bağının "iyonik" karakter taşıdığını kabul ederek, 1950'li yıllara kadar Valans Bağ Teorisi ile açıklanamayan bazı özellikleri açıklayabilmiştir. Bunu takip eden yıllarda *Molekül Orbital Teori* ve *Ligant Alan Teori* gibi daha gelişmiş teorilerle bu moleküllerin yapılarının aydınlatılabilmesi mümkün olmuştur [3].

Koordinasyon bileşikleri teknikte bir çok yerde kullanılmakta ve büyük ölçüde üretilmektedirler. Koordinasyon bileşikleri, tekstil sanayiinde "boyar madde" olarak, ilaç sanayiinde "plotasyon aracı" olarak, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemohlobindeki "hem" in prostetik grubu, bu tür bileşiklere bir örnektir. Bu yapıda demir, pirrol sistemine bağlanarak, kompleksleşmiştir. Yine bitkilerdeki fotosentez olayını katalizleyen, hayati öneme sahip "klorofil" yeşil bir pigment olup, bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler, biyolojik katalizörlerdir [4]. Ayrıca bu tür doğal yapıları aydınlatmada kolaylık sağlaması ve değişik kullanım alanları oluşturmak bakımından koordinasyon bileşikleri ile ilgili yeni sentez çalışmaları da yapılmaktadır. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ancak seçilecek yöntem ve teknik, büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [5].

Klorofil türü doğal komplekslerin türevi olarak koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve bu yüzyılın başından beri sentezlene gelen *ftalosiyaninler*, iyi birer mavi ve yeşil boyarmadde olarak bilinmektedirler. Endüstriyel öneme sahip olan bu maddelerin üretimi yılda 50000 tonu aşmaktadır ve temel olarak mürekkeplerde, plastik renklendiricilerinde metal yüzey kaplayıcılarında, pamuk ve diğer kumaşların boyanmasında boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda keşfedilen ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ftalosiyaninler, çok farklı kullanım alanları bulmuşlardır. Günümüzde yapılan çalışmalarda yılda 1000'e yakın patentin alındığı bu konunun yakın gelecekte hitap edeceği kullanım alanları yapılan son çalışmalar ışığında şöyle sıralanabilir;

- Kimyasal algılayıcılarda, uyarılmaya hassas elementlerin kullanımında,
- Elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal ekran olarak,
- Kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak,
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda
- Doğadaki atık kükürdü kontrol katalizörlerinde,
- Fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektrokatalizör olarak,
- Enerji üretiminde, fotovoltatik pil elementlerinde,
- Lazer boyalarında,
- Yeni kırmızıya hassas fotokopi uygulamalarında,
- Renkli sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında,
- Moleküler metallere ve iletken polimerlerde,

Bunlara ilave olarak ftalosiyanimlerden, canlı yapılarda oluşan doğal porfirin bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin ortaya konulması çalışmalarında da yararlanılmaktadır [6].

Makrosiklik yapıları veya taç-eter halkalarını içeren simetrik, asimetrik veya polimerik ftalosiyanimlerin sentezi ve özelliklerinin ortaya konulması çalışmaları ise çok yeni araştırma konularıdır. Bu çalışmalarda araştırmacılar, ftalosiyanim halkası ile diğer makrosiklik halkaların veya taç-eter halkalarının özelliklerini biraraya getirerek yepyeni ilginç özellikler yakalamak peşindedirler [7,8,9].

1967 yılında, alkali, toprak alkali iyonlar ve hatta organik moleküllerle kompleks verebilen halkalı taç-eter bileşiklerinin Pedersen [10,11] tarafından sentezlenmesinden sonra özellikle 1985'li yılları takip eden yıllarda kimyada olağanüstü gelişmeler olmuştur. Zira isteğe bağlı özelliklerde bileşiklerin dizaynı için çok değişik teori ve pratik imkanlar ortaya çıkmış ve sentetik kimyacılar, seçimli kimyasal davranışlar gösteren yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Bu çalışmalar, kimyasal kataliz, enzim davranışları, membran sistemlerindeki iyon ve moleküllerin selektif taşınmaları ve kimyasal ayırmalar gibi seçiciliğin öncelikle düşünüldüğü alanlarda büyük ilgi görmüştür.

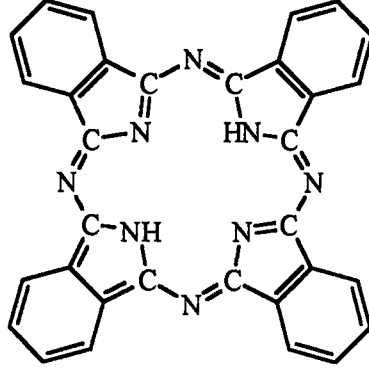
Son yılların popüler araştırma konularından biri de "konak-konuk" bileşikleridir. Konak-konuk kimyası; uygun büyüklükte kaviteye sahip organik konak moleküllerle kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller

arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Bu tür bileşiklerde, konak molekül ile konuk arasında değişik etkileşimler söz konusudur. Bu etkileşimler; Van der Waals, π -asit ve π -baz etkileşimleri ve hidrojen bağları olarak özetlenebilirler [12]. Bu etkileşimler sayesinde (özellikle hidrojen bağları) konak molekül özelliği gösteren bu moleküllerden "topolojik kimya" konusuna giren "rotaksen"lerin hazırlanması da mümkündür. Bu çalışmalarda uygun kaviteye sahip bir molekülün kavitesindeki donör atomlarına, aktif bir merkez içeren diğer bir molekül koordinatif olarak bağlanır. Bunu takiben bu aktif merkeze, daha reaktif ve kavite içinden geçemeyecek derecede büyük yapılı başka bir molekül ters yönden saldırır ve iki ucu kaviteden çıkamayacak derecede büyük, yeni bir molekül oluşturur. Böylece tıpkı bir aks çubuğunun bir yuvaya geçirilmesini andıran bu işlem sonucunda, fiziksel olarak birbiri içerisine geçirilmiş iki organik molekülü içeren maddelerin sentezlenmesi mümkün olmuştur [13-18].

Yapılan bu çalışmada, konak özellik gösterebilecek büyüklükteki kaviteye sahip 24 üyeli azot, oksijen karışık donörlü bir makrosiklik halkayı, ftalosiyanın yapısıyla bir araya getirmek ve bu sayede hem konak-konuk bileşik ve hem de "rotaksen" oluşturabilecek yeni bir ftalosiyanın türü elde etmek amaçlanmıştır. Böylece ftalosiyanın oluşturabilecek uygun makrosiklik substitue yeni bir ftalonitrilin değişik metallere oluşturduğu ftalosiyaninler ve metallsiz ftalosiyanın örneğinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ancak bu bileşiklerin bahsedilen yöndeki özelliklerinin incelenmesi, elimizdeki imkanlarla mümkün olmadığından bu incelemeler daha ileri bir çalışma olarak planlanmış ve bunun için Amerika'daki bir çalışma grubu ile temasa geçilmiştir. Bununla birlikte sentezlenen bileşiklere ait diğer bütün spektroskopik incelemeler yapılmış ve bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır.

1.2. Ftalosiyaninler

"Ftalosiyanın" sözcüğü Yunanca'da "kaya yağı" anlamına gelen "nafta" ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" kelimelerinden türemiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için "ftalosiyanın" terimi ilk kez 1933 yılında Profesör Reginald P. Linstead tarafından kullanılmıştır [19].



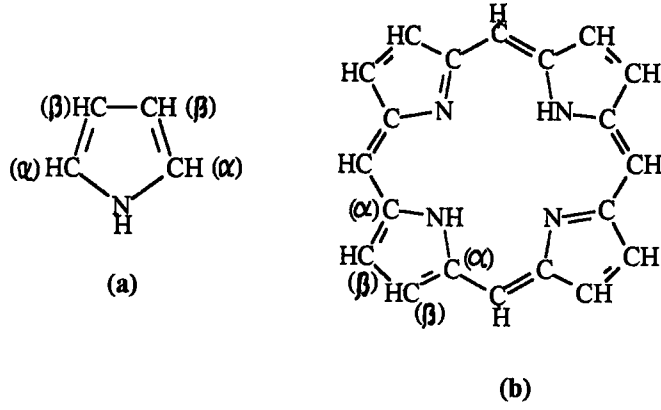
Şekil 1. Ftalosiyenin

Ftalosiyenin grubu bileşikler, ftalosiyenin metal komplekslerini oluşturmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki her metal grubu ile yer değiştirerek, metal-ftalosiyeninler olarak bilinen bileşikler oluştururlar. Ayrıca 1'den 16'ya kadar 4 benzen halkasındaki kenar hidrojen atomları, halojenlerle, bir çok organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmiş ve bu sayede çok sayıda substitue ftalosiyenin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bütün ftalosiyenin bileşikler, görünen ışığın yeşil-mavi dalga boylarını absorplarlar. Bu yüzden "ftalosiyenin" terimi, bütün ftalosiyenin türü bileşikler kapsayan bir terimdir. Ftalosiyeninler, organik veya koordinasyon bileşiği olarak yeni bir sınıf olmakla beraber, renklendirici ve boyama materyali olarak da yeni bileşiklerdir. Son yıllarda keşfedilen ilginç özellikleri de bu grup bileşiklere olan ilgiyi giderek artırmaktadır.

Ftalosiyeninler, dört tane pirrol (Şekil 2a) birimi içeren, makrosiklik bileşiklerdir ve bu durumları itibarıyla pirrol birimi içeren üç grup bileşikten birini oluştururlar.

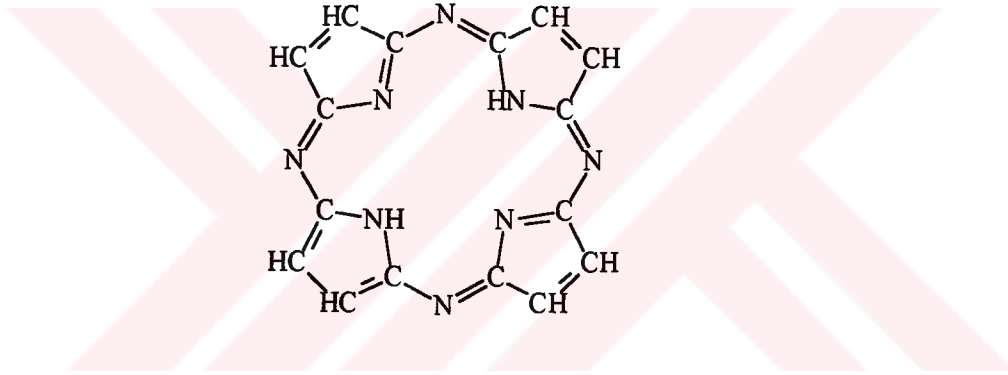
- 1- Porfinler veya porfirinler (Şekil 2b).
- 2- Tetraaza Porfinler veya porpirazinler.
- 3- Porfin halkası metilen grupları (-CH=) yerinde iki veya üç azot atomu içeren porfinler.



Şekil 2. a) Pirrol

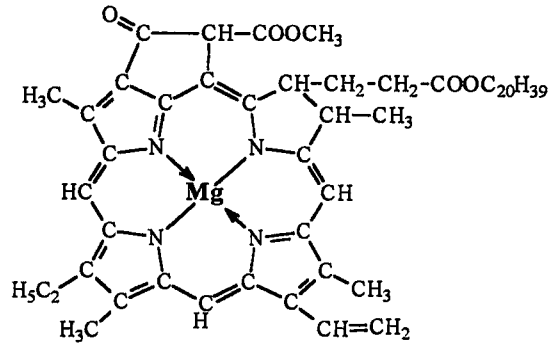
b) Porfin veya Porfirin

Porfin serisinde, pirrol çekirdeği α -karbonlarından metilen gruplarına ($-\text{CH}=\text{}$) bağlıdır. Porpirazin serisinde ise pirrol çekirdeği α -karbonlarından dört aza ($-\text{N}=\text{}$) grubuna bağlıdır.



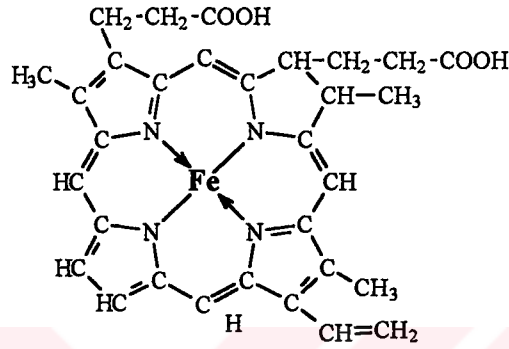
Şekil 3. Tetraaza Porfin veya Porpirazin

Porfin halkasının β -karbonlarına bağlı substituent içeren iki önemli porfin sınıfı bileşik ise *klorofil* ve *hem'*dir.



Şekil 4. Klorofil-a

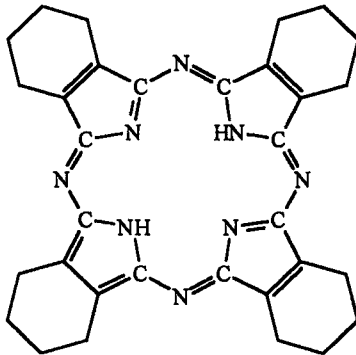
Klorofil-a, merkezinde magnezyum bulunan porfin sınıfı makrosiklik koordinasyon bileşimidir ve doğanın yeşil rengini oluşturan temel yapı taşıdır. Doğada sentezlenen bu bileşiğin laboratuarda sentetik eldesi de başarılmıştır. Diğer bir tür olan "hem" ise proteinlerle kombinasyon yaparak hemoglobini oluşturur ki, memelilerde kana rengini veren madde olup, solunumdan sorumlu olan ana bileşiktir. Hem, merkezinde demir atomu içeren porfin türevidir.



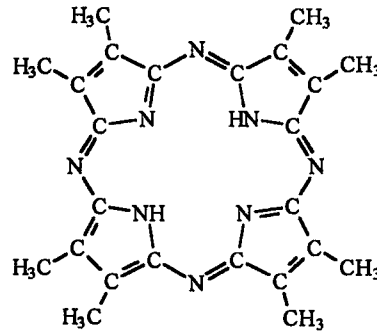
Şekil 5. Hem

Üç ana sınıf simetrik-tetraaza porfirin mevcuttur.

- 1- Ftalosiyeninler : Bu sınıfta pirrol ünitesinin β -karbonu bir benzen halkası karbonudur.
- 2- Tetrasikloheksano (Şekil 6a) veya oktametil (Şekil 6b) tetraaza porfinler : Bu grup bileşiklerde β -karbonuna substitue alkil grupları bağlıdır.
- 3- Mağnezyum tetraaza porfinler.



(a)

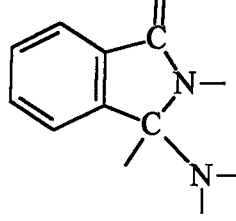


(b)

Şekil 6. a- Tetrasikloheksanotetraaza porfin, b- Oktametiltetraaza porfin

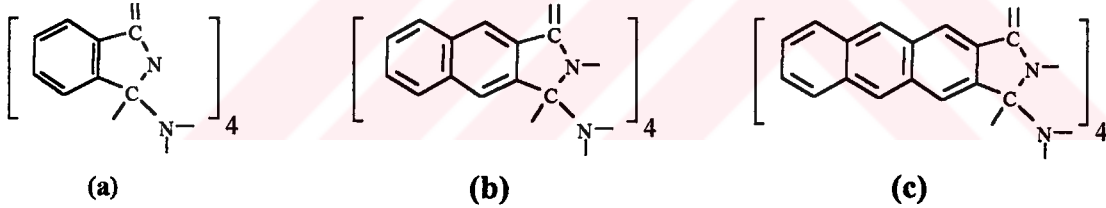
1.2.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin ile eş anlamlı isimlendirmeler, tetrabenzo tetraaza porfin veya tetrabenzo porpirazin'dir. Ayrıca ftalosiyenin dört adet izoindol grubunun kondenzasyonundan oluşmuş olduğu da söylenebilir (Şekil 7).



Şeki 7. İzoindol grubu

Daha genel anlamda ftalosiyenin terimi, tetraaza porfin halkasındaki pirrol birimlerine kaynaşmış benzen, naftalen, antrasen (Şekil 8 a,b,c) gibi aromatik halkaları içeren türevlerin tümü olarak da tanımlanabilir.



(a)

(b)

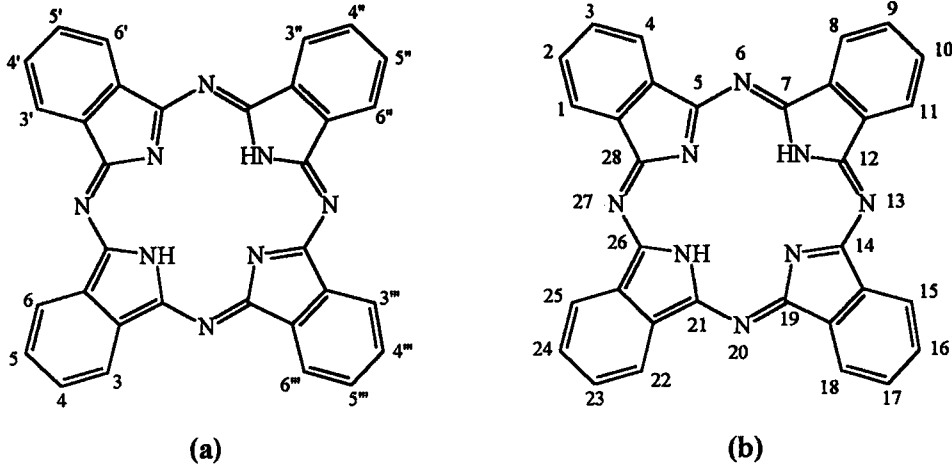
(c)

Şekil 8. a- Ftalosiyenin

b- Naftalosiyenin

c- Antrasiyenin

Ftalosiyeninler, içerdikleri reaksiyon aktivitesi yüksek hidrojen atomları sayesinde, diğer atomlar veya reaktif gruplarla yer değiştirme sonucu yeni türevlerini oluşturabilirler. Buna neden olan hidrojen atomları da Şekil 9a'da numaralanmış olarak gösterilmektedir. Böylece elde edilen substitue ftalosiyeninlerin isimlendirilmesinde temel ftalosiyenin molekülünün numaralanması da genel olarak Şekil 9b'de gösterildiği gibidir [6].



Şekil 9. (a) : Ftalosiyanın Molekülünün Aktif Uçları, (b) : Ftalosiyanın Molekülünün Numaralandırılması

Ftalosiyaninler ve substitue ftalosiyaninler, saflık dereceleri düşük olan bileşiklerdir ve karakterize edilmeye çalışıldıklarında, karakterizasyonun derecesi, ftalosiyanın üretiminin ana hedefi olan koyu mavi renkle sınırlı kalmaktadır. Boya pigmenti yapmak için, yeterli olmasına rağmen renk, modern bir kimyacı için yeterli bir karakterizasyon kriteri değildir. Bu doğrultuda bahsedilen bir ftalosiyanın karakterizasyonu için en azından elementel analiz ve kütle spektroskopisi verileri gereklidir [6].

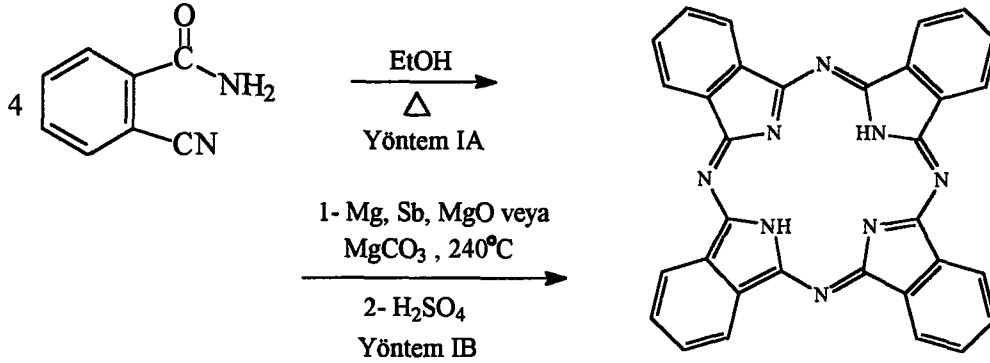
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Elde Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin ve substitue ftalosiyaninlerin hazırlanmasında, günümüzde kullanılmakta olan sekiz ana yöntem vardır. Bu yöntemler, genelde kullandıkları başlangıç maddeleri yönünden birbirlerinden ayrılırlar.

1.2.2.1. o-Siyano Benzamid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

Ftalosiyanın ilk eldesi olan bu yöntemde, Tcherniac ve arkadaşları o-siyano benzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak ftalosiyanini elde etmişlerdir. Verimi düşük olan bu yöntem, o-siyano benzamidin alkol içerisinde riflaksından ibarettir (Şekil 10 Yöntem IA).

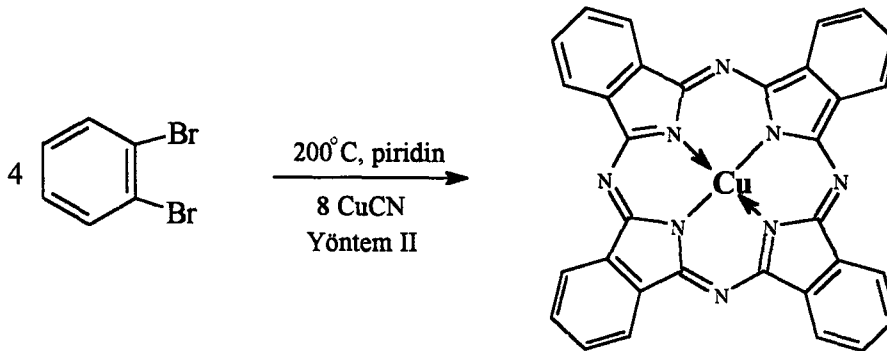
Daha sonra bu yöntemi geliştiren Linstead ve arkadaşları, Mg veya Sb metallerinin oksit veya karbonatlarını kullanarak önce metaloftalosiyanın elde etmişlerdir. Bunu takiben soğuk, konsantre sülfat asidi ile muamele sonucunda, metalin uzaklaştırılması ile ftalosiyanın sentezinde verimi, % 40'ların üzerine çıkarmayı başarmışlardır (Şekil 10 Yöntem IB) [20].



Şekil 10. o-Siyano Benzamid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

1.2.2.2. o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

Ftalosiyanın ikinci kez sentezi, 1927'de Dresbach ve Van der Weid tarafından yapılmıştır. Reaksiyonda o-dibromo benzen, bakır (I) siyanür ve piridin kullanılmış ve sonuçta % 23 verimle bakır ftalosiyanın eldesi başarılmıştır (Şekil 11) [21].



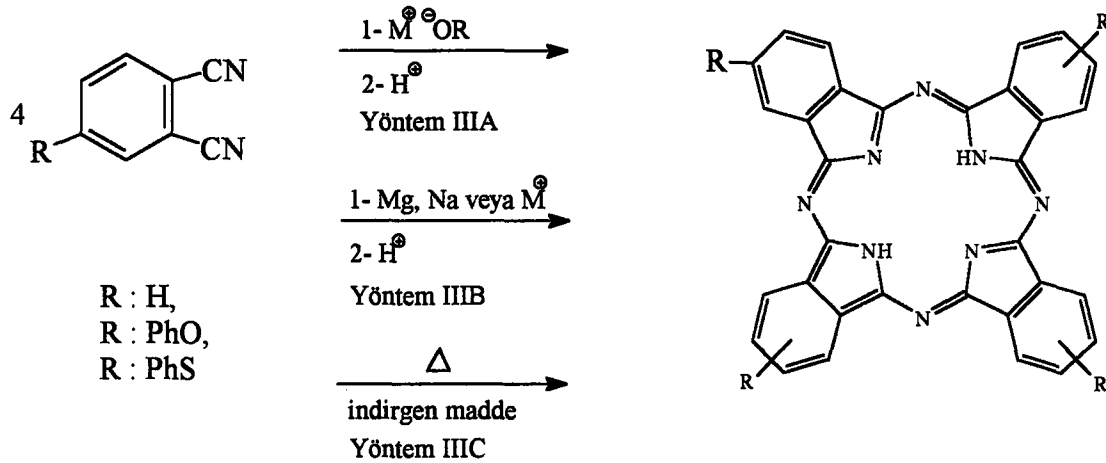
Şekil 11. o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

1.2.2.3. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitrilin sodyum veya lityum n-pentanoksit ile n-pentanol içerisindeki 135-140°C'deki muamelesi ftalosiyenin verir ki, buradan metallsiz ftalosiyanine konsantre sülfat asidi ile metalin uzaklaştırılması sonucu varılır. Bu yöntemle paralel bir yöntemde, ftalonitrilin 2-N,N'-dimetilaminoetanol içinde amonyak gazı ile reaksiyonunu içerir. Bu yöntemle elde edilen ftalosiyenin verimi % 90 gibi değerdir ve ele geçen ürün, kuvvetli bazik şartlara dayanıklıdır. Ayrıca bu yöntemle alternatif bir yöntem de alkoksit yerine 1,8-diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0]-non-5-en (DBN)'nin baz olarak kullanıldığı yine n-pentanol içinde 200°C'de gerçekleştirilen reaksiyondur (Şekil 12 Yöntem IIIA).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise Mg veya Na metali ile 200°C'de metaloftalosiyenin ve buradan da konsantre H₂SO₄ ile muamelesi ile metalin uzaklaştırılması sonucu metallsiz ftalosiyenin sentezlenir (Şekil 12 Yöntem IIIB).

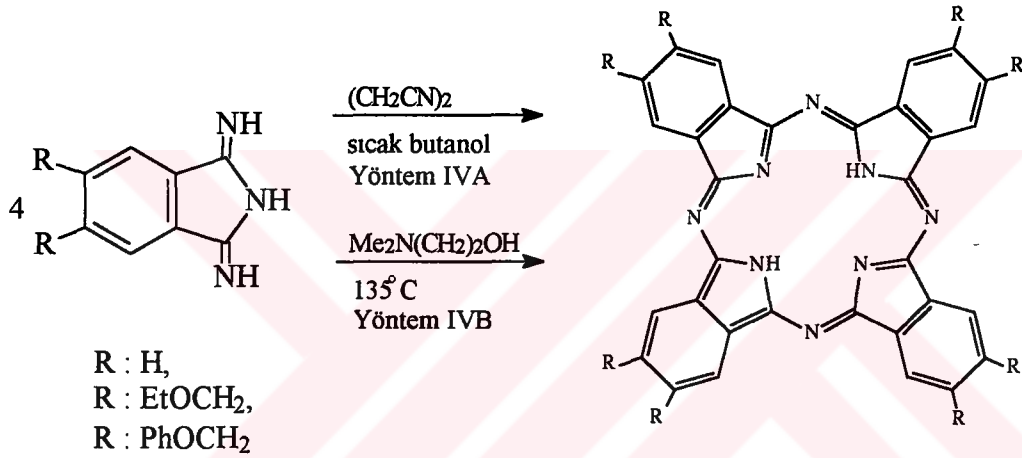
Ftalonitril ile başlayan başka bir ftalosiyenin elde yönteminde, yardımcı reaktant olarak hidrokinon, tetrahidro piridin veya 4,4'-dihidroksifenil kullanılır ve reaksiyon 180°C'de kapalı bir tüpte gerçekleştirilir. Bu yöntemle ftalosiyenin eldesinde verim yaklaşık % 43 civarındadır (Şekil 12 Yöntem IIIC) [20,22-24].



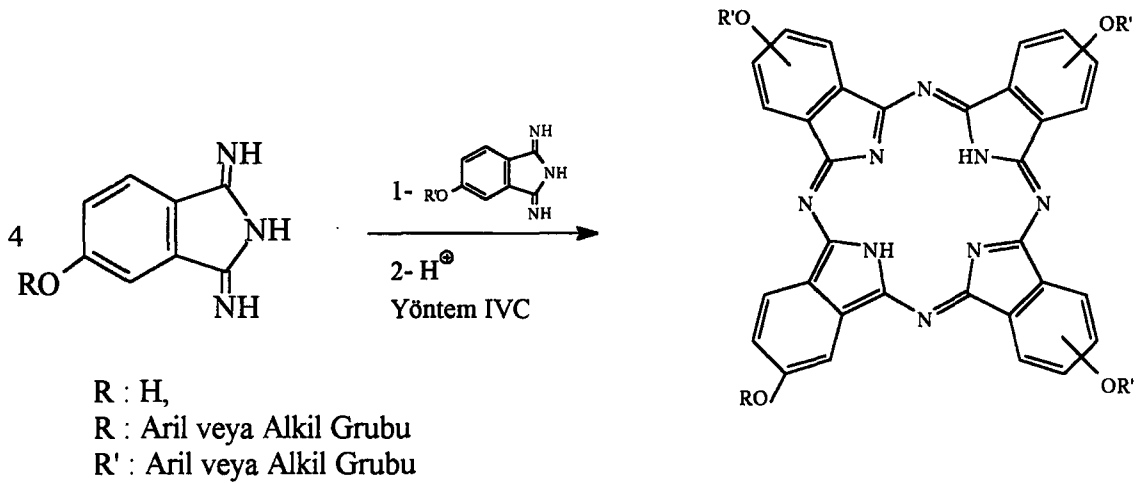
Şekil 12. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

1.2.2.4. 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

1,3-Diiminoizindolin, ftalonitrilin sodyum metoksitli metanoldeki çözeltisinden reflaks halinde iken amonyak gazı geçirilerek elde edilir [25]. 1,3-Diiminoizindolinden metaloftalosiyanın eldesi, sıcak formamit içerisinde MCl_2 'ler ile yüksek verimle gerçekleşmektedir. Metalsiz ftalosiyanın eldesinde ise izlenen yol; 1,3-diiminoizindolinin süksinonitril gibi hidrojen verici eşliğinde n-bütanol içerisinde reflaksını içerir (Şekil 13 Yöntem IVA). Hidrojen verici olarak N,N'-dimetilaminoetanol'ün kullanıldığı reaksiyon şartlarında ise tetrasubstitue ftalosiyanın 1,3-diiminoizindolin üzerinden eldesi mümkündür (Şekil 13 Yöntem IVB) [24,26].



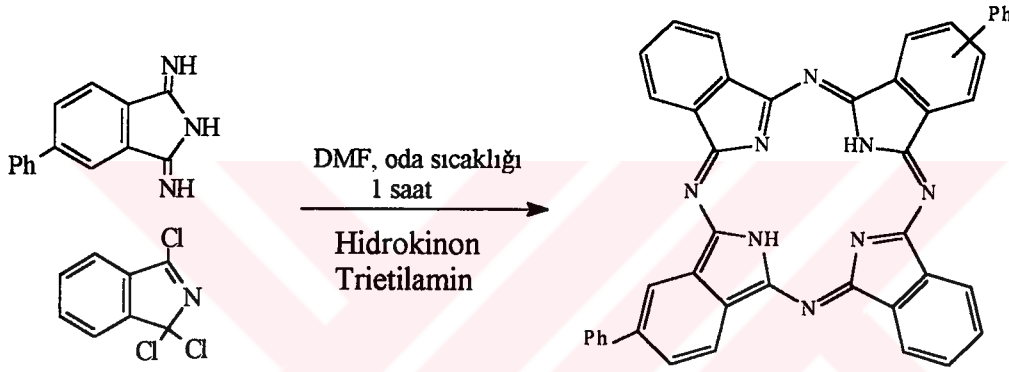
Şekil 13. 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Simetrik Ftalosiyanın Eldesi



Şekil 14. 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Simetrik Ftalosiyanın Eldesi

Bahsedilen bu yöntemde iki farklı substitue 1,3-diiminoizoidindolin türevinin kullanılması sonucu asimetrik ftalosiyanın elde edilmesi de mümkündür (Şekil 14 Yöntem IVC) [27].

Bu şekilde farklı substitue başlangıç maddeleri kullanarak asimetrik ftalosiyanın elde edilmesi yöntemine *çapraz kondenzasyon* adı verilir. Nadir de olsa disubstitue ftalosiyanın sentezi, çapraz kondenzasyona verilecek diğer bir ilginç örnektir. 5-Fenil-1,3-diiminoizoidindolin'in 1,3,3-trikloroizoidindolin ile oda sıcaklığında bir asit tutucu olarak trietilamin ve indirgen olarak hidrokinon eşliğinde verdiği reaksiyon, %7 verimle 2,16 ve 2,17-difenilftalosiyanın ile sonuçlanır. Bu reaksiyon, çapraz kondenzasyonla disubstitue ftalosiyanın eldesine iyi bir örnektir (Şekil 15) [28].

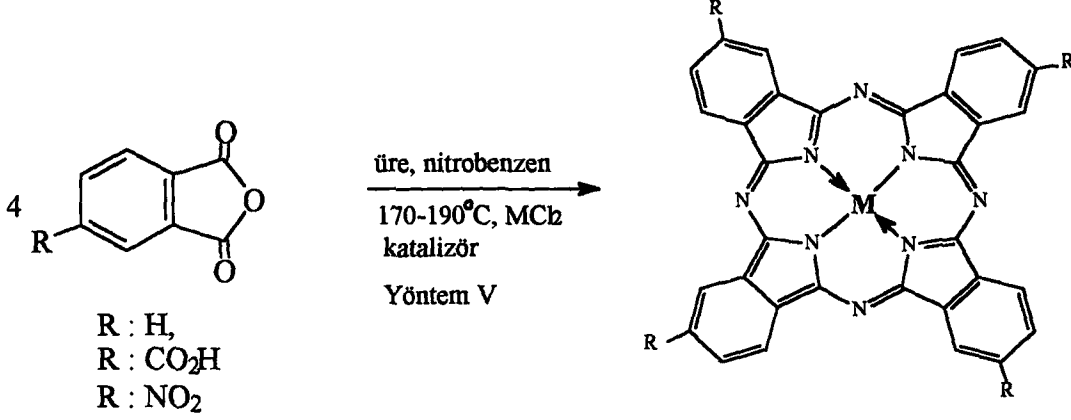


Şekil 15. Çapraz Kondenzasyonla Disubstitue Ftalosiyanın Eldesi

1.2.2.5. Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

Ftalik anhidrit veya benzer olarak ftalik asit, ftalimit ve ftalamit üzerinden ftalosiyanın eldesi önceden beri incelenen konulardandır [19]. Bu yöntemle substitue metalofthalosiyanınların hazırlanması mümkündür. Örneğin, son yıllardaki literatürlerde; trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidridin nitrobenzendeki çözeltisinin 170-190°C'de ve amonyum-molibdat katalizörlüğünde, üre ve CoCl_2 ile reaksiyonundan 2,9,16,23-tetrakarboksifthalosiyaninato kobalt (II) [29] veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato kobalt (II)'nin yüksek verimle elde edildiği [30] belirtilmektedir. Elde edilen bu metalofthalosiyanınlardan derişik asit muamelesi ile metalsiz ftalosiyanın eldesi mümkün olmakta, fakat düşük verimli olmasından dolayı pek kullanılmayan bir yöntemdir. Ayrıca Weber ve Busch [31] 2,9,16,23-tetrasülfoftalosiyani-

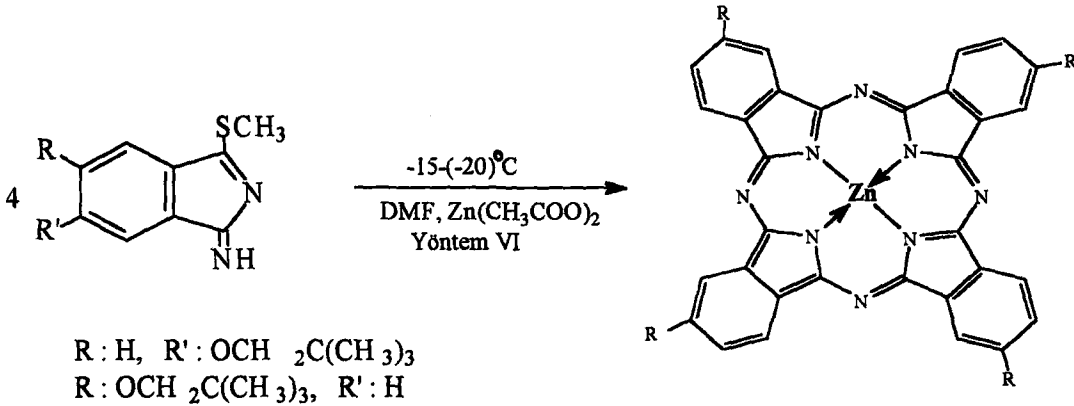
nato kobalt (II)'nin eldesinde anhidrit yerine 4-sülfoftalik asidin sodyum tuzunu kullanmışlardır (Şekil 16 YöntemV).



Şekil 16. Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

1.2.2.6. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

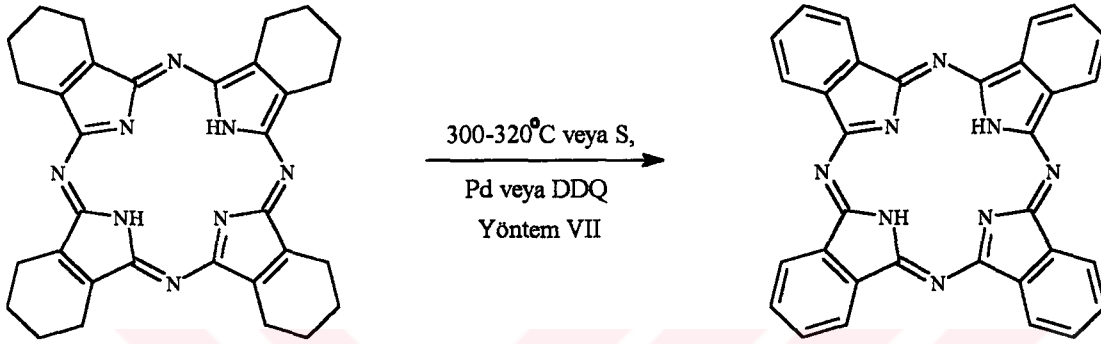
Son yıllarda ftalosiyanınların -20°C 'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda elde edilebilecekleri ortaya konulmuştur. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin'in 2-N,N'-dimetilaminoetanol içinde, oda sıcaklığında, kendi kendine kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, % 5-18'lik bir verimle ele geçer. Elde edilen ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15 $-(-20)^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilirse, % 5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato Zn (II) elde edilir (Şekil 17 Yöntem VI) [28].



Şekil 17. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

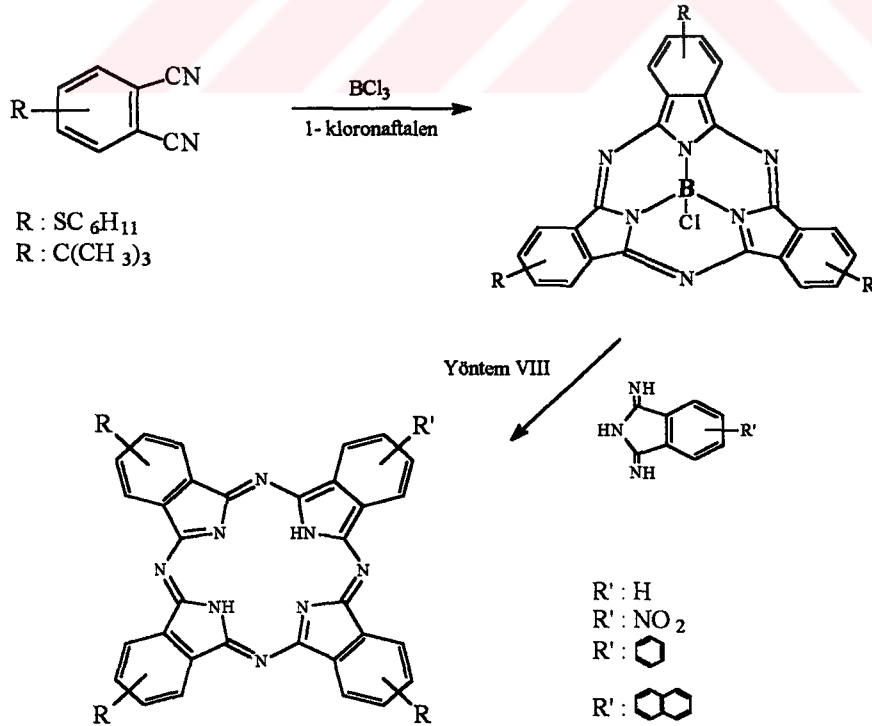
1.2.2.7. Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi

Bu dehidrasyon reaksiyonu, 300-320°C'de süblimasyon yolu ile kükürtle ısıtılarak, kloronaftalen içerisinde palladyum ile kaynatılarak veya 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzo-kinon (DDQ) ile muamele edilerek gerçekleştirilir. Ancak substitue ftalosiyaninler bu yöntemle elde edilemezler (Şekil 18 Yöntem VII) [33].



Şekil 18. Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi

1.2.2.8. Subftalosiyanin Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi

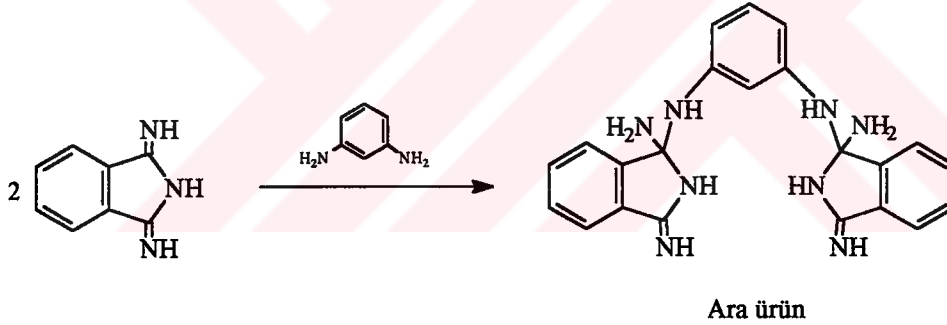


Şekil 19. Subftalosiyanin Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi

Ftalonitrilin bor kompleksi olan subftalosiyanın, ftalonitrilin BCl_3 veya benzil- BCl_2 ile DMSO ve klorobenzen, o-diklorobenzen, 1-kloronaftalen veya 2-kloronaftalen karışımındaki (2-1:1 v/v) reaksiyonundan oluşur [34-35]. Subftalosiyanınin substitue 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonu yine aynı çözücü sistemlerinde gerçekleştirilir ve % 10 verimle substitue asimetrik ftalosiyanınler elde edilir (Şekil 19 Yöntem VIII) [36].

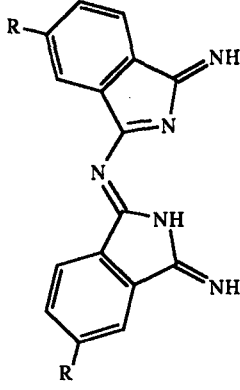
1.2.3. Ftalosiyanın Oluşumunun Mekanizması

Ftalosiyanınlerin bir çok yöntemle hazırlanması mümkündür. Bu sentetik yöntemlerden bazıları bilinen ara ürünler (intermediat) üzerinden yürür. Bir diammin bileşiğinin, 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan ara ürün izole edilerek belirlenmiştir (Şekil 20) [37]. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyanine ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imit-imit kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imit kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [38,39].

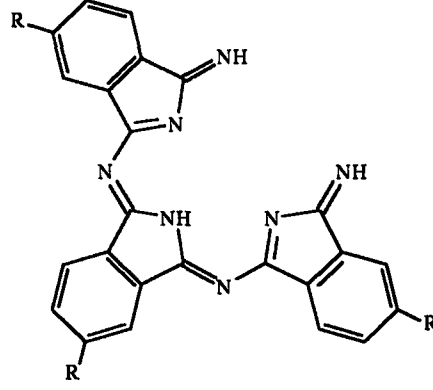


Şekil 20. Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu

Substitue asimetrik ftalosiyanın sentezinde, 1,3-diiminoizindolinin bir substitue ditiyoimit ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sırasında, izindolin türevi dimerik ve trimerik yapıdaki intermediatların oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 21) [40].



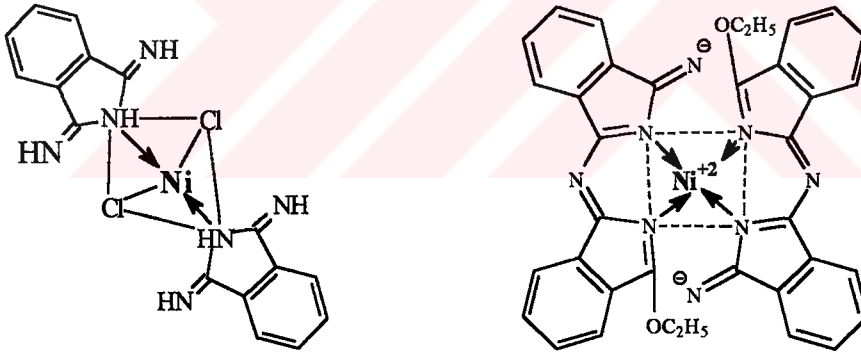
R : H veya $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$



R : H veya $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

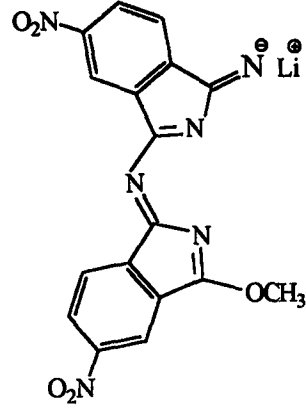
Şekil 21. 1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik İntermediatların Teorik Gösterimi

Hurley ve arkadaşları, nikel taşıyan ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizoindolinin nikel kompleksi şeklindeki iki tür ara ürünü izole etmeyi başarmışlardır (Şekil 22) [41].

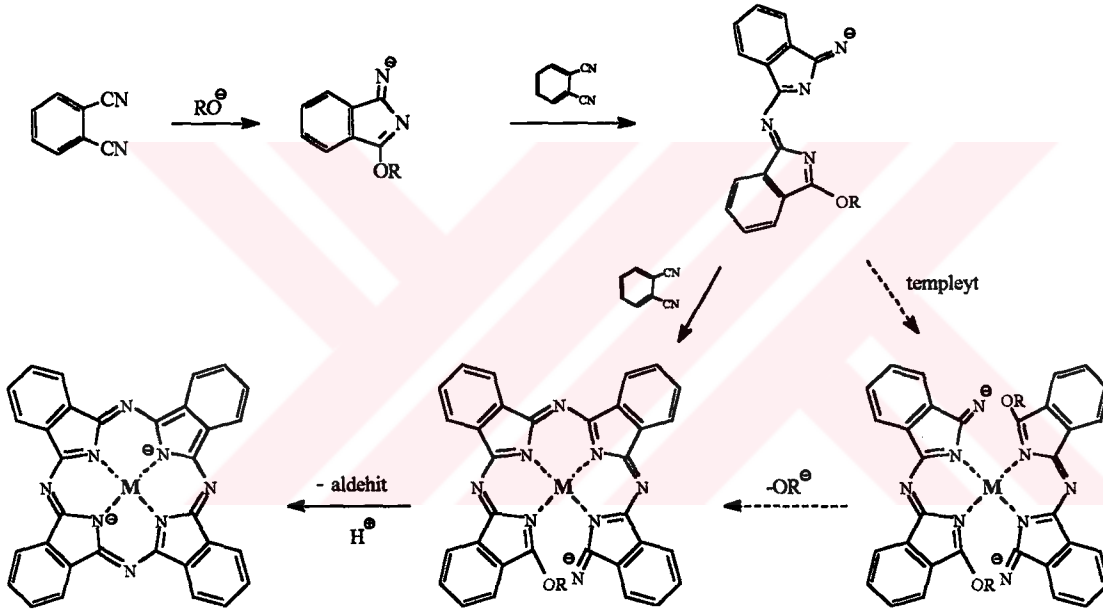


Şekil 22. 1,3-Diiminoizoindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Bazı Kararlı İntermediatlar

Oliver ve Smith yaptıkları bir çalışmada tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzunu izole etmeyi başarmışlar (Şekil 23) ve bu doğrultuda ftalosiyanın oluşumunun, oligomerik intermediyatlar içeren bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü ortaya koymuşlardır (Şekil 24) [42].

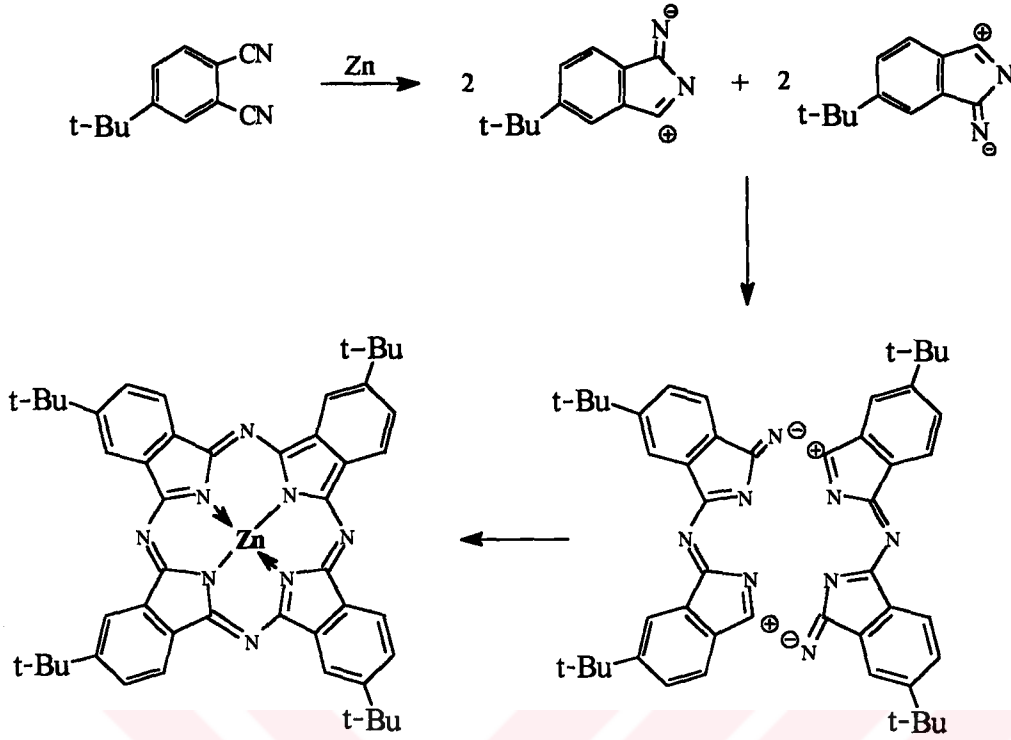


Şekil 23. Dimerik İzöindolin Türevi Lityum Tuzu



Şekil 24. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Bunlara ilave olarak 4-t-butilftalonitril'in Zn tozu ile 200°C'deki reaksiyonu (Yöntem III B), oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda sentezlenen tek izomerlerden farklı bir tek izomer ftalosiyanimle sonuçlanır ki bu bileşik 2, 9, 17, 24-tetra-t-butilftalosiyanimato-Zn(II) olarak isimlendirilir. Bu özel bileşiğin reaksiyon mekanizmasını açıklaya bilmek için daha önceki bilinen yöntemlerden farklı olarak reaksiyonun basit monomer ara ürünler üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Şekil 25) [43].



2,9,17,24-tetra- *t*-butilftalosiyano-Zn(II)

Şekil 25. Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2, 9, 17, 24-tetra-*t*-butilftalosiyano-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması

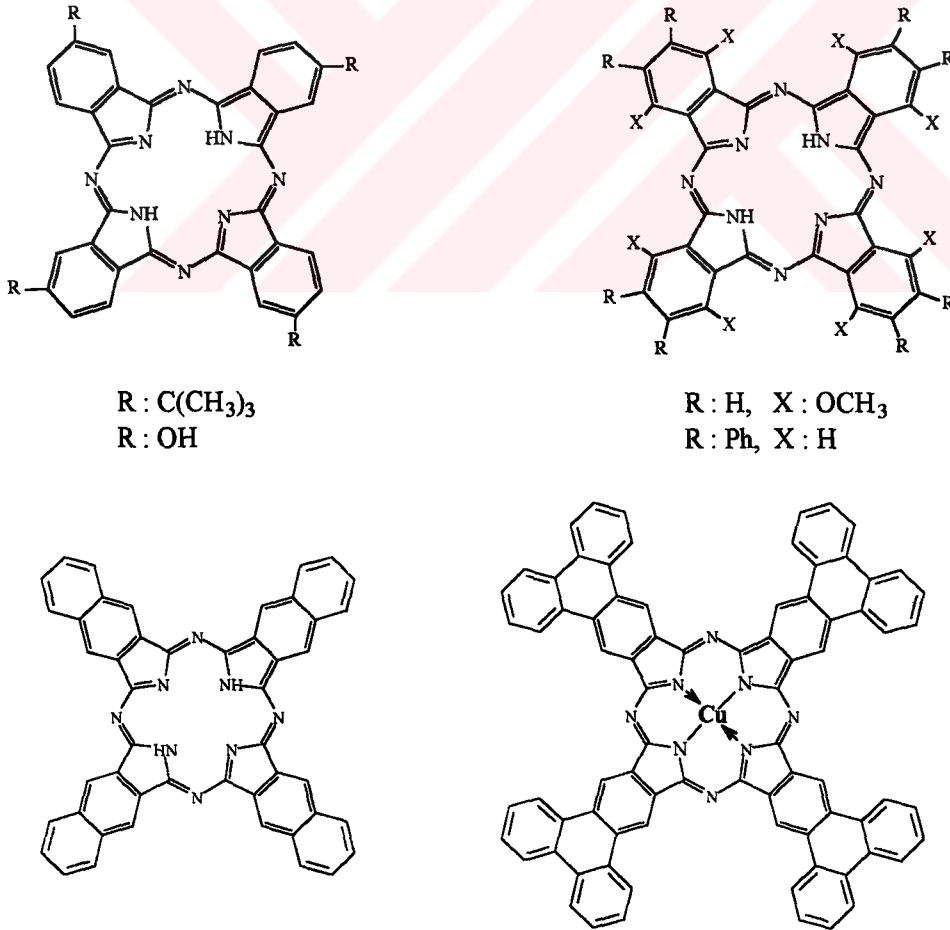
Elvidge ve Linstead izoindolin birimlerinin kondenzasyonunu içeren ftalosiyanın oluşumunun "hidroftalosiyanın" denilen intermediat ürün ile sonuçlandığını ancak bunun reaksiyon sırasında ftalosiyanine yükseltgendiğini açıklamışlardır [37]. Bununla birlikte bu tür bir ftalosiyanın oluşumunda hangi basamağın, yükseltgeme basamağı olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemlerle çok sayıda ftalosiyanın sentezlenmiş olmasına rağmen mekanizmalarını aydınlatacak çalışmalar tamamlanamamıştır.

1.2.4. Sıfırlama Yöntemleri

Ftalosiyanın ve metal ftalosiyanın türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya konsantre sülfürik asitte hazırlanan çözeltilerinin su ile yeniden çöktürülmesi ile sıfırlanabilirler [22, 23]. Ancak bu yöntem çok yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere

dayanıklı olan, substitue gruplar içermeyen ftalosiyanimlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır. Fakat çözünme yeteneği olan bazı metaloftalosiyanimlerin ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür [23].

Substitue ftalosiyanimlerin daha çok organik molekül özelliği göstermeleri sebebiyle ekstrem şartlara karşı dayanıklılıkları azdır. Bu yüzden klasik yöntemlerle saflaştırılmaları pek uygun olmayan bu maddelerin, substitue grubun yapısına bağlı olarak moleküldeki dipol momentin ve de maddenin çözünürlüğünün artması mümkündür. Ayrıca bu şekilde çözünürlüğü artan ftalosiyanim analoglarının derişik sülfat asidi içerisinde çözünmesi de maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. Bu yüzden derişik sülfat asidi ile çözüp, yeniden çöktürmek de substitue ftalosiyanimler için iyi bir saflaştırma yöntemi değildir. Polar organik çözücülerde çözünebilir ftalosiyanimlerin saflaştırılmasında en iyi yöntem, maddeyi alümina kolonundan kromatografi etmektir.



Şekil 26. Soğuk Konsantre Sülfürik Asit İle Saflaştırılamayan Bazı Ftalosiyanim Örnekleri

Ftalosiyeninlerin göstermiş oldukları fiziksel özelliklere göre saflaştırılmalarında belirli yöntemler önerilebilir. Bu doğrultuda substitue ftalosiyeninlerin saflaştırılmalarında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır :

a) Konsantre sülfat asidindeki çözeltilerinin su veya buz ile çöktürülmesi ile saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyeninler bu yöntemle tamamen saflaştırılamazlar (Şekil 26).

b) Amino-substitue ftalosiyeninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilmek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,

c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,

d) Slika-jel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün evapore edilmesi veya kristallendirme ile,

e) Jel-permasyon yöntemi ile,

f) Çözünürlük özellikleri az olan substitue ftalosiyeninler, çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözünüp uzaklaştırılması suretiyle,

g) Çözünebilir ftalosiyeninlerin, çözünmeyen safsızlıklardan, çeşitli çözücüler ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması veya kristallendirme ile,

h) Süblimasyon yöntemleri ile,

i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler.

Bu yöntemlerin kullanılmasında bazı zorluklar vardır. Soğuk konsantre sülfirik asit ile bütün ftalosiyeninlerin saflaştırılamayacağı daha önce de ifade edilmişti. Amino-substitue ftalosiyeninlerin temizlenmesinde ise derişik hidroklorik asit ile çözünürleştirme işlemi sırasında, diğer amino grubu içeren safsızlıklar da çözünürleştirilmekte ve böylece saflaştırma mümkün olamamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar, temel haldeki ftalosiyeninler için iyi sonuç vermektedir. Ancak, ftalosiyeninler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadırlar. Bu olay, kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyeninlerin küçük moleköl ağırlıklı safsızlıklarla

çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyanimler için en iyi saflaştırma yöntemi "ekstraksiyon" olarak önerilmektedir [6].

1.2.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

Suda çözünebilmesi için özel grup içeren ftalosiyanimler hariç, ftalosiyanimler suda çözünmezler. Substitue grup içermeyen ftalosiyanimlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri de azdır. Metal ftalosiyanimler, bazı özellikleri bakımından genel olarak ikiye ayrılırlar [44]. İlk gruptakiler Na, Li, K, Ca, Ba, Cd ftalosiyanimlerdir. Bunlar, organik çözücülerde çözünmez; vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asidik veya sulu ortamda metalsiz ftalosiyanimine bozunurlar. Diğer metalleri içeren ikinci grup metaloftalosiyanimler ise kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde orta derecede sıcaklıkta çözünürler ve vakumda 600°C'nin altında bozunmaksızın süblime olabilen, oldukça kararlı bileşiklerdir.

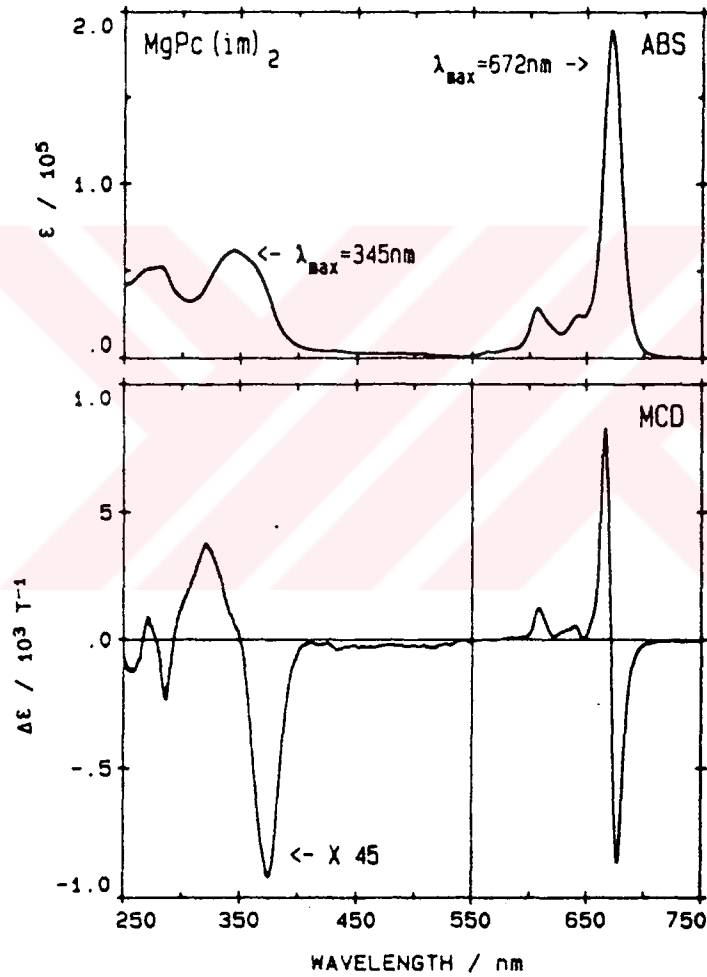
Asitlere karşı en dayanıklı ftalosiyanimler Cu, Zn, Fe, Co ve Pt ftalosiyanimlerdir. Bu moleküllerde metal atomunun çapı, büyüklük olarak ftalosiyanim molekülünün merkezine tam uygundur [45].

Ftalosiyanimler, görünen ışığı absorplarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopisi açısından çok ilginç özellikler gösterirler. Ayrıca bu bileşiklerin önemli diğer ilginç özellikleri ise; optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ve sıvı kristal özellikleridir.

1.2.5.1. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanimlerin tarihçesi, eşsiz spektral özellikleri ile başlar [21]. Porfirinler ve ftalosiyanimler, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik yapılardır. Bu özellikleri ile ftalosiyanimler, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV-VIS spektroskopisinde çok ilginç özellikler sergilerler. Boyar madde özelliğindeki bu maddelerin, renk derinlikleri bu eşsiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Molar absorptivite katsayıları çoğu kez 10^5 lt/mol-cm'yi geçen bu maddeler, görünür bölgenin sonu olan uzak kızıl bölgede 670 nm civarında absorpsiyon yaparlar. $\pi \rightarrow \pi^*$

geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona *Q bantları* denir ve ftalosiyaninler için karakteristiktir. Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 340 nm civarında gözlenirler. *B bantları* olarak isimlendirilen bu pikler de ftalosiyaninler için karakteristiktir [6]. Şekil 27'de imidazol halkaları ile koordine olmuş Mg ftalosiyaninin metilen klorür içindeki çözeltisinin absorpsiyon ve magnetik sirkular dikroizm (MCD) spektrumları görülmektedir. Burada Mg ftalosiyaninin seçilmesi, bir çok ftalosiyanini karakterize eden spektroskopik özellikler göstermesinden kaynaklanmaktadır [46].

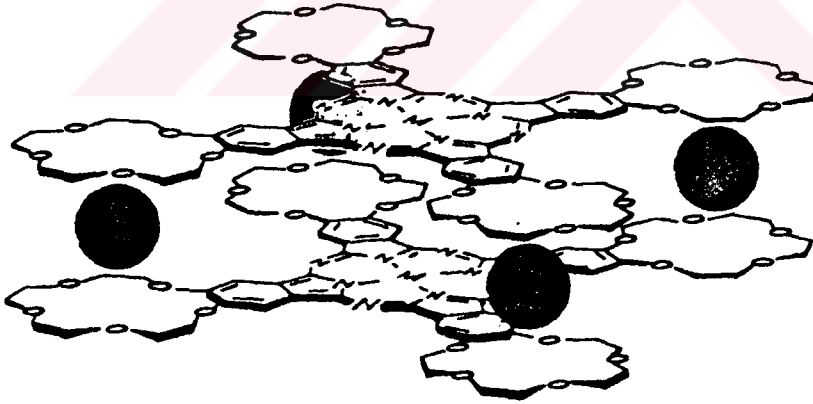


Şekil 27. Mg-Ftalosiyaninin CH_2Cl_2 'de alınan Elektronik ve MCD Spektrumları. 672 nm' deki pik, Q bandı iken 345 nm'deki B bandıdır. MCD Spektrumu, Q bandı altındaki A terimi ve B bandı altındaki A teriminin overlap serisi ile gösterilir

Ftalosiyeninlerin UV-VIS spektrumları, molekülün valans elektronlarının geçişleri sayesinde meydana gelirken; MCD spektrumunda ise maddenin emisyon spektrumu üzerine kuvvetli magnetik alanın etkisi ile oluşan değişiklikler gözlenir. Bu spektroskopik tekniği, porfirin ve ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda çok özel bir yöntemdir.

Ftalosiyeninlerin çözünmesinde, çoğunlukla halkayı veya merkezdeki metal atomunu ilgilendiren bir redoks reaksiyonunun söz konusu olduğu düşünülmektedir. Metalofthalosiyeninlerin halka sistemi ve metal atomu ile ilgili olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları hoş renklere sahip çözeltilerin ortaya çıkmasında etkilidir. Bu reaksiyonlar özellikle çözeltideki renk tonları üzerinde etkilidir. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri, kimyasal ve elektronik özellikleri konusunda yapılan çalışmaların esasını oluşturur. Özellikle çözelti kimyasında aksiyal bağlanma veya agrigasyon, metal atomu ile ftalosiyenin halkası arasındaki yük transferi ve merkez atomunun oksidasyonu gibi özellikler, ftalosiyeninlerin spektroskopik yöntemlerle incelenen fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleridir [47].

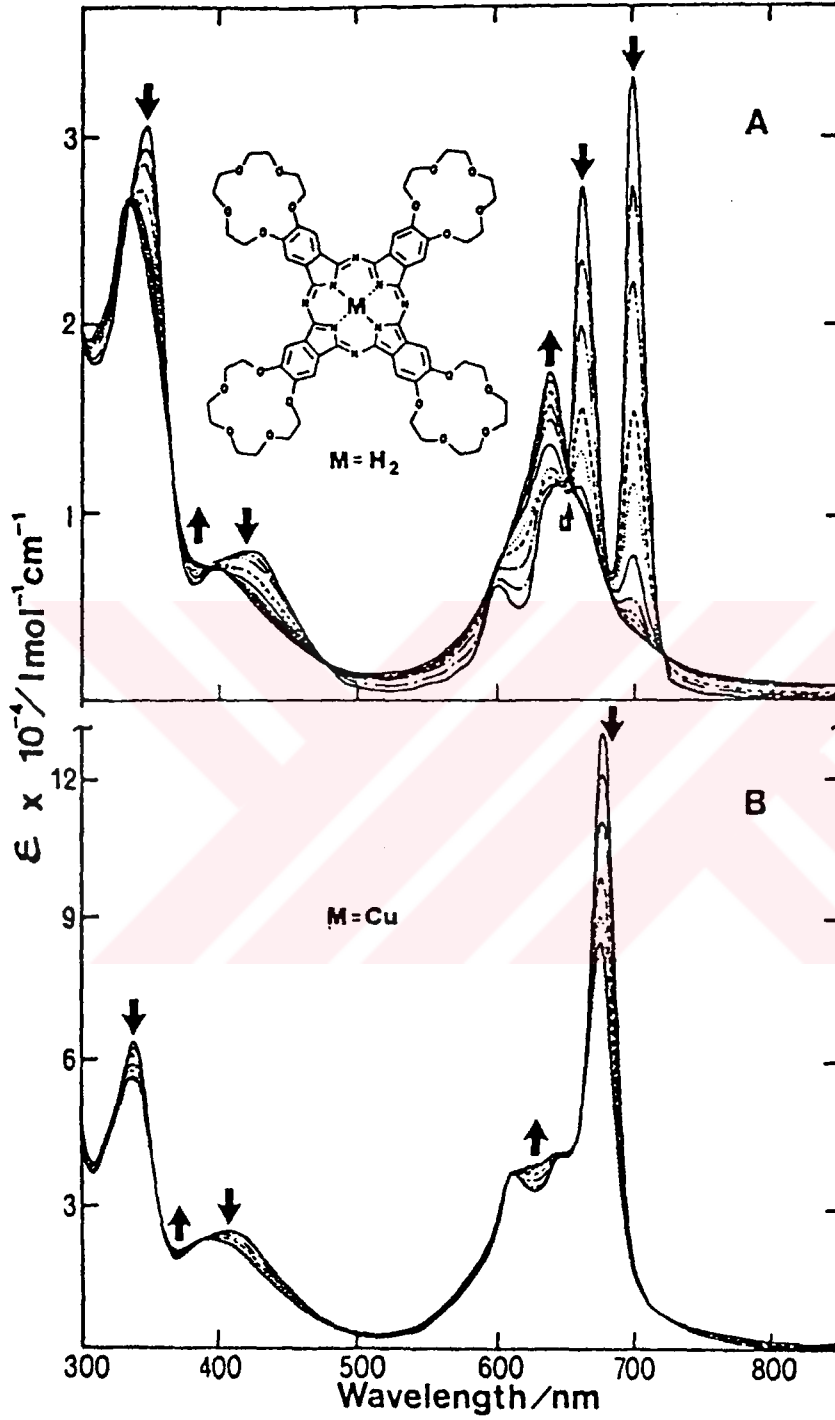
Ftalosiyeninlerin en çarpıcı çözelti özelliği olan agrigasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır. Burada agrigasyon (moleküllerin üst üste istiflenmesi)'a neden olan faktörler şöyle sıralanabilir :



Şekil 28. Tetrakis (Benzo-15-Crown-5) Substitue Metalotalosiyenin Makrosiklik Halka Üzerinden NH_4^+ , K^+ veya Ca^{++} ile Sandöviç Kompleks Oluşturarak Dimerleşmesi

a) Crown eter halkalarını veya diğer benzeri makrosiklik halkaları substituent olarak içeren ftalosiyeninlerin NH_4^+ , K^+ veya Ca^{++} gibi kanyonlarla verdikleri sandöviç şeklindeki

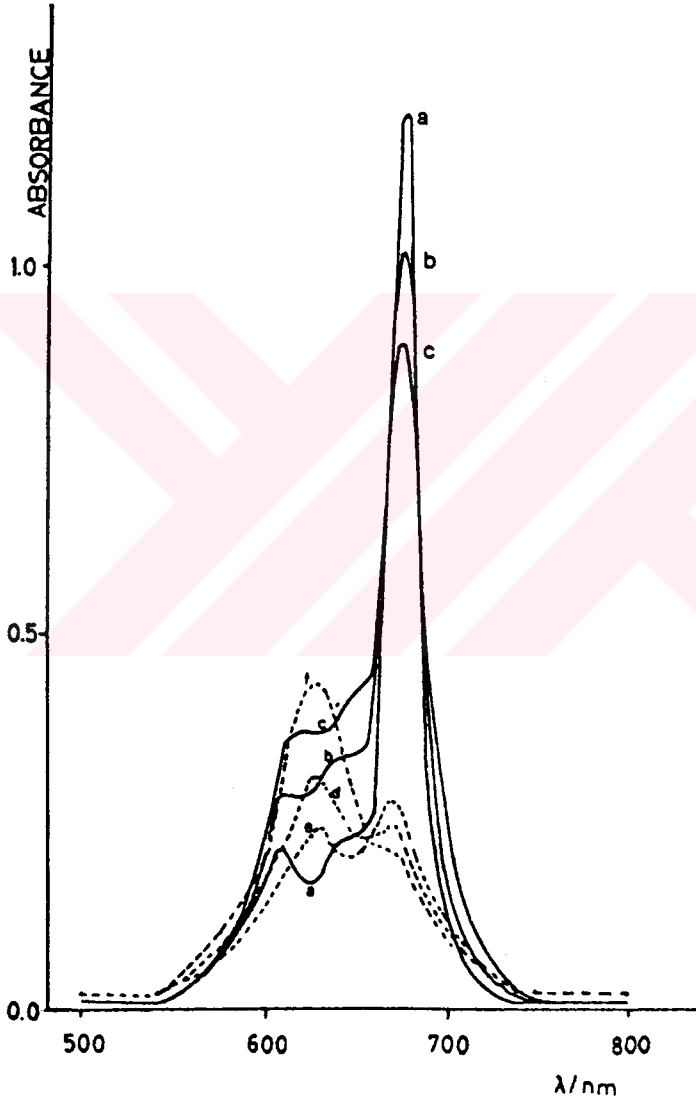
kompleksler, bu ftalosiyanın moleküllerinin makrosiklik halkaları üzerinden istiflenmelerine neden olurlar (Şekil 28).



Şekil 29. H_2Pc (A) ve $CuPc$ (B)'nin $CHCl_3$ İçinde 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

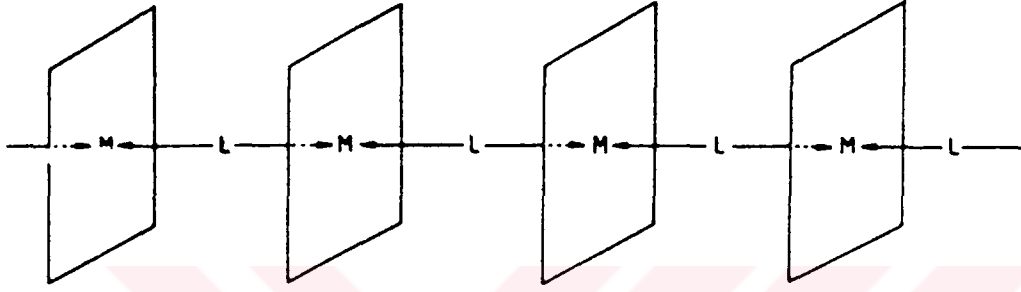
Agrigasyon olarak isimlendirilen bu olay ise monomer halindeki ftalosiyanın absorpsiyon spektrumunda monomer bantları olarak belirlenen 660-700 nm arasındaki Q bantlarının maviye kaymasına (görünür bölgede piklerin kırmızı bölgeden, daha düşük dalga boylu mavi bölgeye kayması) neden olur. Böylece 30-60 nm'lik kaymayla dimer pikleri olarak belirlenen yeni pikler 620-640 nm'de ortaya çıkar. Bu değişikliklerin yanında var olan absorpsiyon şiddetlerindeki azalmalar ve piklerin keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşmaları da yine agrigasyonun sonucudur (Şekil 29) [48].



Şekil 30. Substitue Grup olarak 18-Crown-6'yı içeren CuPc'in Absorpsiyon Spektrumunda Çözücüye Bağlı Agrigasyonun Meydana Geldiği Değişiklik (a) CHCl_3 , (b) CH_2Cl_2 , (c) piridin, (d) etanol, (e) n-butanol, (f) metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agrigasyona uğramaktadırlar

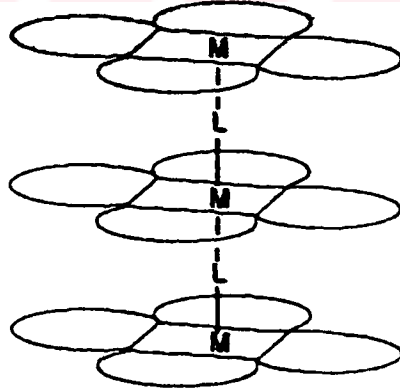
b) Substituent olarak makrosiklik halka veya farklı grupları içeren substitue ftalosiyanınların, farklı çözücüler içinde spektrumları alındığında makrosiklik substitue ftalosiyanınlerde katyonların neden olduğu agrigasyon değişikliklerine benzer değişikliklerin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 30) [7,36]. Organik çözügenlerde iyi çözünen ftalosiyanınlerde agrigasyona neden olan diğer bir etken de çözücü etkisidir [49,50].

c) Metaloftalosiyanınlerde, ftalosiyanın halkalarının merkezdeki atom üzerinden pirazin, tetrapirazin, 4,4'-bipiridin, p-disiyanobenzen gibi iki dişli ligantlarla birbirine bağlanması da "agrigasyon" olarak değerlendirilebilir (Şekil 31) [51].



Şekil 31. L = İki Dişli Aksiyal Ligantlarla Birbirine Bağlanan Metaloftalosiyanınler

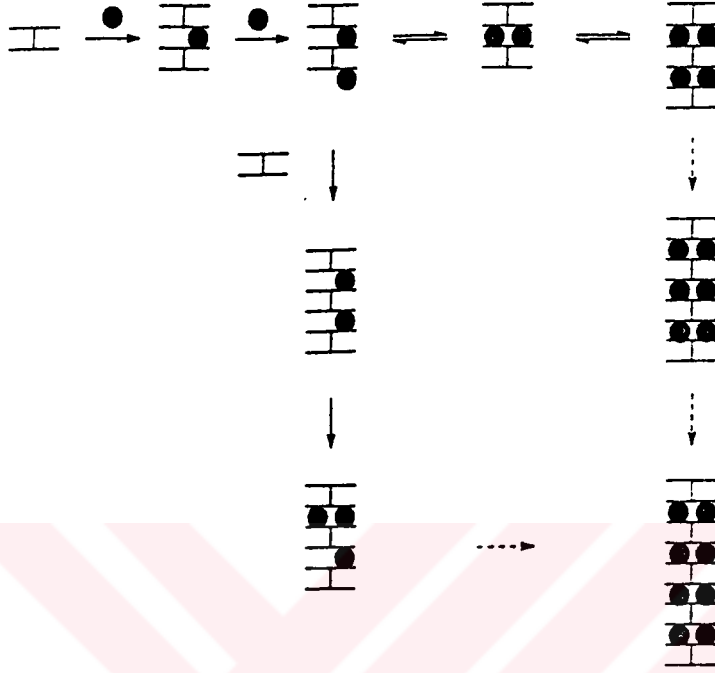
Makrosiklik halka içeren substitue metaloftalosiyanınlerin de L aksiyal ligantlar yardımıyla istiflenmeleri mümkündür (Şekil 32) [7].



Şekil 32. Makrosiklik Halka Olarak Crown Eter Halkası İçeren Metaloftalosiyanınlerin L Aksiyal Ligantları İle İstiflenmeleri

Substituent olarak benzo-15-crown-5 halkaları içeren dimerik ftalosiyanınlerdeki çeşitli katyonların makrosiklik halkalarla sandöviç kompleksler oluşturarak sebep olduğu

agrigasyonun mekanizması şematik olarak Şekil 33'te verilmiştir. Burada dimerik yapıdaki ftalosiyanimler, lutetyumun iki ftalosiyanim halkasıyla oluşturmuş olduğu sekiz koordinasyonlu $(Pc)_2Lu$ kompleksleridir [52].



Şekil 33. Crown Eter Substitue Dimerik Yapılı Ftalosiyanimlerde Katyonların Makrosiklik Halkalarla Sandöviç Kompleksler Oluşturmaları Sonucu Meydana Gelen Agrigasyon Mekanizmasının Şematik Olarak Gösterimi

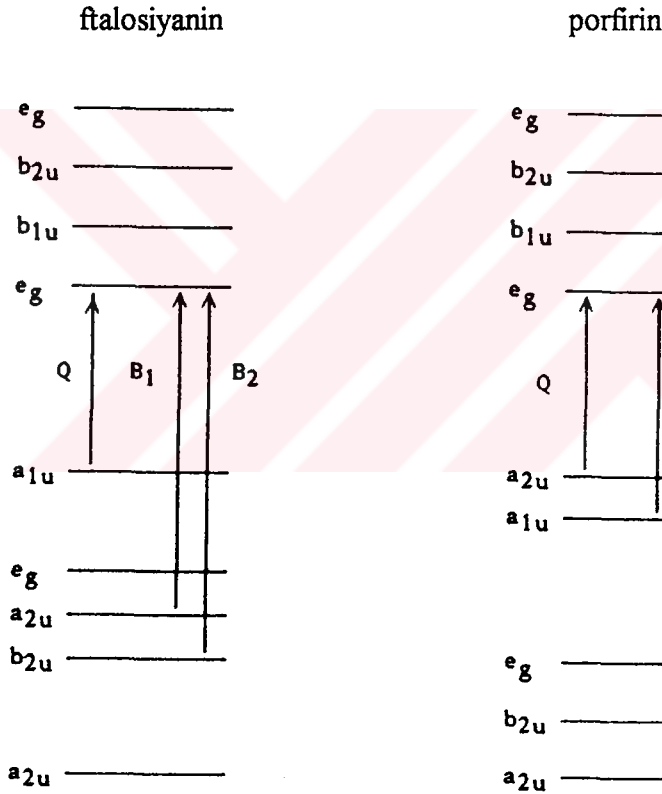
1.2.5.2. Elektronik Özellikleri

Ftalosiyanimlerin optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir ve bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumdaki değişiklikler sayesinde yapılmaktadır. Ftalosiyanimlerin bu spektrumları, kristal haldeki nümuneden, ince filim halindeki nümuneden, çoğu ftalosiyanimler için çözeltiden veya buhar fazı ölçümlerinden elde edilmektedir.

Elde edilen bu spektrumlardan H_2Pc 'nin absorpsiyon spektrumu ve MCD spektrumu optik açıdan klorofil-a ile çok benzerlikler göstermektedir. Ftalosiyanim moleküllerinin optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller

almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki ve dolayısıyla absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [6].

Ftalosiyanın absorpsiyon spektrumunda UV ve VIS bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin ve porpirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligantlarda da gözlenir. Şekil 34 porfirin ve ftalosiyanın halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bantlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrijlerin $^1A_{2u}$ veya 1E_u simetrijlerinden biri olabileceğini gösterir [53].



Şekil 34. Ftalosiyanın ve Porfirinlerin Absorpsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler

Ftalosiyanın için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [53].

Porfirinlerle ftalosiyanın arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosi-

yanin halkasında bağılı durumda bulunan pirrol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyanın redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

1.2.5.3. Sıvı Kristal Özellikleri

Maddenin katı, sıvı ve gaz hâzinden başka sıvı kristal durumu, maddenin dördüncü hali olarak düşünülebilir. Canlı ve cansız sistemlerde sıvı kristal yapısı mevcuttur. Canlılarda hücre zarlarında ve vücut dokularında bulunur. Laboratuvarlarda bazı organik moleküllerin (termotropik sıvı kristaller) ısıtılması ile iki ya da daha çok bileşenin (liotropik sıvı kristaller) karıştırılması ile hazırlanabilirler. Bazı hidratlı metal oksitleri (Fe, V, Mo) de sulu ortamda sıvı kristal halde bulunurlar.

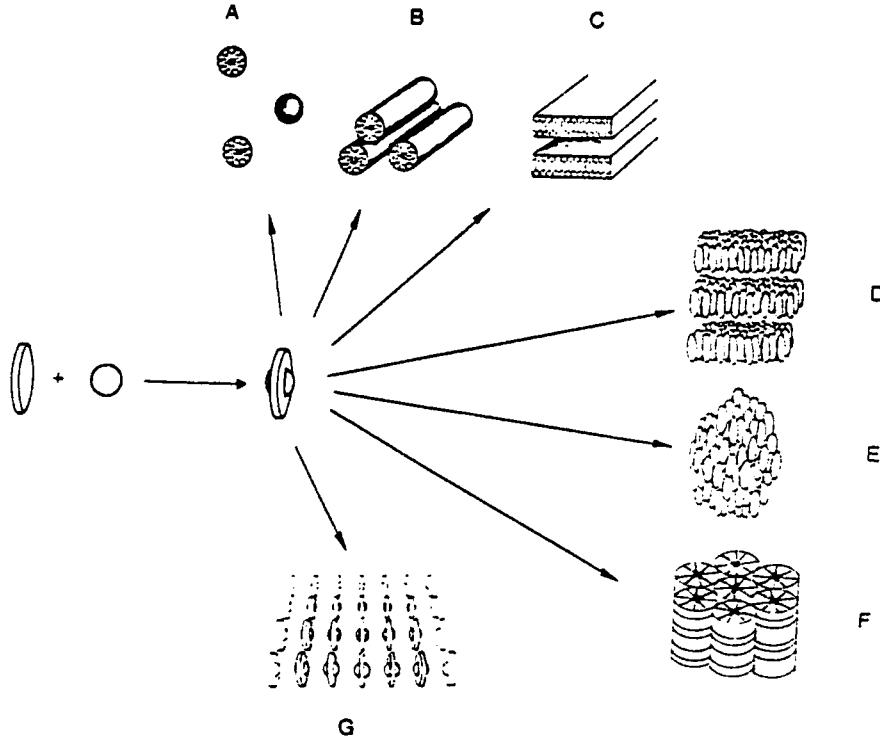
Sıvı kristal hal, maddenin hem sıvı hem de katı hale ait bir çok özelliğini bir arada gösterebilen bir ara hal durumudur. Şematik olarak şöyle özetlenebilir .



Sıvı kristaller iki önemli sınıfa ayrılırlar:

1.2.5.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Hem nematik hem de simetik özellikler gösterirler. Nematik moleküller üç yönde hareketlidirler ve bir eksen etrafında dönebilirler. Moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel ya da paralele yakın düzenlenmiş durumdadır. Simetik moleküller ise bir eksen etrafında dönüp, düzlemde iki yönde hareket edebilirler ve tabakalat halinde sıralanabilirler. Her bir tabakada moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel olarak yönelmiştir (Şekil 35).



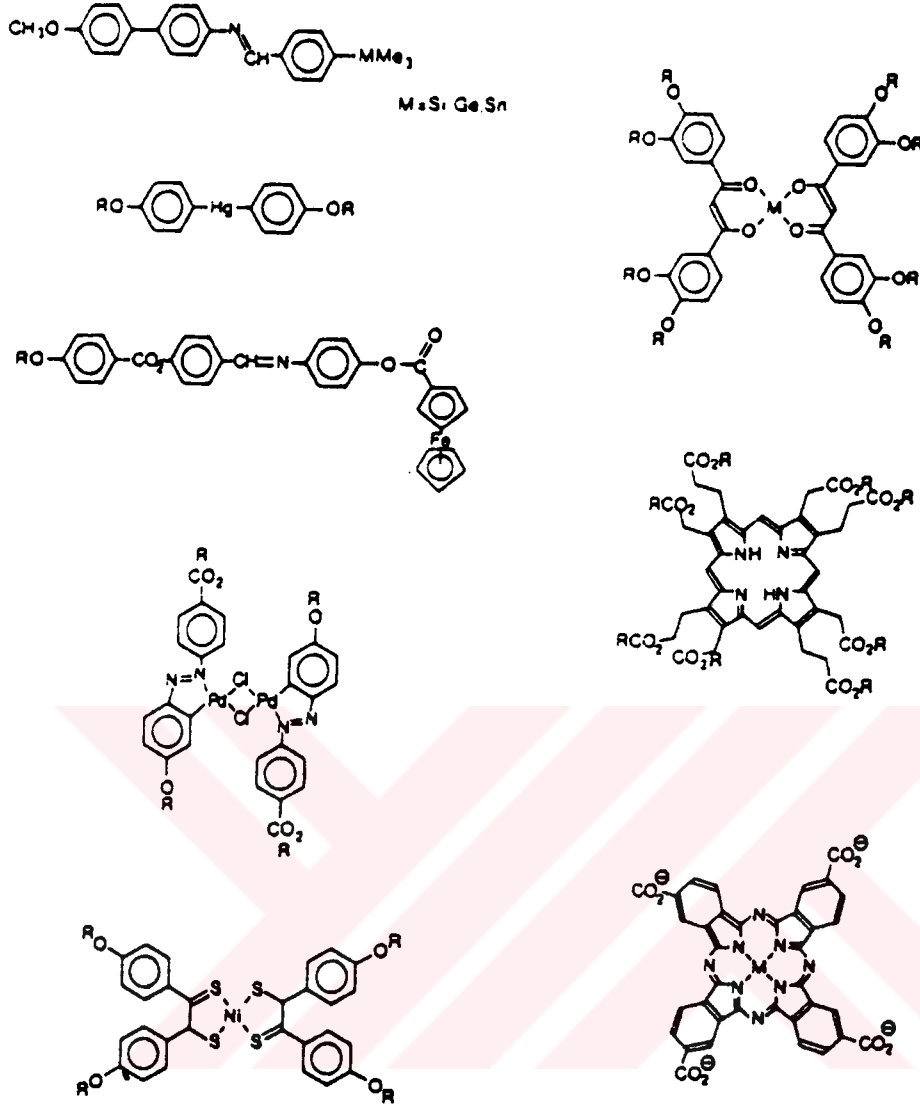
Şekil 35. Liyotropik Sıvı Kristaller : A : Miselle, B : Silindir, C : Lamel. Miseller kendi aralarında düzenlenerek üç boyutlu katı kristal yapılarını oluştururlar. Termoprotik sıvı kristaller : D : Simektik, E : Nematik, F : Diskotik, G : Katı Hal

1.2.5.3.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Amfifilik bileşik ile sudan oluşmuş iki bileşenli veya daha çok bileşenli sistemler liyotropik sıvı kristallerdir. Amfifilik bileşiklerde molekülün polar kısmı, maddenin suda çözmeye (hidrofilik) eğilimlidir. Molekülün kuyruk kısmı ise organik yapılıdır ve suda çözünmez [54].

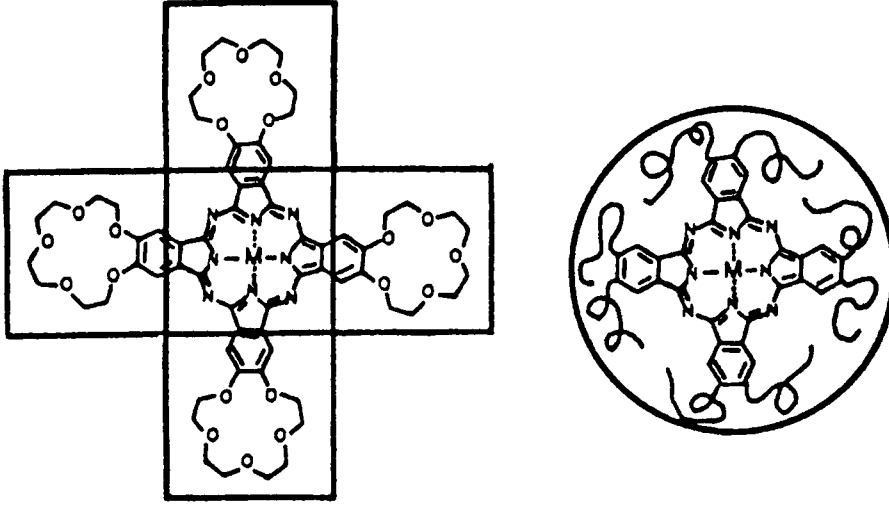
Halkalı yapıdaki ligantların meydana getirdikleri kompleksler de sıvı kristal özellik gösterirler. Bu özellik, molekülde hidrofilik ve hidrofobik kısımların varlığına bağlıdır. Bu tür komplekslerin çeşitli şekilde düzenlenerek meydana getirdikleri sıvı kristal yapıları Şekil 35'te görülmektedir [55].

Liyotropik ve termoprotik sıvı kristal özellik gösteren metalo organik bileşikler özet olarak Şekil 36'da verilmiştir [56].



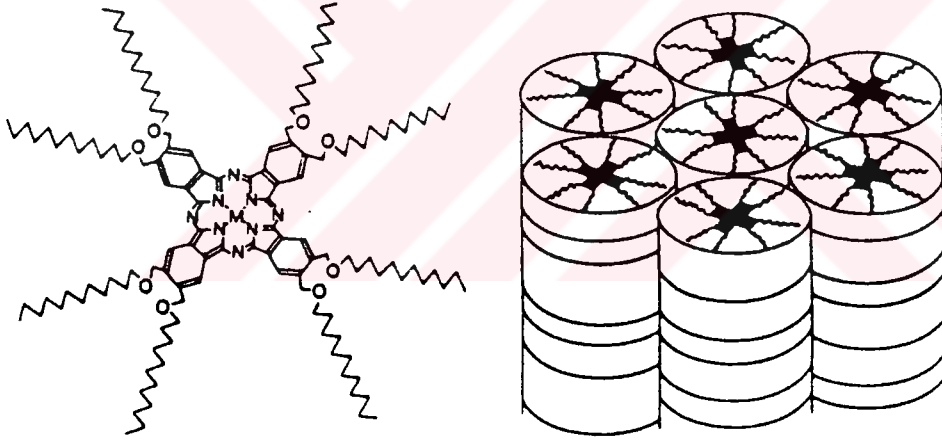
Şekil 36. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Metalo-Organik Bileşikler

Ftalosiyanın türevlerinin oluşturduğu termotropik sıvı kristaller bilinmektedir. Bu ftalosiyaninler, genellikle esnek olmayan aromatik halka sistemine bağlı esnek alkil zincirleri bulundurlar. Bu şekildeki ftalosiyaninler genellikle, bir silindir içinde bulunacak şekilde düzenlenirler. Makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyaninler ise topolojik düzenlenmeye meyillidirler (Şekil 37) [57].



Şekil 37. Substitue Ftalosiyenin İki Farklı Düzenlenme Modeli

Silindir biçiminde düzenlenen ftalosiyaninler, birbirleri üzerinde istiflenerek diskotik yapıdaki sıvı kristalleri oluştururlar (Şekil 38) [55,56,58].

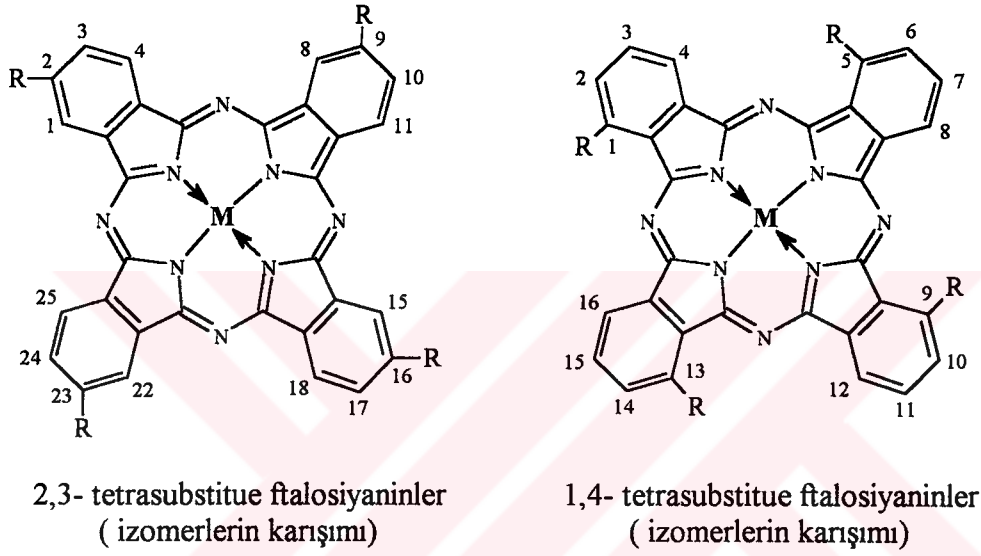


Şekil 38. Oktaalkoksümetil Grubu İçeren Substitue Metaloftalosiyenin Diskotik Yapılı Sıvı Kristal Oluşumları

1.2.6. Ftalosiyaninlerde İzomeri

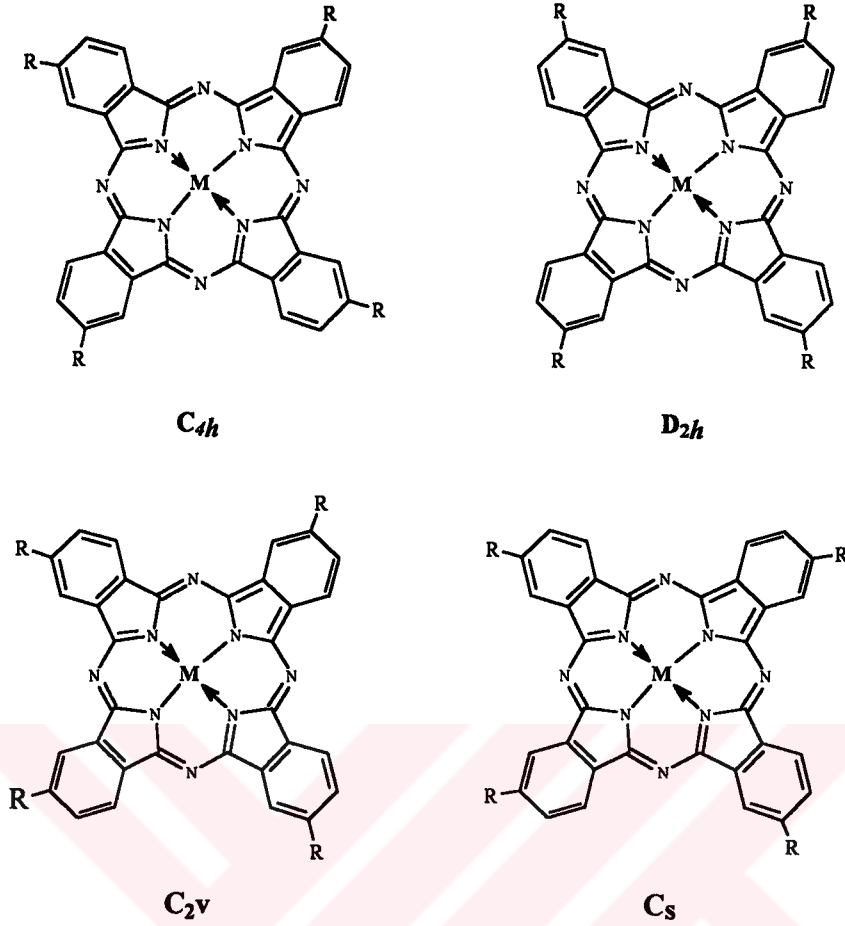
Ftalosiyaninler ve yapı olarak ftalosiyanine benzeyen bileşikler, malzeme biliminin değişik alanlarında uygulamalara imkan veren ilginç özellikler gösterirler. Tetra ve simetrik okta substitue ftalosiyanin türevleri non-lineer optik alanında Langmuir-Blodgett filimleri olarak organik yarı iletkenler kadar kullanışlı bileşiklerdir.

Okta substitue sistemlerden farklı olarak tetrasubstitue ftalosiyanimler dört yapısal değişik izomerin karışım, istatistik karışımı veya saf izomer olarak elde edilebilirler. Başlangıç maddesi olarak seçilen mono substitue ftalonitrilin substitusyon konumuna göre iki tip tetra substitue ftalosiyanim oluşumu beklenir. Bunlar 4-substitue ftalonitril için; 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) konumlarında substituent içeren izomerlerin karışımı olarak ele geçerken, 3-substitue ftalonitrilin başlangıç maddesi seçilmesi ile; 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) konumlarında substituent içeren izomerlerin karışımı ele geçer (Şekil 39) [59].



Şekil 39. Tetra Substitue Ftalosiyanimler

Saf izomerlerin elde edilmesinde prensip olarak iki yöntem mümkündür. Bunlardan birincisi; istatistik karışımların kromatografik olarak ayrılmasıdır. Bu konuda Hanack ve arkadaşlarının yapmış oldukları son çalışmalardan birinde geliştirdikleri yeni bir kolon dolgu malzemesi yardımıyla HPLC yöntemini kullanarak, 4-alkoksiftalonitrilden sentezlenen 2(3)-türünden dört farklı tetra substitue (C_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s simetrilerine sahip) ftalosiyanimin oluşturduğu izomerik karışımı ayırmayı başarmışlardır (Şekil 40) [60].



Şekil 40. 2(3), 8(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstitue Ftalosiyeninlerin Dört Farklı Yapısal İzomerisi

İkincisi ise, seçimli olarak saf izomerlerin sentezlenmesidir. Bu konuda özellikle 3-substitue ftalonitril ile yapılan çalışmalar olumlu sonuç vermiş ve Leznoff ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla 1, 8, 15, 22 veya 4, 11, 18, 25-tetrasubstitue ftalosiyeninleri saf izomer olarak sentezlemeyi başarmışlardır. [61,62]. Bununla birlikte 4-substitue ftalonitrille yapılan çalışmalarda oda sıcaklığı, reaksiyon şartı olarak denenmesine rağmen, saf izomerlerin elde edilebilmesi henüz mümkün olmamıştır [63]. Bu konuda yapılan çalışmalar dünyada farklı merkezlerde sürdürülmektedir.

Son birkaç yıl içinde en fazla ilgi çeken diğer bir sınıf substitue ftalosiyeninler ise asimetric substitue ftalosiyeninlerdir. Bunlar, yapılarında farklı izoindolin birimleri içerirler. Ayrıca bu bileşikler ilginç non-lineer optik özellikler gösterirler ve Lanmuir-Blodgett filimleri ve çapraz bağlı polimerler için önemli malzemelerdir. Bununla birlikte Zn ve Al

türevlerinin fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilirliklerinin araştırılması da amaçlanmaktadır [59]. Ancak burada da tetrasubstitue ftalosiyanimlerde karşılaşılan zorlukların aynısı ile karşılaşmakta ve sentezler sonucunda saf izomerlerin yerine, izomer karışımları elde edilmektedir [27,28,36,40,64].

1.2.7. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

Başlangıçta sadece boyarmadde olarak bilinen ftalosiyanimler, son yıllarda sanayinin bir çok dalında ve özellikle tıpta çok değişik kullanım alanları bulmuştur.

Metal ftalosiyanimlerin sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürdün tasviyesinde katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Fe, Cu, Ni, Co ve Pd ftalosiyanimler hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Co, Fe ve V ftalosiyanimler, yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidirler.

Metalsiz, Na, Fe, Co, Ni ve Pt ftalosiyanimler, hidrojenlenme katalizörü olarak; Cu ftalosiyanim ve diklorotitanyum ftalosiyanim, polimerizasyon katalizörü olarak kullanılırlar.

Metal ftalosiyanimlerin tümü, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar.

Ftalosiyanimler, renk verici özellikleri nedeni ile alüminyumun renklendirilmesinde, pigment olarak ise PVC, epoksi reçinesi, PET, plastik ve yanmaz plastik malzemenin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan ve çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılır.

Ftalosiyanimler, 1200-600°F arasındaki sıcaklıklarda son derece kaydırıcı özelliklere sahiptirler. Bu nedenle otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağlayıcı olarak kullanılırlar. Silikon ile metalsiz ftalosiyanimlerin karışımından oluşan maddeler de yağlayıcı olarak kullanılırlar. Pentaeritrol esteri ve Cu ftalosiyanim karışımı ile yapılan gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik kararlılık gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyanimlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyanim sodyum sülfonatları, kanserli hücreleri boyayarak işaretlemeye kullanılırlar. Cu ftalosiyanim mavisi ile askorbik asit bir arada kullanılarak, sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır [45].

1.2.8. Fotodinamik Terapi Alanında Ftalosiyaninler

Fototerapi, klinik tedavide görünür bölge ya da görünür bölgeye yakın dalga boylu ışınların veya bu ışınlara duyarlı maddelerin tedavi aracı olarak kullanılmasıdır [65]. Finsen, fototerapi kaynaklı tedaviyi 1890'larda *lupus vulgaris* adlı deride etkili tüberküloz virüsünü öldürmek için kullanmış ve bu keşfi ile 1903 yılında Nobel Ödülü'nü kazanmıştır [66].

Şimdilerde fototerapide en aktif araştırma alanlarından birisi "kanser fototerapisidir". Fotodinamik terapi olarak bilinmekte olan konu *Photodynamische Wirkung* (fotodinamik etki) olarak bir Alman Fizyolog tarafından canlı dokularda ışığa duyarlı materyallerin görünür ışık ve oksijenle kombinasyonunun canlı dokulara verdiği tahribatı anlatmak için kullanılmıştır [65].

Kanser fotodinamik terapisinin temel fikri :

- 1- Tümörlü doku tarafından seçimli olarak alınabilecek ışığa duyarlı bir materyal bulmak,
- 2- Bu materyali dokuya enjekte ederek, tümörlü hücreye diffüzyonu için gerekli süreyi tespit etmek,
- 3- Hedeflenen tümörlü dokuyu görünür ışık kullanarak yok etmek.

Bu yok etme işlemi sırasında, temel haldeki ışığa duyarlı materyal 26.30 Kcal/mol enerji seviyeli triplet hale uyarılır ki, bu uyarma kısa ömürlü singlet hal üzerinden gerçekleşir [67]. Bu triplet haldeki ışığa duyarlı materyal, diğer herhangi bir kimyasal varlıkla doğrudan reaksiyon verebilir. Bu reaksiyon, hidrojen veya elektron transferi ile gerçekleşen geçici radikallerin oluşumu ve bu radikallerin daha sonra oksijenle reaksiyon vererek oksijenlenmiş ürünleri oluşturmasıdır (I. Tip Fotooksidasyon). Alternatif olarak ışığa duyarlı materyal moleküler oksijen (O_2) ile tümörlü hücre içerisinde uyarılmış singlet halde 1 eV (23 Kcal/mol) enerjiye sahip oksijen oluşturmak (1O_2) için etkileşir. Bu oksijen, çevresinde oksidasyona hazır proteinin aminoasit kısımlarına (sistein, histidin, metiyonin, triptofan ve tirozin), nükleik asitlerdeki guanidin kısımlarına, doymamış lipitlere ve fosfolipitlere ve de steroidlere saldırabilir (II. Tip Fotooksidasyon) [68-72].

Ftalosiyaninler, porfirinlerin yoksun olduğu bir çok özelliğe sahiptirler. Bu özellikler kısaca şöyle özetlenebilir;

- 1- 650-800 nm aralığında göstermiş oldukları yüksek moleküler absorpsiyon katsayısı nedeniyle, bu dalga boyları için tatbik edildikleri dokuyu geçirgen hale getirirler. Ucuzdurlar. Güvenilir iyot lazeri olarak elverişlidirler. Mümkün olan en düşük dozlarda enjekte edilebilirler (0.2-0.5 mg/kg). Bu halleriyle ışığa duyarlı materyal olarak tümörlerin yok edilmesinde kullanılabilirler.
- 2- Saf bileşikler olarak hazırlanabilirler.
- 3- 400-650 nm arasında tamamen geçirgen olduklarından karanlıkta toksik etki göstermezler. Porfirinlerle karşılaştırıldıklarında, görünür ışığı daha çok absorplarlar.

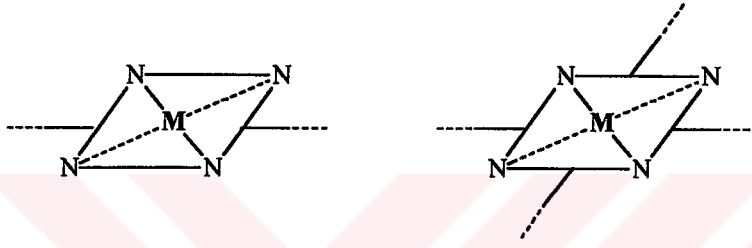
Ftalosiyanın fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyanınler fotobiyolojik olarak aktif iken Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir [73]. Ana iskelet üzerindeki substituentler ftalosiyanınlerin çözünürlüğünü etkilerken, fototoksosite ile bu parametreler arasında belirli bir ilişki olduğu gözlenmemiştir [74].

Ftalosiyanın boyalarının fotodinamik kanser terapisinde potansiyel kullanımı, bu bileşiklerin fotobiyolojisi açısından önemli bir ilgi kaynağı olmuştur. Bu bileşiklerin fotobiyolojisi; biyokimyasallarla reaksiyonları [75,76], enzim inaktivasyonu [77], kültüre edilmiş hücrelerin yok edilmesi [78,79], hayvanlardaki organların hassaslığı [80], hayvanlardaki tümörlerin yok edilmesi [81] ve ftalosiyanınlerin ışığa duyarlı materyal olarak kullanıldığı önceki çalışmaların özeti [82] olarak sıralanabilir. Ftalosiyanınlerin fotobiyolojik özelliklerini özetleyen önemli çalışmalardan biri, E. Ben-Hur tarafından 1987 yılında yapılmıştır [83].

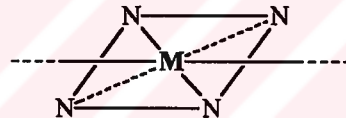
Sonuç olarak fotodinamik terapi, habis tümörlerin kontrolünde geleneksel protokolü tamamlamak için alternatif bir tedavi modelini amaçlamaktadır. Şimdiye kadar dünya çapında birkaç bin hasta fotodinamik terapi ile tedavi edilmiştir. Büyük bir çoğunluğunun bu tedaviye cevap vermiş olması, tedavide bu yöntemin gerçekten elverişli olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte fotodinamik terapi günümüzde, birkaç merkezde özellikle endoskopik yöntemle akciğer, bronşial ve oesofasial tümörlerin yok edilmesinde ve ameliyatlardan sonra tümör yataklarının fotosterilizasyonu için kullanılmaktadır.

1.3. Çok Çekirdekli ve Polimerik Ftalosiyaninler

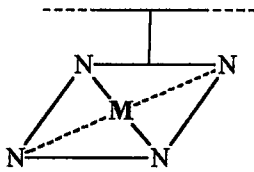
Ftalosiyaninlerin polimer zinciri ile kombinasyonu veya ftalosiyanin halkalarının kombinasyonu ile oluşan ftalosiyanin polimerler, özel amaçlı yeni maddelerin tasarımı için iyi birer araçlardır (Şekil 41) [6]. Metal iyonunun koordinasyonu üzerinden veya ligandın kondenzasyonu ile oluşan polimerik ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, koordine olan metal atomu ve kimyasal çevresi belirler. Hemoglobinin, bu kombinasyonun bulunduğu özellikleri yansıtan iyi bir örnektir. Burada, oksijen porfirin halkasındaki Fe(II) iyonuna tersinir olarak koordine olur ve metal atomları üzerinden kombinasyonun gerçekleştiği polimerik bir yapı meydana gelir.



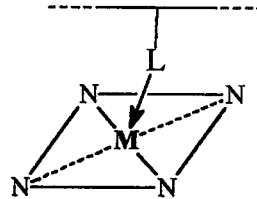
Ftalosiyanin halkalarının kombinasyonu ile oluşan polimerler :
Ftalosiyaninler (Network polimerler)



Metal atomunun aksiyal pozisyonlardan bağlanması ile oluşan polimerler :
Ftalosiyaninler



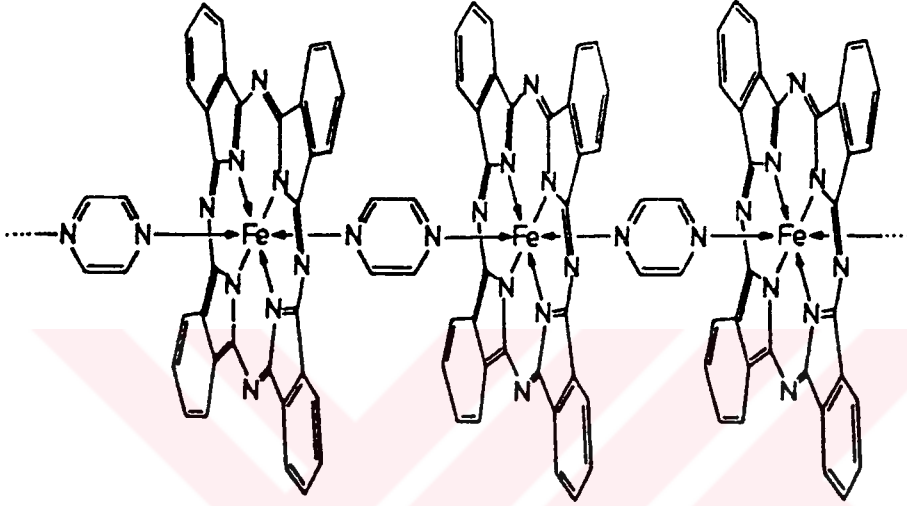
Bir polimer zincirine kovalent bağlı
polimer ftalosiyaninler



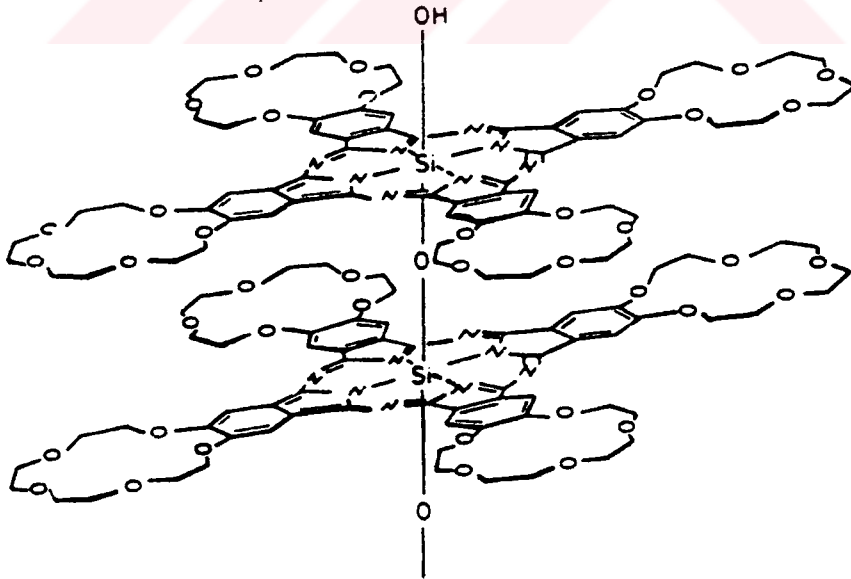
Bir polimer zincirine koordinatif olarak
bağlı polimer ftalosiyaninler

Şekil 41. Polimer Ftalosiyaninlerin Genel Yapıları

Hemoglobin yapısına model olarak hazırlanmış polimer ftalosiyaninler de mevcuttur (Şekil 31) [51]. Bunların hazırlanmasında ftalosiyanin halkası içindeki Fe(II) iyonu oktahedral kompleks oluşturmak üzere aksiyal konumlarından iki dişli ligantlarla birbirine bağlanırlar (Şekil 42). Özellikle IV A grubu elementlerinin oluşturmuş oldukları metaloftalosiyaninler aksiyal pozisyonlarına değişik grupların bağlanmasına imkan vermeleri açısından ilginçtirler. Bu kompleksler yine hemoglobine model olarak aksiyal konumlarından oksijenle bağlanarak polimer ftalosiyaninleri oluştururlar (Şekil 43) [84,85].

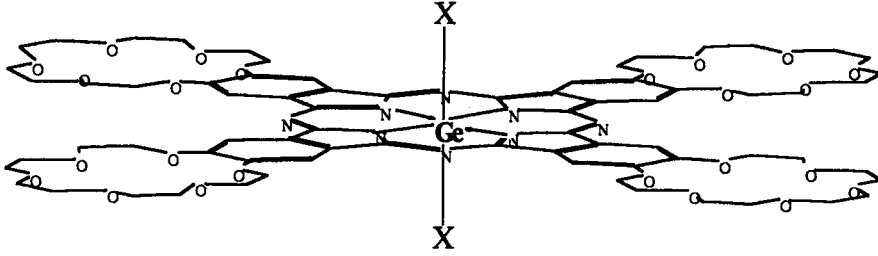


Şekil 42. Ftalosiyaninato (μ -pirazin) Demir (II)'nin Şematik Gösterimi



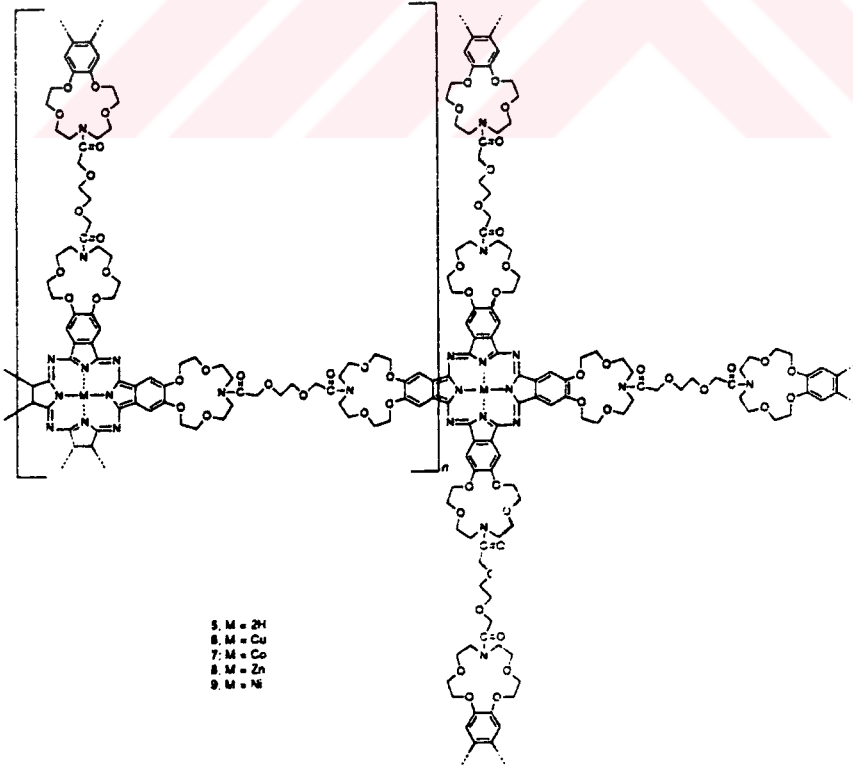
Şekil 43. Taç Eter İçeren Polimer Silisyum Ftalosiyanin

Bunların yanında IV A grubu metal-ftalosiyanimlerinden bazıları lineer yapılı polimerler oluşturabilirler. Lineer yapılı polimerik maddeler ise metalli makrosiklik iletkenlerin üretimi için önemli bir yaklaşımdır. Bu amaç doğrultusunda aksel pozisyonlarda sırasıyla klorür, hidroksit, tiyofenolat, Δ^1 -benzo-(15-crown-5) tiyolat grupları içeren yeni tetrabenzo-(15-crown-5) substitüeli Ge ftalosiyanimin sentezleri yapılmıştır (Şekil 44) [86].



Şekil 44. Aksel Pozisyonlarda Klorür, Hidroksit, Tiyofenolat Gruplarını İçeren Substitue Germanyum Ftalosiyanimler

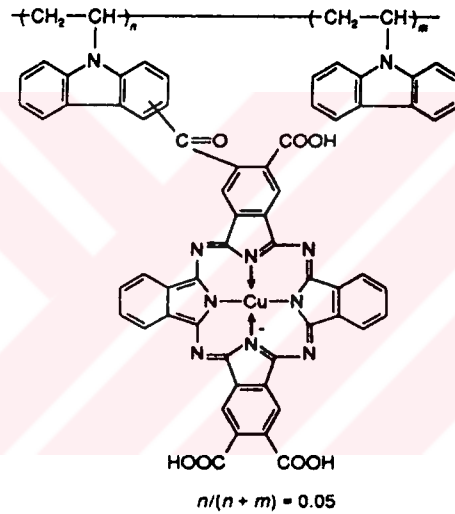
Network polimerler olarak da isimlendirilen ftalosiyanim halkasının polimer zincirinin üyesi olduğu polimer ftalosiyanimler, bir çok çözücüde çözünmezler ve yüksek sıcaklıklara



Şekil 45. Network Polimer Ftalosiyanimlere Bir Örnek

dayanıklıdır. İyi katalitik ve kimyasal aktiviteye sahip olan bu tür polimerlere iyi bir örnek, Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Monoazacrown eter bileşiğinin oligoetilenglikol köprüsü ile birbirine bağlandığı N,N'-(3,6-dioksa-1,8-dioksa-oktan-1,8-diyil) bis (15,16-disiyanobenzo-15-crown-5) bileşiğinin polimerleştirilmesi ile oluşan bu yeni maddenin elektriksel ve termal özellikleri incelenmiştir (Şekil 45) [87].

Ftalosiyanın polimer zincirlerine kovalent bağla bağlı olduğu polimer ftalosiyaninlerden çözünebilir özellikte olanlar da ilginç özellik sergilerler. Bu polimer ftalosiyaninler, özellikle elektron transfer ve fotoelektron transfer özellikleri açısından önemlidirler. Chen ve çalışma arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada, triformil substitue bakır ftalosiyanın polivinil karbazol zincirine bağlı olduğu polimer ftalosiyanın sentezlemişler (Şekil 46) ve fotoiletkenlik özelliğini incelemişlerdir [88].

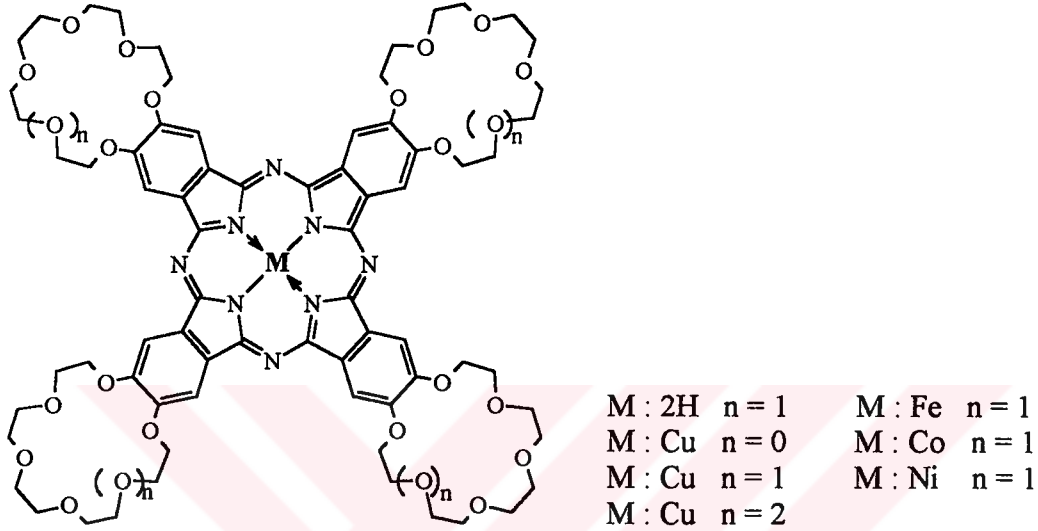


Şekil 46. Polimer Zincirine Kovalent Bağlı Polimer Ftalosiyanın Örneği

1.4. Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyaninler ve Son Gelişmeler

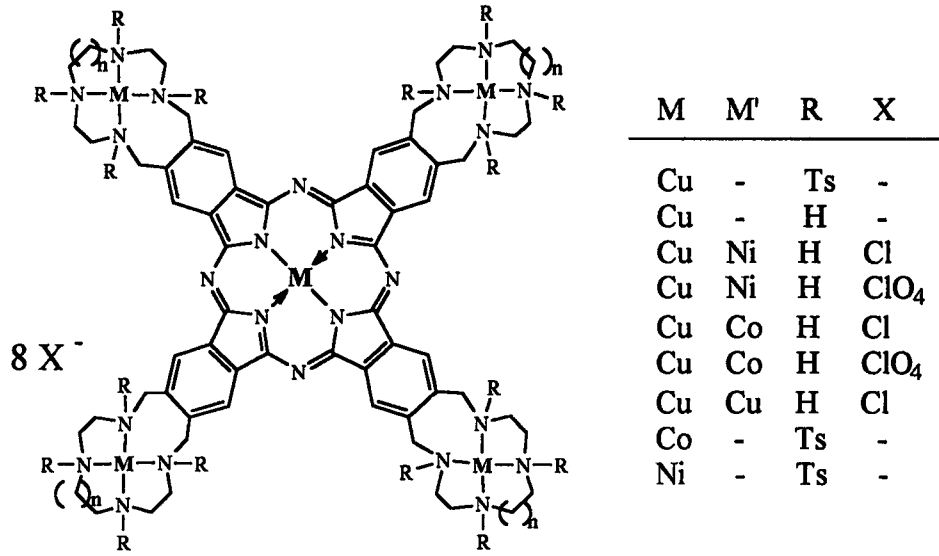
Substitue grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra(15-crown-5) substitue ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu-ftalosiyanın türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının [89] yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nottle ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma da sentezlenmiştir [90]. Daha sonraları Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5)'i ve bundan hareketle metallsiz ftalosiyanın ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanın türevlerini sentezlemeyi

başarmışlardır (Şekil 47) [91]. Yine bu yıllarda Notle ve arkadaşları çeşitli büyüklükte crown eter halkaları içeren ftalosiyanın türevlerini sentezlemişler ve "konak" özellik gösteren bu maddelerin agrigasyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 47) [7]. Takip eden yıllarda ise oktasubstitue benzo(15-crown-5) içeren Cu-ftalosiyanın yine Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [92].



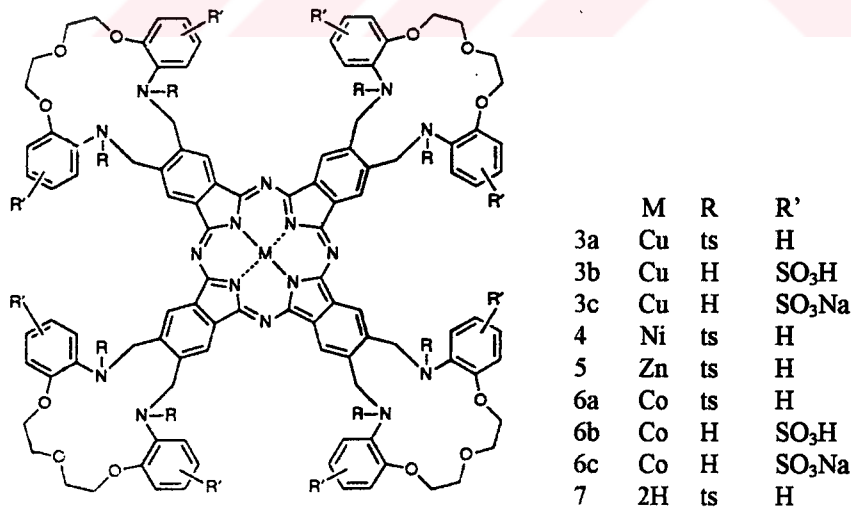
Şekil 47. Crown-Eter Halkası İçeren Substitue Ftalosiyaninler

1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitue ftalosiyaninlerin sentezi başarılı ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradentat ligantların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 48) [8,93]. Ağar ve arkadaşları da 11 ve 12 üyeli diaza ve triaza makrosiklik gruplar içeren substitue bakır ftalosiyaninlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [94].

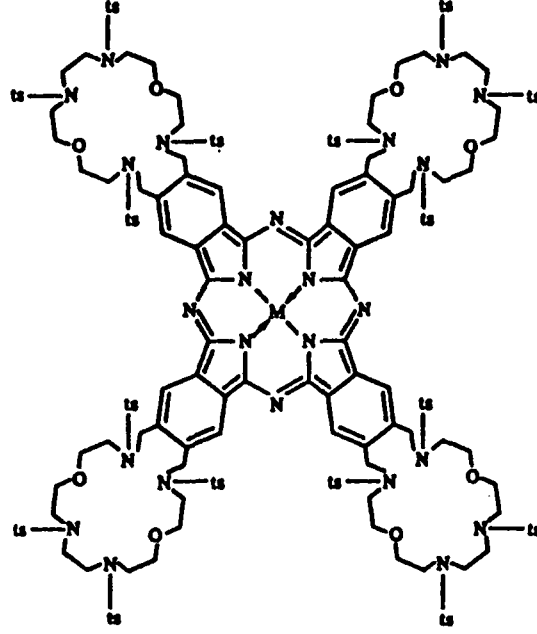


Şekil 48. Azacrown-Eter Halkası İçeren Substitue Ftalosiyanimler

Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklikleri substituent olarak içeren ftalosiyanimler de sentezlenmiştir. Doğal yapılarıdaki iyon kanalları oluşturma eğiliminde olan bu makrosiklik ftalosiyanimlerin elektrik özellikleri de incelenmiştir (Şekil 49) [9]. Buna benzer şekilde yine azot-oksijen karışık donörlü 20 üyeli makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyanimlerin sentezi de Gök ve Yıldız tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 50) [95,96].



Şekil 49. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Halka İçeren Substitue Ftalosiyanimler



Şekil 50. 20 Üyeli Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Halka İçeren Substitue Ftalosiyanimler

Elektrik ve optik özellikleri nedeniyle yeni türevleri sentezlenmekte olan ve özellikleri ortaya konulmakta olan makrosiklik substitue ftalosiyanimler, bu gün bilim adamları için oldukça ilginç araştırma konuları olmaya devam etmektedir ve bilim adamları yeni substitue ftalosiyanimleri hazırlayarak yepyeni ilginç özellikli malzemeler üretmek için yoğun bir çalışma içerisindeyler.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

- İnfrared Spektrofotometresi : Mattson 1000 ve Mattson 3000 FTIR Spectrophotometers
NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR Spectrophotometer
UV-VIS Spektrofotometresi : Unicam-UV2-100 ve Hewlett Packard HP8451A Diode Array UV-VIS Spectrophotometer
Kütle Spektrofotometresi : EI-FAB Kratos MS-50 Triple Analyzer ve Zapspec FAB-MS Mass Spectrometer
Elementel Analizör : Guelf Chemical Laboratories Ltd.

2.2. Kullanılan Maddeler

Katehol, sodyum hidroksit, 2-kloroetanol, kloroform, magnezyum sülfat, benzen, petrol eteri, piridin, tiyonil klorür, hidroklorik asit, glasiyal asetik asit, brom, BF₃-dieterler kompleksi, sodyum iyodür, aseton, etilen diamin, p-toluen sülfonil klorür, dietil eter, di(2-kloroetil) eter, potasyum karbonat, potasyum ftalimit, dimetil formamit, diklorometan, sodyum sülfat, % 100 hidrazin hidrat, silikajel, etil asetat, sezyum karbonat, n-hekzan, TMU (tetra metil üre), bakır (I) siyanür, sodyum siyanür, amonyum hidroksit (%25), Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, CoCl₂·6H₂O, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, PbO·2H₂O, dietilenglikol, n-amil alkol, DBU, P₄O₁₀, Merck, Fluka, Carloerba ve Alfa firmalarının saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

Etil alkol ve absolü alkol iç piyasadan temin edilmiştir.

Susuz Ni(CH₃COO)₂, CoCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂ ve PbO'in anhidro şekilleri klasik yöntemlere göre hazırlanmıştır [97].

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,2-Bis(hidroksietoksi)benzen Sentezi [98]

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 mL etil alkol konuldu ve Schlenk sisteminde degaz edilerek azot gazı ile doyuruldu. Azot atmosferi altında iken (55 g; 0.5 mol) katehol ilave edildi ve 50°C'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye (50.5 g; 1.2 mol) NaOH ilave edildi. NaOH'in çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 mL su ilave edildi ve çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra degaz edilerek tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltisine (96 g; 1.2 mol) 80 mL 2-kloroetanol bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika zarfında damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Damlatma sonrasında yağ banyosunun sıcaklığı 80°C'ye ayarlandı ve reflaks başladı. 20 saat reflaks edilen reaksiyon karışımında oldukça fazla oranda tuz oluştu. Reaksiyon tamamlandığında karışım, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan tuzu uzaklaştırmak için mavi banttı süzülde. Süzüntü evaporatörde yağimsı bakiye kalıncaya kadar deriştirildi. Ele geçen kalıntı 1.5 L kloroformda çözüldü, 100 mL % 10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 mL'lik porsiyonlar halinde su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Kloroformun evaporatörde uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edildi. Verim 40 g (% 40.4), e.n : 78-80°C. Gerekirse ürün benzen/petrol eteri karışımı ile kristallendirilebilir.

2.3.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi [98,99]

1,2-Bis(hidroksietoksi)benzen (30.9 g; 0.16 mol), 28 mL piridin (26.9 g; 0.34 mol) ve 142 mL benzen bir litrelik üç boyunlu bir balona konuldu. Yağ banyosunda 86°C'ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözüldü. Bu esnada reflaks başladı. Reflaks olmakta olan reaksiyon çözeltisine (40.5 g; 0.34 mol) 24.6 mL tiyonil klorür, bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edildi. Damlatmanın devam ettiğii sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğii gözlendi. Reaksiyon karışımı, ilave işlemini takiben bir gece (yaklaşık 16 saat) reflaks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3.55 mL derişik HCl'in 14.2 mL 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. Reaksiyon karışımı bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve alttaki sulu faz atıldı. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alındı evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kristalimsi madde klor türevinden ibaret olup; sonraki işlemler için kullanılabilir kadar temizdir. Verim 30 g (% 82), e.n : 63-64°C.

2.3.3. N,N'-Di(toluen-p-sülfonat)etilendiamin Sentezi [100]

Bir litrelik bir beherde (16 g; 0.4 mol) NaOH, 100 mL suda çözüldü ve (12 g; 0.2 mol) 13.5 mL etilendiamin bu çözeltiliye ilave edildi. Sürekli karışmakta olan karışıma (76.2 g; 0.4 mol) p-toluensülfonilchlorür'ün 400 mL dietileterdeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım bir saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz ham ürün süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün aseton/alkol karışımından (1 g madde başına 30:30 mL) yeniden kristallendirildi, süzüldü ve vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 74 g (% 80), e.n: 160°C (bozunma).

2.3.4. 1,14-Dikloro-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi [101]

Bis(2-kloroetil)eter (93 g; 0.65 mol) 77 mL ve iyice ezilmiş toz halinde K₂CO₃ (45.5 g; 0.33 mol), 50 mL kuru DMF içinde karıştırıldı. Bu karışıma 80°C'de yağ banyosunda karışır halde iken (24 g; 0.065 mol) N,N'-di(toluen-p-sülfonat)etilendiamin'in 75 mL kuru DMF'deki çözeltisi damla damla 6 saat içerisinde ilave edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde, düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Kalıntı, 100 mL diklormetanda çözüldü ve üç kez 75 mL'lik su porsiyonları ile yıkandı. Çözeltinin deriştirilmesi ile ele geçen ham ürün 95 mL benzende çözüldü. Bu çözeltiliye, çökmeye yetecek kadar yaklaşık 6 mL n-hekzan difüzlendi ve 5°C'de kristallendirildi. Madde, beyaz mikro kristaller halindedir. Verim 283 g (% 74).

2.3.5. 1,14-Di(ftalimido)-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi [101]

Potasyum ftalimidin (30 g; 0.16 mol) 160 mL DMF'deki çözeltisi 100°C'de karanlık ortamda karıştırılır halde iken 1,14-dikloro-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan'ın (31 g; 0.053 mol) 130 mL DMF'deki çözeltisi 250 mL'lik bir damlatma hunisi yardımıyla bu çözeltiliye 3.5 saatte damla damla ilave edildi. İlavenin tamamlanmasından sonra karıştırmaya bu sıcaklıkta 4 saat daha devam edildi ve reaksiyon karışımı yine bu sıcaklıkta bir gece bekletildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, yaklaşık 500 g buz-su karışımına döküldü ve buzlar tamamen eriyip, karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar devamlı karıştırıldı. Oluşan renksiz çökelek süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Ürün 200 mL diklormetanda yeniden çözüldü ve iki kez 200 mL'lik porsiyonlar halinde su ile ekstrakte edildi. Sulu fazlar atıldı. Diklormetan fazı Na_2SO_4 ile kurutuldu. Na_2SO_4 süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü, evaporatörde düşük basınç altında, kuruluğa kadar destillendi. Destilasyon balonunda kalıntı olarak ele geçen ham ürün 70 mL benzende tekrar çözüldü ve toplam hacmi 20 mL kalıncaya kadar evaporatörde destillendi. Bu çözeltiliye çökmeye yetecek kadar, yaklaşık 20 mL aseton ilave edildi ve soğukta kristallendirildi. Kristal ürün süzüldü ve vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 38.4 g (% 89.5).

2.3.6. 1,14-Diamino-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi [95,101,102]

1,14-Di(ftalimido)-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan (38.3 g; 0.05 mol), 500 mL absöü alkol içerisinde bulamaç haline getirildi. Schlenk sisteminde degaz edilerek argon ile doyurulan bu karışım, 14 mL % 100'lük hidrazin hidrat (14.7 g; 0.29 mol) damlatılarak ilave edildi. Bu esnada reaksiyon ortamında polimer görüntüsünde bir çökelek oluştu. Reaksiyon ilerledikçe çökelpmenin arttığı gözlemlendi. 12 saat geri soğutucu altında riflaks edilen reaksiyon karışımı, bu süre sonunda hafifçe soğutuldu ve 6 M HCl çözeltisi ile pH=1 oluncaya kadar asitlendirildi. Tekrar 1.5 saat riflaks edilen karışımında daha önce polimer görüntüsünde olan çökeleğin, tuz çökeleği görüntüsü aldığı gözlemlendi. Riflaks sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Çökelek süzülerek ayrıldı ve absöü

alkol ile yıkandı. Ele geçen süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi. Çözeltilerin evaporatörde düşük basınç altında tamamen destillenmesi sonucunda, yağimsı bir kalıntı elde edildi. Bu kalıntı 79 g NaOH'in 420 mL suda çözünmesi ile elde edilen (yaklaşık % 16'lık) çözeltide çözüldü. Diamin türevi madde bu çözeltiden 100 mL'lik porsiyonlar halinde kloroform ile üç kez ekstrakte edildi. Ekstrakt Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Süzüldü ve evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar destillendi. Beyaz kristalimsi madde elde edildi. Verim 21.0 g (% 81).

2.3.7. 6,9-Di(toluen-p-sülfonil)-1,14-di(toluen-p-sülfonilamino)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan Sentezi [101]

1,14-Diamino-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan'ın (20.9 g; 0.04 mol) 90 mL diklor metandaki çözeltisi ve (4.9 g; 0.12 mol) NaOH'in 90 mL'lik çözeltisi 500 mL'lik bir beherde karıştırıldı. Buz banyosunda soğutulan ve sürekli karıştırılmakta olan bu karışıma toluen-p-sülfonil klorür (22.1 g; 0.12 mol) katı halde porsiyon porsiyon ilave edildi. İlavenin tamamlanmasından sonra karışım oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. 250 mL'lik ayırma hunisine alınan reaksiyon karışımından diklormetan fazı ayrıldı. Sulu faz üç kez 80 mL'lik porsiyonlar halinde diklormetan ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Na_2SO_4 süzülerek uzaklaştırıldı. Çözelti evaporatörde yağimsı kalıntı elde edilinceye kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ham ürün (2.7x47 cm) silikajel kolonunda diklormetan, bunu takiben diklormetan-etilasetat (20:1, 10:1, 5:1 v/v) çözücü sistemleri kullanılarak temizlendi. Elde edilen yıkama çözeltilerinin evaporatörde, düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılması sonucunda renksiz kristalimsi madde elde edildi. Verim 16 g (% 49).

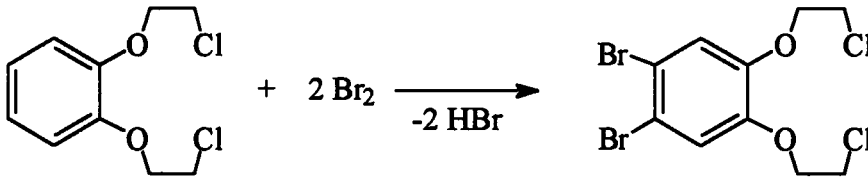
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (1) Sentezi

1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen (31.4 g; 0.31 mol) 150 mL glasiyal asetik asitte çözüldü. Çift cidarlı hücrede kriyostat yardımıyla 5°C'ye soğutulan bu çözeltiliye 1 mL BF_3 -dieterler kompleksi ilave edildi ve 13.7 mL bromun (42.4 g; 0.27 mol) 100 mL glasiyal

asetik asitteki çözeltisi 125 mL'lik bir damlatma hunisi yardımıyla 4 saatte damlatıldı. Bu süre sonunda kriyostattan alınan reaksiyon sistemindeki karışım 36 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sırada reaksiyon ortamında çok miktarda HBr ve bir çökelti oluştu. Reaksiyon sonunda karışım, 750 g buza döküldü ve 24 saat karıştırıldı. Ayrılan beyaz renkli çökelti süzüldü ve bol su ile yıkandı. Vakum desikatöründe kurutulan ham ürün, alkolden yeniden kristallendirildi. Verim 39 g (% 74.5), e.n : 80°C. (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 51'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Br ₂ Cl ₂
Hesaplanan (%)	: C: 30.57; H: 2.57
Bulunan (%)	: C: 30,65; H: 2,43
IR (KBr tablet), ν : cm ⁻¹	: 3109-3039 (Ar-H), 2993-2866 (C-H), 1584-1501 (C=C), 1451-1388 (C-C), 1254-1213 (Ar-O-C), 667 (Ar-Br), 657 (C-Cl).
UV-VIS (CHCl ₃) $\lambda_{\text{maks.}}$ (log ϵ) : nm	: 231 (4.20); 233 (4.14); 240 (4.48); 280 (2.78); 289 (3.98); 294 (3.99).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 7.16 (s, 2H, Ar-H); 4.30-4.25 (t, 4H, CH ₂ -O); 3.86-3.83 (t, 4H, CH ₂ -Cl).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 150.39; 122.49; 118.48; 79.04; 43.75.
MS (m/z) (EI)	: 394 [M+1] ⁺ , 393 [M] ⁺ , 392 [M-1] ⁺ , 372, 357, 345, 330, 317, 294, 279, 264, 241, 227, 213.

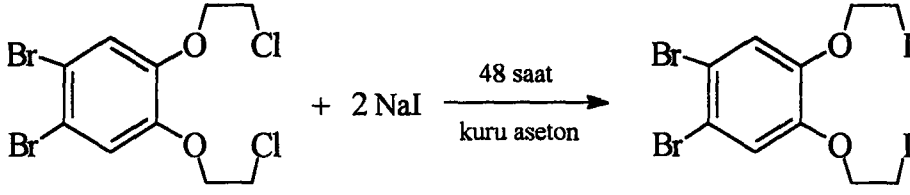


Şekil 51. (1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.2. 1,2-Bis(2-İyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (2) Sentezi

(1) Bileşiği (20 g; 0.05 mol) ve NaI (30.3 g; 0.2 mol) 500 mL kuru asetonla bulamaç haline getirildi. Yağ banyosunda ısıtılarak karıştırılan reaksiyon içeriği kurutucu takılmış bir geri soğutucu altında reflaks edilmeye başlandı. Bu esnada reaksiyon karışımındaki bütün katı kısımlar çözüldü ve karışım, çözelti halini aldı. Reflaks işlemine 48 saat devam edildi. Reaksiyon ilerledikçe önceleri bulanıklık halinde olan çökme, reaksiyon sonuna doğru tuz çökeltisi halini aldı. Reflaksın tamamlanmasından sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelek mavi banttı süzüldü ve kuru asetonla yıkandı. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi. Evaporatörde, düşük basınç altında tamamen çözücüsü buharlaştırılan çözeltiden geri kalan yağimsı bakiye, 300 mL kloroformda yeniden çözüldü. Kloroform çözeltisi iki kez 150 mL'lik porsiyonlar halinde su ile yıkandı ve MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Evaporatörde, düşük basınç altında kuruluğa kadar çözücüsü uçurulan çözeltiden geri kalan yağimsı kalıntı 5°C'de kristallendirildi. Oluşan yıldız şeklindeki kristal madde vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 19.4 g (% 67.3), e.n : 73-75°C. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 52'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Br ₂ I ₂
Hesaplanan (%)	: C: 20.79; H: 1.73
Bulunan (%)	: C: 20.97; H: 1.60
IR (KBr tablet), ν : cm ⁻¹	: 3097-3028 (Ar-H), 2935-2866 (C-H), 1591 (C=C), 1498-1361 (C-C), 1255-1209 (Ar-O-C), 666 (Ar-Br), 532 (C-I).
UV-VIS (CHCl ₃) $\lambda_{maks.}$ (log ϵ) : nm	: 231 (4.18); 233 (4.13); 241 (4.58); 281 (3.96); 288 (4.08); 294 (4.10).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 7.14 (s, 2H, Ar-H); 4.28-4.23 (t, 4H, CH ₂ -O); 3.47-3.40 (t, 4H, CH ₂ -I).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 150.11; 122.42; 118.47; 72.72; 41.17.
MS (m/z) (EI)	: 577 [M+1] ⁺ , 576 [M] ⁻ , 575 [M-1] ⁺ , 484, 421, 392, 369, 329, 265, 239



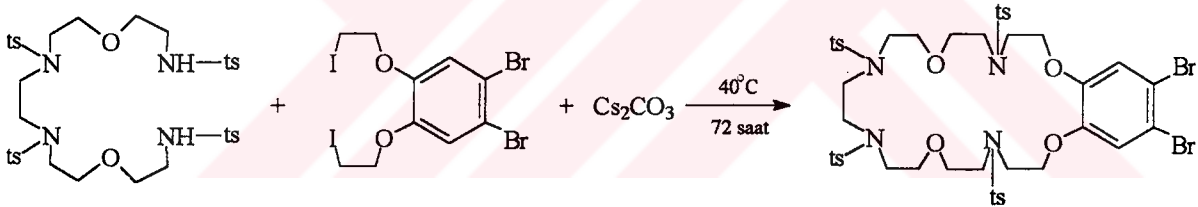
Şekil 52. (2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. 24,25-Dibromo-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sulfonyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22-didikontinhidrobenzo-[y][3,9,12,18]tetraaza[1,7,16,22]tetraoksa-tetradikontin (3) Sentezi

6,9-Di(toluen-p-sülfonil)-1,14-di(toluen-p-sülfonilamino)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan (15 g; 17.6 mmol) 600 mL kuru DMF içinde çözüldü. Bu çözeltiye (12.2 g; 37.5 mmol) ezilerek iyice toz edilmiş Cs_2CO_3 ilave edildi. Oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımı Schlenk sisteminde degaz edildi ve argon ile doyuruldu. 40°C 'de 1 saat karıştırılan reaksiyon karışımına, 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzenin (10.2 g; 17.6 mmol) 350 mL kuru DMF'deki çözeltisi yine argon atmosferi altında 4 saatte ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 72 saat daha karıştırıldı. Bu sırada reaksiyonun gidişi TLC'de Aseton/kloroform/petroleteri (2:3:5) ile kontrol edildi. Sonuçta oluşan karışımın çözücüsü evaporatörde, düşük basınç altında tamamen destillendi. Geri kalan bakiyeye 250 mL su ilave edildi ve karıştırıldı. Oluşan karışım, üç kez 100 mL'lik porsiyonlar halinde diklormetanla ekstrakte edildi. Diklormetan fazı üç kez 100 mL'lik porsiyonlar halinde su ile yıkandı ve MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Kurutucunun süzülerek uzaklaştırılmasından sonra çözücü, evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntıya 150 mL petrol eteri ilave edildi ve 2-3 saat riflaks edildi. Sıcakken dekante edilen reaksiyon karışımından geri kalan yağimsı ham ürün diklormetan/alkol (1:10) karışımından kristallendirildi. Süzüldü ve vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 8.74 g (% 42.5), e.n : $56-58^\circ\text{C}$. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 53'te görülmektedir.

Elementel Analiz : $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Br}_2$
 Hesaplanan (%) : C: 49.23; H: 4.95; N: 4.78

Bulunan (%)	: C: 48.50; H: 5.25; N: 4.42
IR (KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3073-3032 (Ar-H), 2929-2867 (C-H), 1600 (C=C), 1501-1460 (C-C), 1347-1162 (SO_2), 1089 (C-O-C), 667 (Ar-Br).
UV-VIS (CHCl_3) $\lambda_{\text{maks.}}$ (log ϵ) : nm	: 230 (4.34); 232 (4.04); 242 (4.78); 265 (3.82); 269 (3.71); 276 (3.57); 294 (3.54).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 7.91-7.61 (m, 8H, Ar-H); 7.34-6.92 (m, 10H, Ar-H); 4.27-3.73 (m, 12H O- CH_2); 3.60-3.01 (m, 16 H, N- CH_2); 2.42 (s, 6H, Ts- CH_3); 2.38 (s, 6H, Ts- CH_3).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 149.90 (Ts-Ar); 145.58 (Ts-Ar); 138.79 (C-Ar); 137.94 (C-Ar); 131.84 (Ts-Ar); 130.32 (C-Ar), 129.17 (Ts-Ar); 72.80-70.36 (O- CH_2); 51.65-43.98 (N- CH_2); 23.50 (Ts- CH_3).
MS (m/z) (FAB)	: 1207 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}+1]^+$, 1171 $[\text{M}+1]^+$, 1137, 1053, 1005, 937, 879, 851, 790



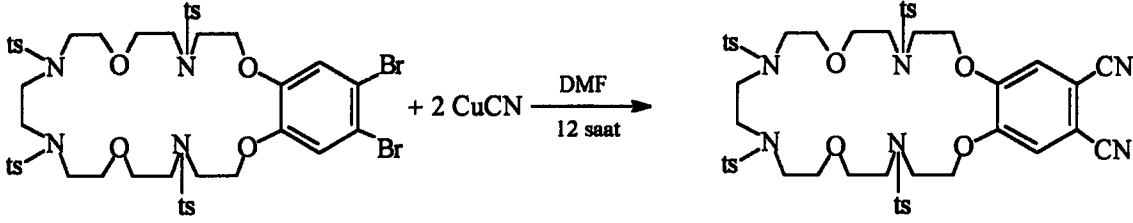
Şekil 53. (3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. 24,25-Disiyano-4,10,13,19-tetra(toluen-p-sulfonyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22-didikontinhidrobenzo-[y][3,9,12,18]tetraaza[1,7,16,22]tetraoksa-tetradikontin (4) Sentezi

(3) Bileşiği (6.3 g; 5.4 mmol) 30 mL kuru DMF içinde çözüldü. Bu çözeltiliye (1.45 g; 16.2 mmol) CuCN ilave edildi ve argon ile doyuruldu. Argon atmosferi altında yavaşça 175°C 'ye ısıtılan reaksiyon karışımı 12 saat bu sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon bitiminden sonra oda sıcaklığına soğutulan karışıma 130 mL derişik (% 25'lik) NH_3 çözeltilisi ilave edildi ve içerisinde 24 saat hava geçirildi. Bu işlem esnasında koyu mavi renkli bir çözeltili

ve kahve renkli bir çökelek oluştu. Çökelek süzüldü, bol su yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen ham ürün aseton/kloroform (4:6) çözücü sistemi ile silikajel kolonundan (2.5x10 cm) geçirildi. Kolondan ele geçen çözeltilerin çözücüleri, evaporatörde düşük basınç altında destillenerek tamamen uzaklaştırıldı ve temiz ürün balonun çeperlerinden kazınarak alındı. Ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 4.6 g (%80.4), e.n : 76-78°C. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 54'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₅₀ H ₅₈ N ₆ O ₁₂ S ₄
Hesaplanan (%)	: C: 56.48; H: 5.46; N: 7.90
Bulunan (%)	: C: 56.27; H: 5.83; N: 7.68
IR (KBr tablet), ν : cm ⁻¹	: 3068-3029 (Ar-H), 2941-2870 (C-H), 2235 (C≡N), 1603 (C=C), 1522-1464 (C-C), 1348-1175 (SO ₂), 1094 (C-O-C).
UV-VIS (CHCl ₃) $\lambda_{maks.}$ (log ϵ) : nm	: 234 (4.25); 242 (4.87); 264 (4.27); 275 (4.11); 285 (4.00); 294 (3.97).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 8.00-7.65 (m, 8H, Ar-H); 7.33-7.09 (m, 10H, Ar- H); 4.18-3.45 (m, 12H O-CH ₂); 3.38-2.87 (m, 16 H, N-CH ₂); 2.41 (s, 6H, Ts-CH ₃); 2.37 (s, 6H, Ts- CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 147.03 (Ts-Ar); 145.70 (Ts-Ar); 138.70 (C-Ar); 137.85 (C-Ar); 131.83 (Ts-Ar); 130.30 (C-Ar), 129.16 (Ts-Ar); 113.65 (C≡N); 72.07-71.33 (O- CH ₂); 51.47-44.64 (N-CH ₂); 23.48 (Ts-CH ₃).
MS (m/z) (FAB)	: 1137 [M+4H ₂ O+3] ⁺ , 1063 [M+1] ⁺ , 1005, 982, 906, 851, 790.

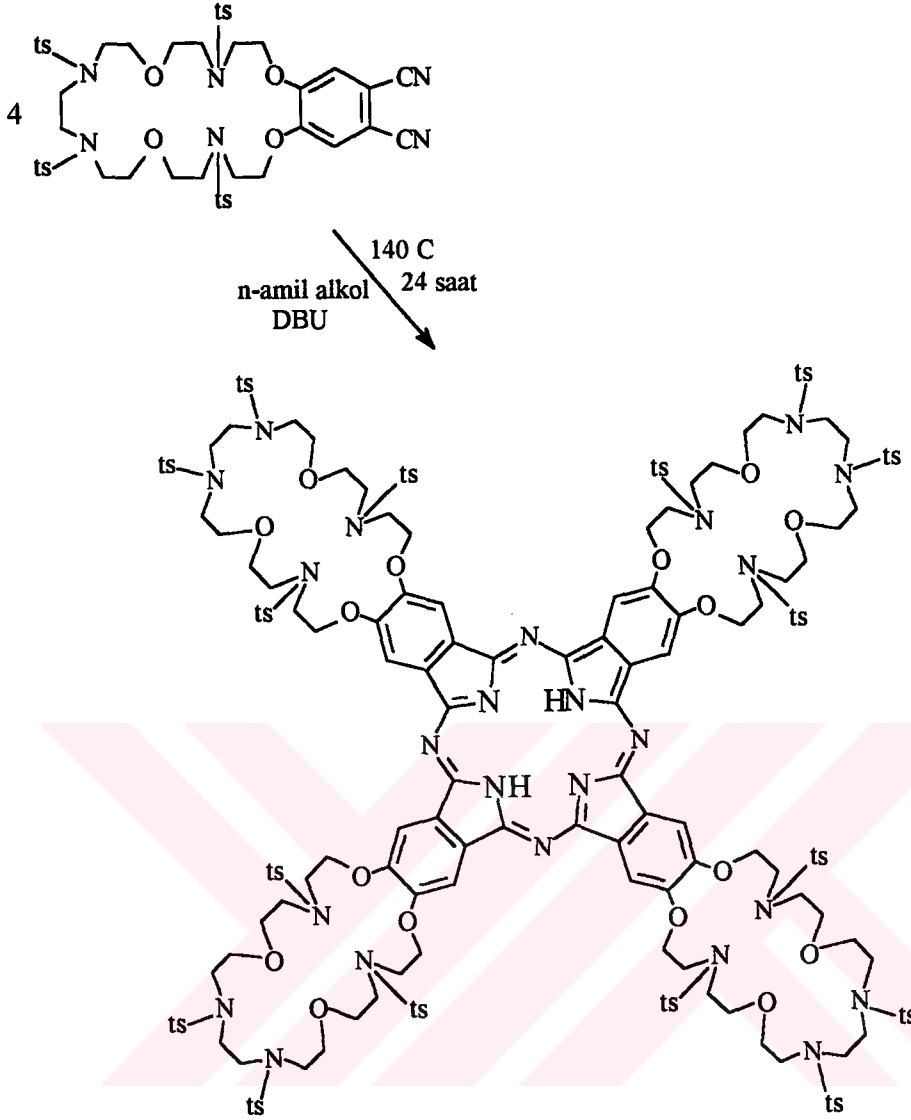


Şekil 54. (4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.5. Hekzadekakis (N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanın (5)

Sentezi

(4) Bileşiği (0.5 g; 0.47 mmol), 15 mL kuru n-amil alkol ve 5 damla DBU'dan ibaret olan reaksiyon karışımı, üzerine geri soğutucu takılmış 25 mL'lik bir Schlenk tüpünde hazırlandı. Bu haldeki karışım, oda sıcaklığında karıştırılırken degaz edildi ve argon gazı ile doyuruldu. Bu işlem bir kaç kez tekrarlandı. Aynı işlem bir kez de reaksiyon sıcaklığı 100°C'ye ulaştığında tekrarlandı ve argon atmosferi altındaki reaksiyon karışımı yavaşça 140°C'ye ısıtıldı. Rifleks olmaya başlayan karışımın rengi zamanla yeşile döndü. 24 saat bu sıcaklıkta rifleks edilen karışım, sonuçta koyu yeşil renkli çözelti halini aldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltilerden yeşil yağmsı bir kütle ayrıldı ve sarı bulanık bir çözelti oluştu. Çözelti dekante edildi. Yağmsı kalıntı bir kaç kez su ile yıkandı. Katılaşan bakiye 100 mL'lik bir balona alındı. Üzerine 50 mL metanol ilave edildi ve 4 saat rifleks edildi. Oluşan yeşil çözelti sıcakken süzüldü. Evaporatörde, düşük basınçta kuruluğa kadar destillendi. Ele geçen kalıntıya 50 mL su ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzüldü ve bol su ile yıkandı. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF-n-hekzan (70:30) çözücü sistemi kullanılarak temizlendi. Saf ürün önce vakum desikatöründe, sonra da vakumlu etüvde P₄O₁₀ yanında 30°C'de kurutuldu. Derin yeşil bir renge sahip olan madde; THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi, metanol, etilasetat, asetonunda sıcakta çözünmekte; su, eter, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.23g (% 45.9). e.n : 121-124°C. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 55'te görülmektedir.



Şekil 55. (5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

Elementel Analiz	: $C_{200}H_{234}N_{24}O_{48}S_{16}$
Hesaplanan (%)	: C: 56.47; H: 5.50; N: 7.90
Bulunan (%)	: C: 56.77; H: 5.30; N: 7.64
IR (KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3298 (N-H), 3055-3025 (Ar-H), 2918-2868 (C-H), 1680-1605 (C=N, C=C), 1502-1401 (C-C), 1347- 1162 (SO ₂), 1090 (C-O-C).
UV-VIS (THF) $\lambda_{maks.}(\log\epsilon)$: nm	: 344 (4.88); 392 (4.59); 610 (4.49); 642 (4.58); 672 (5.02); 706 (5.03).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 7.91-7.61 (m, 32H, Ar-H); 7.34-7.17 (m, 40H, Ar-H); 4.16-3.46 (m, 48H O-CH ₂); 3.42-3.02 (m, 64 H, N-CH ₂); 2.43 (s, 24H, Ts-CH ₃); 2.38 (s, 24H, Ts-CH ₃); -2.33 (2H, br, NH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : ppm	: 147.02 (C-Pc); 145.67 (Ts-Ar); 145.17 (Ts-Ar); 138.71 (C-Ar); 138.03 (C-Ar); 131.83 (Ts-Ar); 130.30 (C-Ar), 129.14 (Ts-Ar); 72.68-71.40 (O-CH ₂); 51.76-44.84 (N-CH ₂); 23.47 (Ts-CH ₃).
MS (m/z) (FAB)	: 4328 [M+4H ₂ O+1] ⁺ , 4194, 3612, 3456, 3298.

2.4.6. [Hekzadekakis (N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanimato] Ni(II) (6) Sentezi

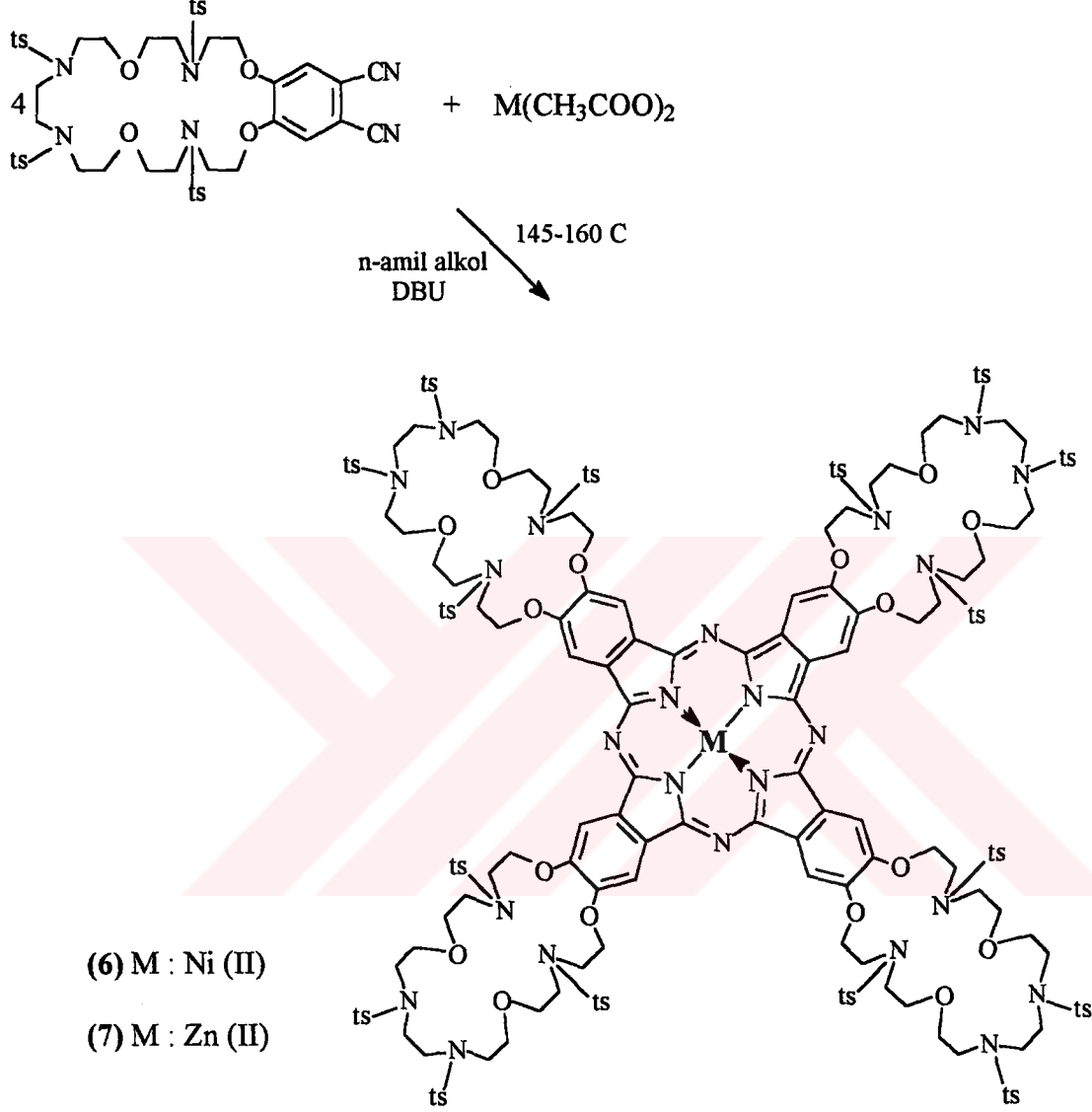
(4) Bileşiği (0.5 g; 0.47 mol) ve susuz $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.028g; 0.12 mmol) 25 mL'lik bir Schlenk tüpünde 10 mL kuru n-amil alkol eşliğinde bulamaç haline getirildi. Bu karışıma 7 damla DBU ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki kez degaz edildi ve argon ile doyuruldu. Argon atmosferi altında 100°C'ye kadar ısıtılan karışım bu sıcaklıkta tekrar dikkatlice degaz edildi ve argon ile doyuruldu. Bu inert atmosfer altında yavaşça 145°C'ye ısıtılan karışım riflaks olmaya başladı. Bu esnada karışımın giderek yeşillendiği gözlemlendi. 24 saat riflaks edilen karışım, sonunda yeşil bir çözelti halini aldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözülden, yeşil renkli yağmsı bir kısım ve sarı bulanık bir çözelti ayrıldı. Çözelti dekante edildi. Kalıntı bir kaç kez 15 mL metanol/etanol karışımı ile riflaks edildi ve sıcakken dekante edildi. Kalıntıya 50 mL su ilave edildi ve karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, bol su ve soğuk alkol ile yıkandı. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF-n-hekzan (80:20) çözücü sistemi kullanılarak temizlendi. Saf ürün önce vakum desikatöründe, takiben P_4O_{10} yanında 30°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Koyu yeşil renkli madde, THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi çözünmekte; su, metanol, etanol, aseton, etilasetat, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.213 g (% 42.0), e.n : 104-107°C. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 56'da görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₀₀ H ₂₃₂ N ₂₄ O ₄₈ S ₁₆ Ni
Hesaplanan (%)	: C: 55.72; H: 5.38; N: 7.80; Ni: 1.36
Bulunan (%)	: C: 55.48; H: 5.68; N: 8.02; Ni: 1.11
IR (KBr tablet), ν : cm ⁻¹	: 3075-3037 (Ar-H), 2921-2870 (C-H), 1683-1604 (C=N, C=C), 1501-1460 (C-C), 1337-1162 (SO ₂), 1089 (C-O-C).
UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{maks.}}(\log\epsilon)$: nm	: 390 (4.56); 604 (4.38); 614 (4.39); 642 (4.46); 670 (4.90).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 7.67-7.52 (m, 32H, Ar-H); 7.27-7.16 (m, 40H, Ar-H); 3.83-3.10 (m, 112H O-CH ₂ ve N-CH ₂); 2.43 (s, 24H, Ts-CH ₃); 2.37 (s, 24H, Ts-CH ₃).
MS (m/z) (FAB)	: 4347 [M+2H ₂ O] ⁺ , 4311 [M] ⁺ , 4170, 3452, 3214, 2590.

2.4.7. [Hekzadekakis (N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanimato] Zn(II) (7) Sentezi

Schlenk tüpünde (25 mL) (4) bileşiği (0.5 g; 0.47 mmol) ve susuz Zn(CH₃COO)₂ (0.022 g; 0.12 mmol) 5 mL kuru n-amil alkol içinde bulamaç haline getirildi. Bu karışıma 5 damla DBU ilave edildi ve oda sıcaklığında bir kaç kez degaz edilerek argon ile doyuruldu. 100°C'ye ısıtılan reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta tekrar dikkatlice degaz edildi ve argon atmosferi altında yavaşça 160°C ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 24 saat bırakılan reaksiyon karışımı giderek homojenleşti ve reaksiyon sonunda koyu yeşil renkli bir çözelti halini aldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon çözeltisinden yağimsı bir kısım ve sarı, bulanık bir çözelti ayrıldı. Çözelti dekante edildi ve yağimsı kalıntı bir-iki kez n-amil alkol ile yıkandı. Üzerine 20 mL alkol ilave edildi ve 1-2 saat riflaks edildi. Oluşan sarı-beyaz çözelti her defasında dekante edilerek bu işlem bir kaç kez tekrarlandı. Sonuçta elde edilen yağimsı ürün 50 mL su ilavesi ile çöktürüldü. Süzüldü, önce bol su sonra soğuk alkol ile yıkandı. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF-n-hekzan (80:20) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Saf ürün vakum desikatöründe ön kurutmadan sonra vakumlu etüvde 30°C'de P₄O₁₀ yanında kurutuldu. Parlak koyu yeşil renkli madde, THF, kloroform, diklormetan,

piridin, DMF ve DMSO'da iyi, etilasetat ve asetonda az çözünmekte; metanol, etanol, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.31 g (% 61.1), e.n : 100-102°C. (7) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu Şekil 56'da görölmektedir.



Şekil 56. (6) ve (7) Bileşiklerinin Elde Ediliş Reaksiyonları

Elementel Analiz	: $\text{C}_{200}\text{H}_{232}\text{N}_{24}\text{O}_{48}\text{S}_{16}\text{Zn}$
Hesaplanan (%)	: C: 55.64; H: 5.41; N: 7.78; Zn: 1.51
Bulunan (%)	: C: 55.29; H: 4.41; N: 7.51; Zn: 1.83

IR (KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3062-3024 (Ar-H), 2921-2870 (C-H), 1656-1604 (C=N, C=C), 1501-1460 (C-C), 1347-1162 (SO ₂), 1089 (C-O-C).
UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{maks.}}$ (log ϵ) : nm	: 354 (4.63); 608 (4.22); 646 (4.23); 672 (5.03).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 7.92-7.61 (m, 32H, Ar-H); 7.34-7.22 (m, 40H, Ar-H); 3.85-3.47 (m, 48H O-CH ₂); 3.42-3.03 (m, 64H, N-CH ₂), 2.44 (s, 24H, Ts-CH ₃); 2.39 (s, 24H, Ts-CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 145.54 (C-Pc); 145.39 (Ts-Ar); 145.34 (Ts-Ar); 137.95 (C-Ar); 137.80 (C-Ar); 131.72 (Ts-Ar); 130.23 (C-Ar), 129.06 (Ts-Ar); 71.83-71.32 (O-CH ₂); 51.47-50.71 (N-CH ₂); 23.41 (Ts-CH ₃).
MS (m/z) (FAB)	: 4338 [M+H ₂ O+2] ⁺ , 4177, 3612, 3457, 3304, 2583.

2.4.8. [Hekzadekakis (N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanimato] Pb(II) (8) Sentezi

Schlenk tüpünde (10 mL) (4) bileşiği (0.5 g; 0.47 mmol) ve susuz PbO (0.043 g; 0.35 mmol) 1 mL kuru etilenglikol içinde bulamaç haline getirildi. Bu haldeki karışım, oda sıcaklığında bir kaç kez degaz edilerek argon gazı ile doyuruldu. Yavaşça 190°C'ye ısıtılan karışım, 7 saat bu sıcaklıkta bekletildi. Bu süre sonunda oluşan koyu yeşil renkli çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. 25 mL etanol ilavesi ile çöktürülen ham ürün, süzüldü ve 25 mL etanol/metanol (1:1) karışımında bulamaç haline getirildi. 2-3 saat reflaks edilen bu karışımında yağimsı yeşil bir kısım ve sarı-beyaz renkli bir çözelti meydana geldi. Bu çözelti sıcakken dekante edilerek yağimsı kısımdan ayrıldı. Bu işlem bir kaç kez tekrarlandı. Sonuçta ele geçen yağimsı ham ürün 50 mL su ilavesi ile tekrar çöktürüldü, süzüldü. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF'nin çözücü sistemi olarak kullanılmasıyla temizlendi. Saf ürün önce vakum desikatöründe bunu takiben vakumlu etüvde 30°C'de P₄O₁₀ yanında olmak üzere kurutuldu. Nefti yeşil renkte olan madde, THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi çözünmekte; metanol, etanol,

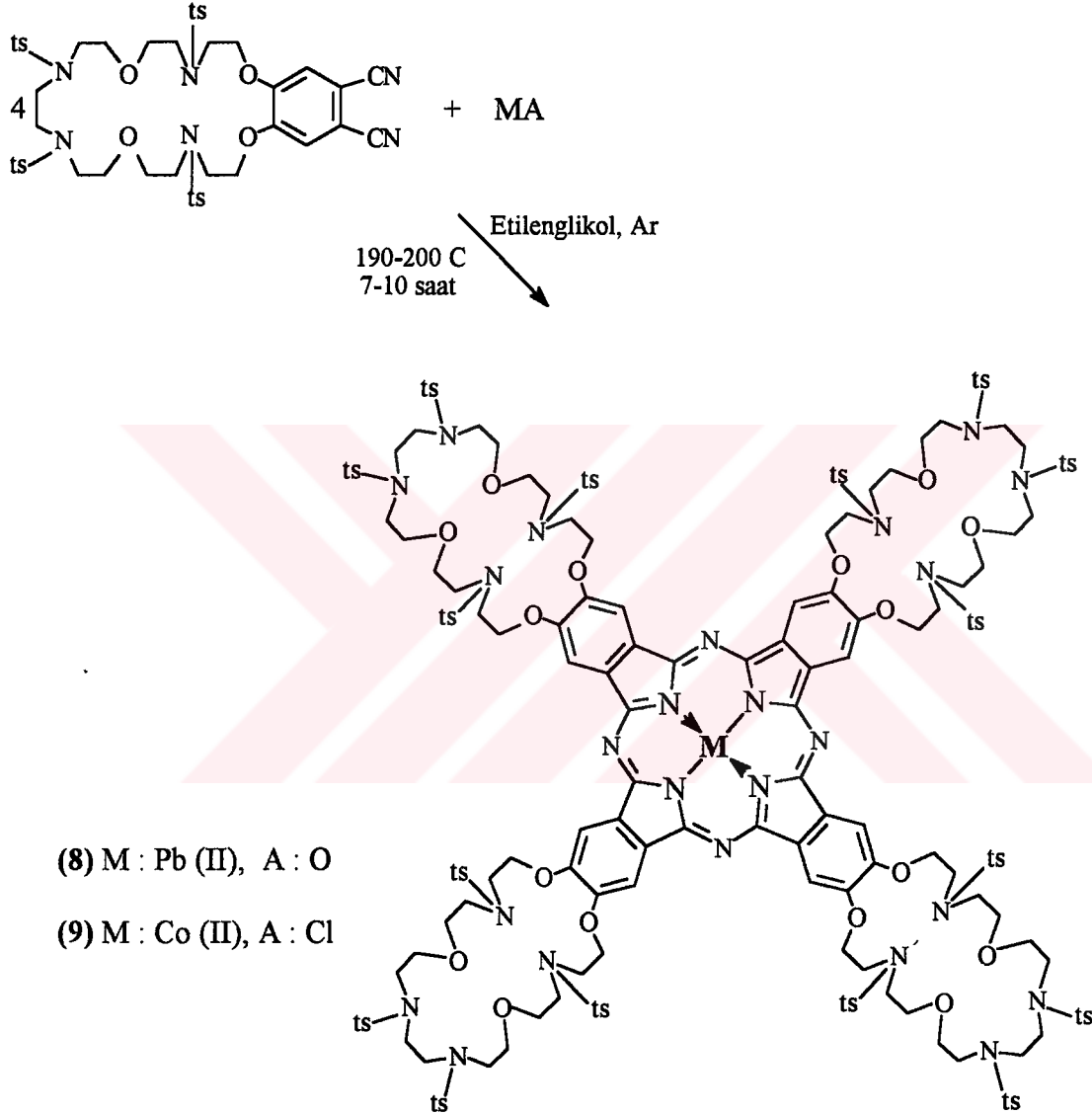
aseton, etilasetat, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.043 g (% 8.2), e.n : 110-113°C. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 57'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₀₀ H ₂₃₂ N ₂₄ O ₄₈ S ₁₆ Pb
Hesaplanan (%)	: C: 53.86; H: 5.20; N: 7.54; Pb: 4.65
Bulunan (%)	: C: 53.98; H: 5.01; N: 7.73; Pb: 4.38
IR (KBr tablet), ν : cm ⁻¹	: 3083-3022 (Ar-H), 2929-2877 (C-H), 1718-1603 (C=N, C=C), 1498-1464 (C-C), 1348-1163 (SO ₂), 1094 (C-O-C).
UV-VIS (THF) $\lambda_{maks.}$ (log ϵ) : nm	: 344 (4.80); 410 (4.41); 608 (4.36); 638 (4.32); 650 (4.36); 672 (5.00).
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ : ppm	: 7.66-7.58 (m, 32H, Ar-H); 7.34-7.18 (m, 40H, Ar-H); 4.21-3.46 (m, 48H O-CH ₂); 3.42-3.01 (m, 64H, N-CH ₂), 2.39 (s, 48H, Ts-CH ₃).
MS (m/z) (FAB)	: 4514 [M+3H ₂ O] ⁺ , 4177, 4227, 4136, 3881, 2613.

2.4.9. [Hekzadekakis (N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanimato] Co(II) (9) Sentezi

Bir Schlenk tüpünde (10 mL) (4) bileşiği (0.5 g; 0.47 mmol) ve susuz CoCl₂ (0.038 g; 0.29 mmol) 1.5 mL kuru etilen glikol içinde bulamaç haline getirildi. Oda sıcaklığında reaksiyon karışımı iki kez degaz edildi ve argon gazı ile doyuruldu. Argon atmosferi altında iken 100°C'ye ısıtıldı ve tekrar dikkatlice degaz edilip, argon gazı ile doyuruldu. Bu atmosfer altında yavaşça 195-200°C'ye ısıtılan reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 10 saat karıştırıldı. Ele geçen koyu yeşil renkli çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğumadan sonra yeşil, yağimsı bir kısım ayrılırken sarı-kahverenkli bulanık bir çözelti oluştu. Çözelti dekante edildi ve kalıntı renk vermeyinceye kadar metanolle yıkandı ve 10 mL etanol ilave edildi. 1-2 saat reflaks edildi. Sıcakken sarı bulanık çözelti dekante edildi ve kalıntı alkol ile yıkandı. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Kalan yağimsı bakiyeye 50 mL su ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Oluşan yeşil çökelek süzüldü. Su ve soğuk alkol ile yıkandı. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF'nin çözücü sistemi olarak kullanılmasıyla

temizlendi. Saf ürün önce vakum desikatöründe sonra 30°C'de vakumlu etüvde P₄O₁₀ yanında kurutuldu. Mavi-yeşil (turkuaz) renkli olan madde, THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi aseton ve etilasetatta az çözünmekte; metanol, etanol, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.29 g (% 57.2), e.n : 88-91°C. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 57'de görülmektedir.



Şekil 57. (8) ve (9) Bileşiklerinin Elde Ediliş Reaksiyonları

Elementel Analiz	: C ₂₀₀ H ₂₃₂ N ₂₄ O ₄₈ S ₁₆ Co
Hesaplanan (%)	: C: 55.72; H: 5.37; N: 7.78; Co: 1.36
Bulunan (%)	: C: 55.48; H: 5.24; N: 8.05; Co: 1.58

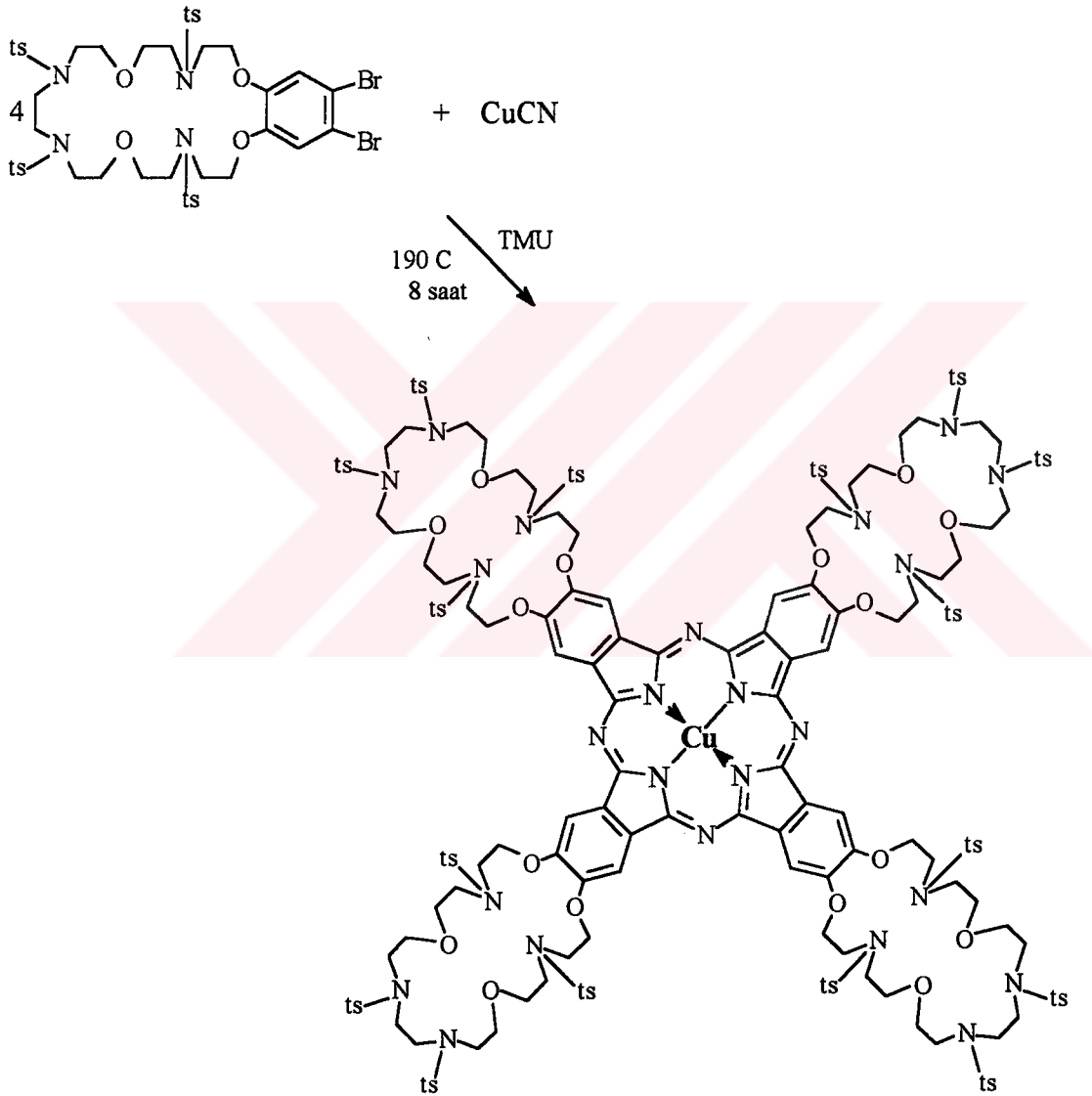
IR (KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3063-3028 (Ar-H), 2924-2878 (C-H), 1718-1602 (C=N, C=C), 1497-1463 (C-C), 1348-1163 (SO ₂), 1095 (C-O-C).
UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{maks.}}(\log\epsilon)$: nm	: 392 (4.54); 598 (4.42); 612 (4.43); 664 (4.94).
MS (m/z) (FAB)	: 4421 [M+6H ₂ O+1] ⁺ , 4384 [M+4H ₂ O+1] ⁺ , 4117, 3903, 3721, 3330, 3122, 2426.

2.4.10. [Hekzadekakis(N-toluen-p-sülfonil)-tetrakis-makrosiklik ftalosiyanimato] Cu(II) (10) Sentezi

(3) Bileşiği (1 g; 0.994 mmol) ve CuCN (0.196 g; 2.18 mmol) 10 mL'lik Schlenk tüpünde 2 mL kuru TMU içinde bulamaç haline getirildi. Karışım oda sıcaklığında üç kez degaz edildi ve argon gazıyla doyuruldu. Yavaşça 190°C'ye ısıtılan karışım, 8 saat bu sıcaklıkta argon atmosferinde bırakıldı. Reaksiyon sonunda ele geçen yeşil renkli çözelti, oda sıcaklığına soğutuldu ve 10 mL alkol ilave edildi. Bu işlem sonucunda oluşan çökelti süzüldü ve kurutuldu. Ham ürün, reaksiyona girmemiş CuCN'ün fazlasından kurtarılacak için bir kaç kez 15'er mL'lik porsiyonlar halinde NaCN'ün alkol/su (1:1) karışımındaki çözeltisi ile riflaks edildi ve sıcakken dekante edildi. Geri kalan yeşil yağmsı kalıntıya 20 mL alkol ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF'nin çözücü sistemi olarak kullanılmasıyla temizlendi. Saf ürün önce vakum desikatöründe sonra 30°C'de vakumlu etüvde P₄O₁₀ yanında kurutuldu. Koyu yeşil renkli madde THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi çözünmekte; metanol, etanol, aseton, etilasetat, dietileter, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 0.11 g (% 11.8), e.n : 121-123°C. (10) Bileşiğinin elde edilme reaksiyonu Şekil 58'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₀₀ H ₂₃₂ N ₂₄ O ₄₈ S ₁₆ Cu
Hesaplanan (%)	: C: 55.66; H: 5.38; N: 7.79; Cu: 1.47
Bulunan (%)	: C: 55.95; H: 5.67; N: 7.60; Cu: 1.29

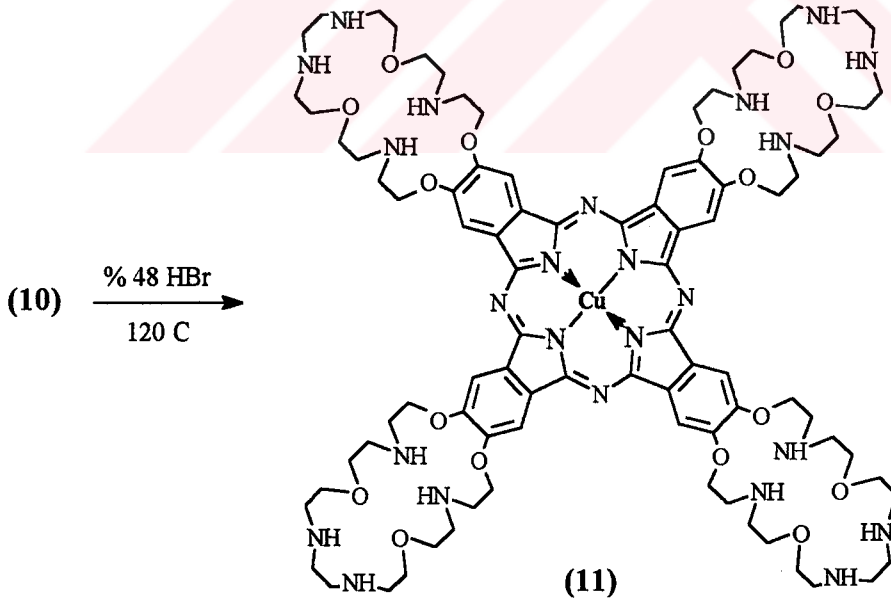
- IR (KBr tablet), ν : cm^{-1} : 3068-3028 (Ar-H), 2935-2878 (C-H), 1730-1603 (C=N, C=C), 1498-1452 (C-C), 1348-1163 (SO_2), 1094 (C-O-C).
- UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{maks.}}(\log\epsilon)$: nm : 340 (4.95); 406 (4.67); 610 (4.54); 646 (4.60); 672 (5.06).
- MS (m/z) (FAB) : 4335 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+1]^+$, 4159, 3740, 3485, 2525.



Şekil 58. (10) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.11. Tetrakis-[Tetraaza-tetraoksa-Makrosiklik]-Ftalosiyaninato-Cu(II) Sentezi (11)

(10) Bileşiği (0.1 g; 0.02 mmol), 15 mL % 48'lik HBr ile birlikte 25 mL'lik bir balon içerisinde bulamaç haline getirildi. Bu haldeki reaksiyon karışımının oda sıcaklığında Schlenk sisteminde havası boşaltılarak Ar ile doyuruldu. Ar atmosferi altında iken karışım 120°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1.5 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 20 mL su ilave edildi ve oluşan yağimsı çökelek, çözeltinin dekante edilerek uzaklaştırılmasından sonra 30 mL kloroform ilavesi ile tekrar çözüldü. Çözelti sıra ile tuz çözeltisi, su, % 10'luk Na₂CO₃ ve tekrar su ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutulan son çözeltideki kloroform, kuruluğa kadar evapore edildi. Kalıntı, etilasetat ile dispers edildi ve santrifüj ile toplandı. Ham ürün Flaş Kromatografisi ile silikajel üzerinden THF-n-hekzan (70:30) kullanılarak temizlendi, vakumda kurutuldu. Saf ürün koyu yeşil renkli olup, THF, kloroform, diklormetan, piridin, DMF ve DMSO'da iyi çözünmekte; metanol, etanol, aseton, etilasetat, dietileter, n-hekzan ve petroleterinde çözünmemektedir. Verim 18 mg (% 41.4), e.n : 136-138°C. (11) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 59'da görülmektedir.



Şekil 59. (11) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

Elementel Analiz	: C ₈₈ H ₁₃₆ N ₂₄ O ₁₆ Cu
Hesaplanan (%)	: C: 57.11; H: 7.36; N: 18.17; Cu: 3.43

Bulunan (%)	: C: 56.87; H: 7.08; N: 18.42; Cu: 3.18
IR (KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3339 (N-H), 3044-3032 (Ar-H), 2924-2873 (C-H), 1717-1596 (C=N, C=C), 1496-1457 (C-C), 1369- 1287 (C-O-C), 1161-1093 (C-N).
UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{maks.}}$ (log ϵ) : nm	: 344 (4.78); 412 (4.44); 608 (4.49); 638 (4.46); 656 (4.58); 672 (5.00).
MS (m/z) (FAB)	: 1961 $[\text{M}+6\text{H}_2\text{O}+3]^+$, 1849 $[\text{M}]^+$, 1803, 1758, 1658, 1573, 1456, 1374.

2.5. Absorpsiyon Spektrumları ile Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi

Çözücülerin agregasyon üzerine etkisinin incelenmesi için (10) ve (11) bileşiklerinin $0.5 \cdot 10^{-4}$ M'lık çözeltileri kloroform, metilen klorür, piridin ve DMF içinde 25 mL'lik balon jöjeler içinde hazırlandı.

Alkali ve toprak alkali metallerin agregasyona etkisinin incelenmesi için de (10) ve (11) bileşiklerinin 25 mL'lik balon jöjede kloroform içerisinde stok çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden, ölçüm yapmak için kuartz hücreye 1 mL çözelti örneği alındı ve metal çözeltisi ilavesinden önce 310-900 nm arasında spektrumu çekildi. Bu çözeltiye sırasıyla NaClO_4 , KClO_4 ve $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 'ün metanolde hazırlanan $0.5 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltilerinden bir mikro pipet yardımıyla 20 μL nümune hücrelerine ve referans hücrelerine ilave edildi ve tekrar spektrumu alınarak metal ilavesinden önce alınan spektrumla karşılaştırıldı. Burada hazırlanan stok çözeltilerin 6 saat, 24 saat, 48 saat ve 1 hafta arayla spektrumları alındı. Taze hazırlanan çözeltiden alınan spektrumlarla bu spektrumlar karşılaştırılarak, zamanla meydana gelen değişiklikler belirlendi.

Oksidasyonun etkisinin incelenmesi için yine daha önceki gibi hazırlanan (10) ve (11) bileşiklerinin stok çözeltilerine bromun, kloroform içerisinde hazırlanan $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık stok çözeltisi, nümune ve referans hücrelerine olmak üzere sırasıyla 1, 3, 5, 7, 10, 20, 50 ve 100 μL ilave edilerek spektrumları alındı. Brom ilavesinden önce alınan spektrumlarla karşılaştırılarak bromun oksidasyon etkisi incelendi. Meydana gelen değişiklikler, aynı spektrumlar üzerine çizilerek "Ekler" kısmında verilmiştir.

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 11 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-VIS, kütle spektral değerleri ve elementel analiz verileri kullanılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları 200 MHz'lik "Varian XL FT-NMR" cihazında alınmış ve çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. $^{13}\text{C-NMR}$ 'de 79 ppm'de ortaya çıkan pikin çözücünden kaynaklandığı tespit edilmiş ve bulgular çizelgeler halinde verilmiş, spektrumlar "Ekler" kısmına eklenmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait UV-VIS spektrumları alınırken çözücü olarak CHCl_3 ve THF kullanılmıştır. Spektrumlar "Hewlett Packard HP 8451A Diode Array" ve "Unicam-UV2-100 UV-VIS Spektrometreleri"nde kaydedilmiştir. Spektrumlarda ortaya çıkan λ_{maks} değerleri belirlenmiş ve bu değerlere karşı gelen loge değerleri hesaplanmıştır. Bulgular çizelge halinde verilmiş ve spektrumlar "Ekler" kısmına eklenmiştir. Ayrıca (10) ve (11) bileşiklerinin agregasyon özellikleri "Unicam-UV2-100 UV-VIS Spektrofotometresi" ile incelenmiştir. Burada (10) ve (11) bileşiklerinin stok çözeltileri CHCl_3 içerisinde hazırlanmış ve UV-VIS spektrumları üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır. Elde edilen bulgular, farklı spektrumlar olarak aynı kağıtlar üzerine kaydedilmiş ve "Ekler" kısmında verilmiştir. Çalışmalarda sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletler halinde alınmış, "Mattson 1000 ve Mattson 3000 FTIR Spektrofotometreleri"nde kaydedilmiş ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik vibrasyonlar değerlendirilmiştir. Bulgular çizelge halinde verilmiş ve spektrumlar "Ekler" kısmına eklenmiştir. Bileşiklerin kütle spektrumları küçük molekül ağırlıklı bileşikler için EI, büyük molekül ağırlıklı bileşikler için FAB yöntemleri kullanılarak alınmış, elde edilen bulgular çizelge halinde verilmiş ve spektrumlar "Ekler" kısmına eklenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri Kanada'da "Guelf Chemical Laboratories Ltd." şirketi tarafından yapılmış ve bulgular çizelgeler halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS değerleri

Bileşik	λ_{\max} (log ϵ)
(1)	231 (4.20); 233 (4.14); 240 (4.48); 280 (2.78); 289 (3.98); 294 (3.99)
(2)	231 (4.18); 233 (4.13); 241 (4.58); 281 (3.96); 288 (4.08); 294 (4.10)
(3)	230 (4.34); 232 (4.04); 242 (4.78); 265 (3.82); 269 (3.71); 276 (3.57); 294 (3.54)
(4)	234 (4.25); 242 (4.87); 264 (4.27); 275 (4.11); 285 (4.00); 294 (3.97)
(5)	344 (4.88); 392 (4.59); 610 (4.49); 642 (4.58); 672 (5.02); 706 (5.03)
(6)	390 (4.56); 604 (4.38); 614 (4.39); 642 (4.46); 670 (4.90)
(7)	354 (4.63); 608 (4.22); 646 (4.23); 672 (5.03)
(8)	344 (4.80); 410 (4.41); 608 (4.36); 638 (4.32); 650 (4.36); 672 (5.00)
(9)	392 (4.54); 598 (4.42); 612 (4.43); 664 (4.94)
(10)	340 (4.95); 406 (4.67); 610 (4.54); 646 (4.60); 672 (5.06)
(11)	344 (4.78); 412 (4.44); 608 (4.49); 638 (4.46); 656 (4.58); 672 (5.00)

Not : Spektrumların alınmasında çözücü olarak THF kullanılmıştır.

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	e.n (°C)	(% Verim)	(% Analiz)				
				C	H	N	M	
(1)	Beyaz	80	74.5	(30.57) 30.65	(2.57) 2.43	-		
(2)	Kirli Beyaz	73-79	63.7	(20.79) 20.97	(1.73) 1.60	-		
(3)	Sarı	56-58	42.5	(49.23) 48.50	(4.95) 5.25	(4.78) 4.42		
(4)	Kahve rengi	76-78	80.4	(56.49) 56.27	(5.46) 5.83	(7.90) 7.68		
(5)	Derin Yeşil	121-124	45.9	(56.47) 56.77	(5.50) 5.30	(7.90) 7.64		
(6)	Koyu Yeşil	105-107	42.0	(55.72) 55.48	(5.38) 5.68	(7.80) 8.02	(1.38)-Ni 1.11	
(7)	Koyu Parlak Yeşil	100-102	61.1	(55.64) 55.29	(5.37) 4.41	(7.78) 7.51	(1.51)-Zn 1.83	
(8)	Nefti Yeşil	110-113	8.2	(53.86) 53.98	(5.20) 5.01	(7.54) 7.73	(4.65)-Pb 4.38	
(9)	Mavi Yeşil (Turkuaz)	88-91	57.2	(55.72) 55.48	(5.37) 5.24	(7.78) 8.05	(1.36)-Co 1.58	
(10)	Koyu Yeşil	121-123	11.8	(55.66) 55.95	(5.38) 5.67	(7.79) 7.60	(1.47)-Cu 1.29	
(11)	Koyu Yeşil	136-138	41.4	(57.11) 56.87	(7.36) 7.08	(18.17) 18.42	(3.43)-Cu 3.18	

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm^{-1}).

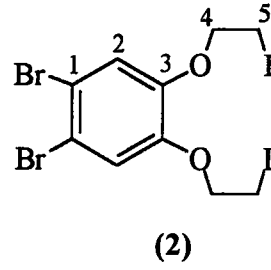
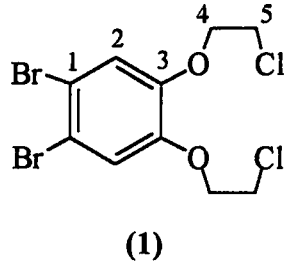
Bileşik	N-H	Ar-H	C-H	C≡N	C=N / C=C	C-C	(SO ₂)	C-O-C	C-N	Ar-Br	C-X
(1)	-	3109-3039	2993-2866	-	1584-1501	1451-1388	1254-1213	-	-	667	657 (Cl)
(2)	-	3097-3028	2935-2866	-	1591	1498-1361	1255-1209	-	-	666	532 (I)
(3)	-	3073-3032	2929-2867	-	1600	1501-1460	1347-1162	1089	-	667	-
(4)	-	3068-3029	2941-2870	2235	1603	1522-1464	1348-1175	1094	-	-	-
(5)	3298	3055-3025	2918-2868	-	1680-1605	1502-1461	1347-1162	1090	-	-	-
(6)	-	3075-3037	2921-2870	-	1683-1604	1501-1460	1337-1162	1089	-	-	-
(7)	-	3062-3024	2921-2870	-	1656-1604	1501-1460	1347-1162	1089	-	-	-
(8)	-	3083-3032	2929-2877	-	1718-1603	1498-1464	1348-1163	1094	-	-	-
(9)	-	3063-3028	2924-2878	-	1718-1602	1497-1463	1348-1163	1095	-	-	-
(10)	-	3068-3028	2935-2878	-	1730-1603	1498-1452	1348-1163	1094	-	-	-
(11)	3339	3044-3032	2924-2873	-	1717-1596	1496-1457	-	1369-1287	1161-1093	-	-

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri

Bileşik	Kütle (g/mol)	Spektrum Değerleri
(1)	393	394 [M+1] ⁺ , 393 [M] ⁺ , 392 [M-1] ⁺ , 372, 357, 345, 330, 317, 294, 279, 264, 241, 227, 213
(2)	576	577 [M+1] ⁺ , 576 [M] ⁺ , 575 [M-1] ⁺ , 484, 421, 392, 369, 329, 265, 239
(3)	1170	1207 [M+2H ₂ O+1] ⁺ , 1171 [M+1] ⁺ , 1137, 1053, 1005, 937, 879, 851, 790
(4)	1062	1137 [M+4H ₂ O+3] ⁺ , 1063 [M+1] ⁺ , 1005, 982, 906, 851, 790.
(5)	4255	4328 [M+4H ₂ O+1] ⁺ , 4194, 3612, 3456, 3298.
(6)	4311	4347 [M+2 H ₂ O] ⁺ , 4311 [M] ⁺ , 4170, 3452, 3214, 2590.
(7)	4318	4338 [M+H ₂ O+2] ⁺ , 4177, 3612, 3457, 3304, 2583.
(8)	4460	4514 [M+3H ₂ O] ⁺ , 4177, 4227, 4136, 3881, 2613.
(9)	4312	4421 [M+6H ₂ O+1] ⁺ , 4384 [M+4H ₂ O+1] ⁺ , 4117, 3903, 3721, 3330, 3122, 2426.
(10)	4316	4335 [M+H ₂ O+1] ⁺ , 4159, 3740, 3485, 2525.
(11)	1849	1961 [M+6H ₂ O+3] ⁺ , 1849 [M] ⁺ , 1803, 1758, 1658, 1573, 1456, 1374.

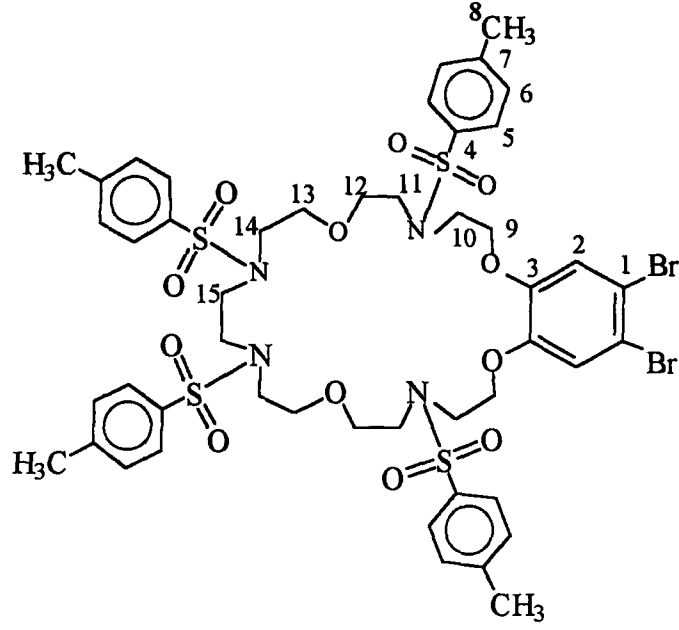
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

Bileşik	(Ar-H) ₁	(Ar-H) ₂	O-CH ₂	N-CH ₂	CH ₂ -Cl	CH ₂ -I	(Ts-CH ₃) ₁	(Ts-CH ₃) ₂	Pe-NH
(1)	-	7.16 (s, 2H)	4.30-4.25 (t, 4H)	-	3.86-3.83 (t, 4H)	-	-	-	-
(2)	-	7.14 (s, 2H)	4.28-4.23 (t, 4H)	-	-	3.47-3.40 (t, 4H)	-	-	-
(3)	7.91-7.61 (m, 8H)	7.34-6.92 (m, 10H)	4.27-3.73 (m, 12H)	3.60-3.01 (m, 16 H)	-	-	2.42 (s, 6H)	2.38 (s, 6H)	-
(4)	8.00-7.65 (m, 8H)	7.33-7.09 (m, 10H)	4.18-3.45 (m, 12H)	3.38-2.87 (m, 16 H)	-	-	2.41 (s, 6H)	2.37 (s, 6H)	-
(5)	7.91-7.61 (m, 32H)	7.34-7.17 (m, 40H)	4.16-3.46 (m, 48H)	3.42-3.02 (m, 64 H)	-	-	2.43 (s, 24H)	2.38 (s, 24H)	-2.33 (br, 2H)
(6)	7.67-7.52 (m, 32H)	7.27-7.16 (m, 40H)	3.83-3.10 (m, 112H)	-	-	-	2.43 (s, 24H)	2.37 (s, 24H)	-
(7)	7.92-7.61 (m, 32H)	7.34-7.22 (m, 40H)	3.85-3.47 (m, 48H)	3.42-3.03 (m, 64H)	-	-	2.44 (s, 24H)	2.39 (s, 24H)	-
(8)	7.66-7.58 (m, 32H)	7.34-7.18 (m, 40H)	4.21-3.46 (m, 48H)	3.42-3.01 (m, 64H)	-	-	-	2.39 (s, 48H)	-



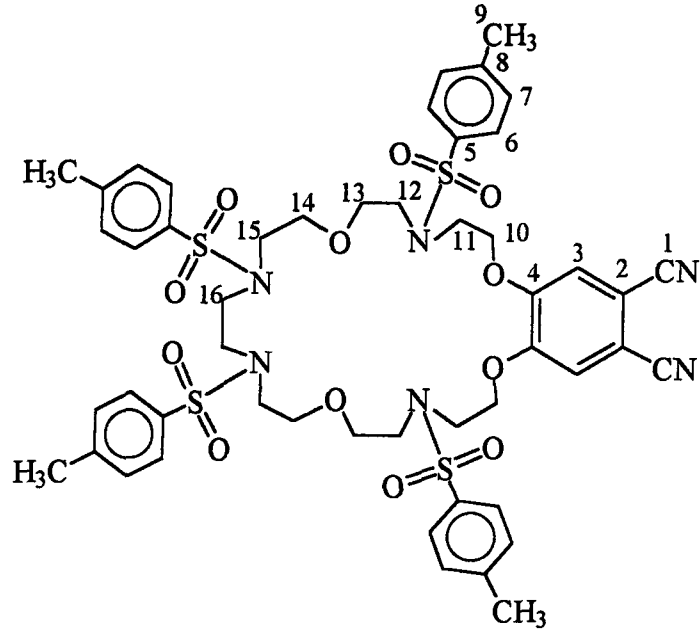
Tablo 6. (1) ve (2) bileşiklerine ait ^{13}C -NMR değerleri ($\delta = \text{ppm}$)

Karbon No	Bileşik (1)	Bileşik (2)
C ₁	122.49	122.42
C ₂	118.48	118.47
C ₃	150.39	150.11
C ₄	79.04	72.72
C ₅	43.75	41.17



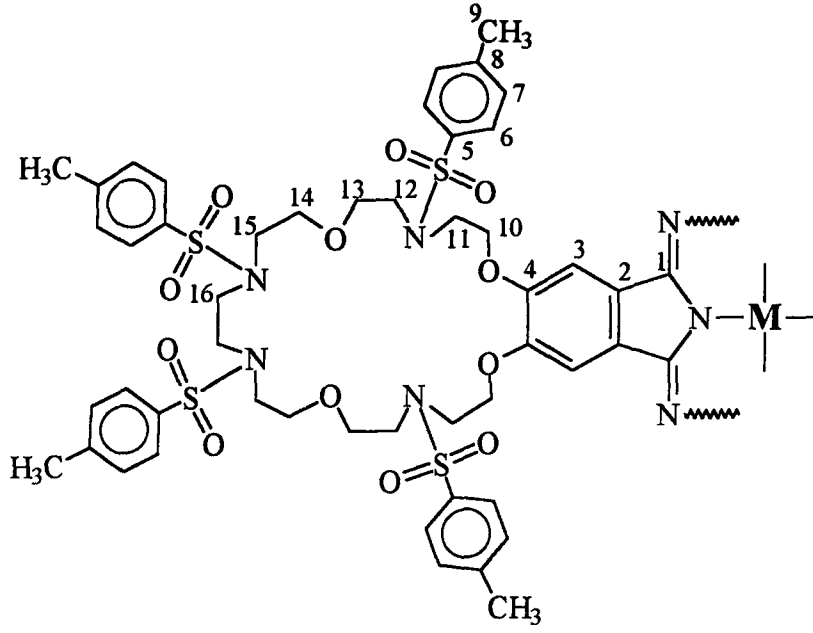
Tablo 7. (3) Bileşiminin ^{13}C -NMR değerleri ($\delta = \text{ppm}$)

Karbon No	Bileşik (3)
C ₁	131.84
C ₂	137.94
C ₃	138.79
C ₄	149.90
C ₅	145.58
C ₆	130.32
C ₇	129.17
C ₈	23.50
C ₉ , C ₁₂ , C ₁₃	72.80-70.36
C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₄ , C ₁₅	51.65-43.98



Tablo 8. (4) Bileşğinin ^{13}C -NMR değerleri ($\delta = \text{ppm}$)

Karbon No	Bileşik (4)
C ₁	113.65
C ₂	131.83
C ₃	137.85
C ₄	138.70
C ₅	147.03
C ₆	145.70
C ₇	130.30
C ₈	129.16
C ₉	23.48
C ₁₀ , C ₁₃ , C ₁₄	72.07-71.33
C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₅ , C ₁₆	51.47-44.64



Tablo 9. (5) ve (7) Bileşiklerine ait ^{13}C -NMR değerleri ($\delta = \text{ppm}$)

Karbon No	Bileşik (5)	Bileşik (7)
C ₁	147.02	145.54
C ₂	145.67	145.39
C ₃	131.83	131.72
C ₄	138.03	137.80
C ₅	145.17	145.34
C ₆	138.71	137.95
C ₇	130.30	130.23
C ₈	129.14	129.06
C ₉	23.47	23.41
C ₁₀ , C ₁₃ , C ₁₄	72.68-71.40	71.83-71.32
C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₅ , C ₁₆	51.76-44.84	51.47-50.71

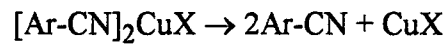
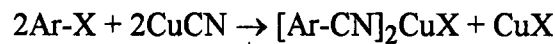
4. İRDELEME

Deneysel kısımda 2.4.1.'de sentezi verilen 1,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (1), 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen'in susuz ortamda 5°C'de 2 mol bromla elektrofilik aromatik substitutisyon reaksiyonundan, benzen halkasının birbirlerine göre orto konumlarının iki kez bromlanması sonucu elde edilmiştir. Daha iyi ayrılan grup olması sebebi ile alkil-klorür uçlarındaki klorlar "*Finkelstein Reaksiyonu*" [103] uyarınca aseton içinde NaI ile reaksiyonu sonucu iyotla substitusyona uğratılmış ve (2) bileşiği elde edilmiştir. Hedeflenen bileşiklerin sentezlendiği fonksiyonel gruplarının aynı olması nedeniyle, ¹H NMR spektrumunda kaymalardan, kütle spektroskopisi değerlerinden ve elementel analiz sonuçlarından anlaşılabilmiştir. İnfrared spektrum'unda (Ek Şekil 1) 657 cm⁻¹'deki C-Cl bağı kaybolmuş, 532 cm⁻¹'de C-I bağı gösteren yeni bir pik ortaya çıkmıştır. ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) ise 3.86-3.88 ppm'deki -CH₂-Cl'a ait triplet, -CH₂-I'a ait olmak üzere 3.47-3.40 ppm'e kaymıştır. EI kütle spektrumlarında (Ek Şekil 24, 25) ise moleküler iyon pikleri sırasıyla (1) bileşiği için [M+1]⁺ : 394, [M]⁺ : 393, [M-1]⁺ : 392 ve (2) bileşiği için [M+1]⁺ : 577, [M]⁺ : 576, [M-1]⁺ : 575 olarak gözlenmiştir. Ayrıca (1) ve (2) bileşiklerinin elementel analizleri de bu bileşikleri kanıtlamaktadır. Böylece makrosiklik içeren ftalosiyanimlerin sentezinde kullanılacak ligantların hazırlanmasında, makrosiklik oluşturabilecek iki yeni basit molekül sentezlenmiştir. Ancak bu çalışmada daha reaktif olduğu düşüncesi ile (2) bileşiği kullanılmıştır.

Sentezi literatürde mevcut olan ve deneysel kısımda 2.3.6.'da da bahsedilen 1,14-di(ftalimido)-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan'dan, 1,14-diamino-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan'ın eldesi sırasında literatürde bahsedilen "*Gabriel Reaksiyonu*" [101] yerine alternatif bir literatürden yararlanılmış ve % 100 hidrazin-hidrat "*Zipp Reaksiyonu*" [95,102] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak bu işlemi takiben, 1,14-diamino-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan'ın tosillenerek 1,14-di(tosilamit)- bileşiğinin eldesi mevcut literatüre göre yapılmıştır [101]. Burada elde edilen 6,9-di(toluen-p-sülfonil)-1,14-di(toluen-p-sülfonilamino)-3,12-dioksa-6,9-diaza- tetradekan'ın, (2) bileşiği ile kondenzasyonu aşırı seyreltik şartlarda [104] DMF içinde baz olarak Cs₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilmiştir [105]. Böylece 24 üyeli

makrosiklik halka içeren o-dibromo bileşiği (3) elde edilmiştir. Deneysel kısımda 2.4.3.'te sentezi verilen (3) bileşiğinin yapısı, kütle, elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve UV-VIS spektral değerleri ile doğrulanmaktadır. 1,14-di(tosilamit)-'li başlangıç bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 8.75$ ppm'de ortaya çıkan -NH-ts grubuna ait kimyasal kayma değeri [95] siklizasyondan sonra kaybolmuştur. Bununla birlikte $\delta = 7.91-7.61$ ve $\delta = 7.34-6.92$ ppm'de ortaya çıkan toplam 18 H değerindeki aromatik protonlar ile $\delta = 4.27-3.73$ ve $\delta = 3.60-3.01$ ppm'de ortaya çıkan toplam 28 H değerindeki alifatik protonlar ve 2.42 ve de 2.38 ppm'de ortaya çıkan tosil grubuna bağlı metil protonlarına ait iki ayrı 6 H değerindeki singlet yapıyı desteklemiştir. Yapıya ait daha detaylı bilgi, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundan (Ek Şekil 20) elde edilmiştir. Aromatik karbonlar sırasıyla $\delta = 149.90, 145.58, 138.79, 137.94, 131.84, 130.32$ ve 129.17 ppm'de, alifatik karbonlar $\delta = 72.80-70.36$ ve $51.65-43.98$ ppm aralıklarında ve tosil grubuna bağlı metil karbonları da $\delta = 23.50$ ppm'de ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde IR spektrumunda (Ek Şekil 3), başlangıç maddesinin (1,14-di(tosilamit)-bileşiği) -NH-ts grubuna ait 3336 cm^{-1} 'de ortaya çıkan N-H gerilme titreşimi kaybolmuş ve (2) bileşiğinin yapısındaki benzen halkasına bağlı bromlardan kaynaklanan C-Br titreşimi 667 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bileşiğin diğer önemli fonksiyonel gruplarına göre ortaya çıkan IR değerleri sırasıyla $3073-3032$ (Ar-H), $2929-2867$ (C-H), 1600 (C=C), $1501-1460$ (C-C), $1347-1162$ (SO_2) ve 1089 (C-O-C) cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bunlara ilave olarak (3) bileşiğinin FAB kütle spektrumunda (Ek Şekil 26) moleküler iyon pikleri m/z $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}+1]^+$: 1207 ve $[\text{M}+1]^+$: 1171 olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Dibromo (3) bileşiğinin, disiyano (4) bileşiğine dönüştürülmesi nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonu uyarınca iyi bir polar çözücü olan DMF içinde CuCN ile seyreltik şartlarda gerçekleştirilmiştir. "Rosenmund-Von Braun" [106,107] yöntemi olarak adlandırılan bu reaksiyonun otokatalitik olduğu tespit edilmiş ve reaksiyon mekanizmasının aşağıda yazıldığı şekilde olduğu belirlenmiştir [45] :



Bu reaksiyonlarla ilgili çok sayıda literatür olmasına rağmen yine de reaksiyon mekanizması iyi anlaşılamamıştır. Reaksiyon sırasında aşırısı kullanılan CuCN'nin uzaklaştırılabilmesi için, reaksiyon sonunda ele geçen reaksiyon içeriğinin derişik amonyak içerisinde bulamaç halindeki karışımından hava geçirilmiş; Cu(I), Cu(II)'ye yükseltgenmiş ve tetraminCu(II) kompleksi olarak çözeltiliye alınarak uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon ürününe uygulanan temizleme işlemlerinden sonra elde edilen (4) bileşiğinin yapısı UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz değerleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 4) (3) bileşiğine ait olan 667 cm⁻¹'de ortaya çıkan C-Br titreşimi kaybolmuş ve 2235 cm⁻¹'de (C≡N) grubuna ait yeni bir pik ortaya çıkmıştır. IR spektrumundaki diğer karakteristik bantlar ise 3068-3029 (Ar-H), 2941-2870 (C-H), 1348-1175 (SO₂) ve 1094 (C-O-C) cm⁻¹ olarak sıralanabilir. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 15) beklendiği gibi (3) bileşiğinden çok farklı olmamakla birlikte karakteristik sinyaller; 8.00-7.65 ve 7.33-7.09 ppm'de 18 H değerinde aromatik protonlara ait multipler, 4.18-3.45 ppm'de (O-CH₂)'ye ait 12 H değerindeki multipler ve 3.38-2.87 ppm'de (N-CH₂)'ye ait 16 H değerindeki multipler ile tosil grubunun metillerine ait 6'şar H değerindeki iki ayrı singlet olarak 2.41 ve 2.37 ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 21) ise bütün aromatik karbonlara ait sinyaller δ = 147.03-129.16 ppm'de yedi adet pik olarak gözlenmiştir. (C≡N) grubuna ait karbon sinyali 113.65 ppm'de ortaya çıkarken, makrosiklik halkadaki oksijene bağlı karbonlar da δ = 72.07-71.33 ppm'de ve azotlara bağlı karbonlar da δ = 51.47-44.04 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşikteki tosil grubuna bağlı metil grubu karbonları ise tek bir sinyal olarak δ = 23.48 ppm'de gözlenmiştir. Bunlara ilave olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde elementel analiz sonuçları ve FAB yöntemi ile tespit edilen kütle değerlerinden özellikle moleküler iyon m/z [M+4H₂O+3]⁺: 1137 ve [M+1]⁺: 1063 pik değerleri, bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin, Ni-ftalosiyanın (6) ve Zn-ftalosiyanın (7) bileşiklerinin sentezinde, daha ılımlı şartlar içermesi sebebiyle Hanack ve arkadaşlarının [108] yöntemlerinden yararlanılmıştır. n-Amil alkolün çözücü olarak kullanıldığı reaksiyonlar, DBU eşliğinde, argon atmosferi altında, 140-150°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Literatürlerdeki benzerlerine göre çok daha iyi verimle (% 45.9) elde edilen (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 5) başlangıç bileşiği olan (4) ile karşılaştırıldığında çok büyük farklar olmamasına rağmen, 2235 cm⁻¹'de (C≡N) grubuna ait

pikin kaybolması ve 3298 cm^{-1} 'de (N-H)' a ait yayvan ve 1680 cm^{-1} 'de (C=N)' e ait iki yeni pikin ortaya çıkması (5) bileşiğini destekleyen verilerdir. (5) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 16) aromatik protonlara ait sinyaller $\delta = 7.91-7.61\text{ ppm}$ 'de 32 H değerinde ve $\delta = 7.34-7.17\text{ ppm}$ 'de 40 H değerinde olmak üzere iki ayrı multiplet olarak gözlenmiştir. Makrosiklik kısma ait sinyaller ise yine oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ 'ler olarak 48 H değerinde $\delta = 4.16-3.46\text{ ppm}$ 'de ve azota bağlı $-\text{CH}_2$ 'ler olarak 64 H değerinde olmak üzere $\delta = 3.42-3.02\text{ ppm}$ 'de iki ayrı multiplet şeklinde gözlenmiştir. Tosil grubuna ait metil protonları da yine iki ayrı singlet olarak $\delta = 2.43\text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 2.38\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına ait NH'lar $\delta = -2.33\text{ ppm}$ 'de geniş ve zayıf bir bant olarak ortaya çıkmıştır. D_2O ile yer değiştirme işleminden sonra bu sinyalin kaybolması azotlara bağlı 2H değerindeki halka protonlarını desteklemektedir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 22) ortaya çıkan sinyaller de beklenildiği gibi başlangıç maddesine göre bir farklılık olmamakla birlikte karakteristik sinyaller şöyle sıralanabilir : Bileşiğe ait bütün aromatik sinyaller 147.02 ile 129.14 ppm arasında sekiz adet pik olarak gözlenmiş, makrosiklik gruba ait karbonlar $\delta = 72.68-71.40$ ve $\delta = 51.76-44.84\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmış ve $\delta = 23.47\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan sinyalin de tosil grubuna bağlı metil grubu karbonu olduğu açıktır. Ftalosiyanın bileşiklerinin en belirgin spektroskopik özelliklerinden olan ve UV-VIS Spektrumlarında görünür bölgede sinyal veren $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları (5) bileşiğinde $\lambda : 610-706\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir (Ek Şekil 31). Ayrıca bileşiğin FAB yöntemi ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 28) moleküler iyon piki $m/z : 4328, [\text{M}+4\text{H}_2\text{O}+1]^+$ olarak ortaya çıkmıştır.

Metaloftalosiyaninlerden Ni-ftalosiyanın (6) ve Zn-ftalosiyanın (7) ve Pb-ftalosiyanın (8)'in diamagnetik olmaları nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınabilmektedir. Ancak yapılarının aynı olması sebebiyle, (7) bileşiği için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının her ikisi de alınırken (6) ve (8) bileşikleri için diğer spektroskopik değerlerle de desteklenen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının yeterli olacağı düşünülmüştür. Spektroskopik olarak birbirlerine çok yakın sonuçlar veren (6), (7) ve (8) bileşikleri için karakteristik olan değerler kısaca şöyle özetlenebilir : IR spektrumlarında (Ek Şekil 6-8) bileşiklerdeki aromatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri $3083-3024\text{ cm}^{-1}$ 'de ve alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri de $2929-2870\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında, ftalosiyanın halkasına ait C=N ve aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri $1718-1603\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve tosil gruplarına ait (SO_2) gerilme ve

bükülme titreşimleri de $1348-1162\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Ek Şekil 17) bütün aromatik gruplara ait sinyaller $\delta = 7.92-7.16\text{ ppm}$ arasında multipler olarak gözlenmiştir. Yine bu bileşiklerdeki makrosiklik gruplara ait proton sinyalleri (O-CH_2 ve N-CH_2) $\delta = 4.21-3.01\text{ ppm}$ aralığında multipler olarak ortaya çıkmıştır. Tosil grubuna ait metil grubu protonları ise 2.40 ppm civarında iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Tüm bu spektrumlardaki sinyallere ait integral değerlerinden tespit edilen proton sayıları teorik olarak belirlenen değerlerle uyum içindedir. (6), (7) ve (8) bileşiklerinin tümü için karakteristik olacağı düşünülen ve (7) bileşiği için alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundan (Ek Şekil 23) gözlenen veriler ise; aromatik karbonlar için $\delta = 145.54-129.06\text{ ppm}$ aralığında sekiz adet pik olarak gözlenirken, alifatik karbonlara ait sinyaller oksijene ve azota bağlı karbonlar olarak iki farklı bölgede $\delta = 71.83-71.32\text{ ppm}$ ve $\delta = 51.47-50.71\text{ ppm}$ aralıklarında ortaya çıkmıştır. Tosil grubuna ait metil grubu karbonu da $\delta = 23.41\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca (6), (7) ve (8) bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarında (Ek Şekil 32-34) yine beklendiği gibi Q bantları birbirine çok yakın değerler olarak tespit edilmiştir. Bu bantlar her üç bileşik için $604-672\text{ nm}$ aralığında gözlenmiştir. FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri (6) bileşiği için, m/z $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$: 4347, $[\text{M}]^+$: 4311; (7) bileşiği için (Ek Şekil 29) m/z $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+2]^+$: 4338 ve (8) bileşiği için, m/z $[\text{M}+3\text{H}_2\text{O}]^+$: 4514 olarak gözlenmiştir. Bileşiklerin elementel analiz değerleri, hesaplanan teorik değerlerle uyum içindedir. Ayrıca bu bileşiklerin spektroskopik verileri benzer bileşikleri ihtiva eden literatürlerdeki [8,93-96] verilerle büyük ölçüde uyum içindedir.

Pb-ftalosiyenin (8) ve Co-ftalosiyenin (9) bileşiklerinin sentezi benzer şekilde, kuru etilenglikol içinde $190-200^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Cu-ftalosiyenin (10) bileşiğinin sentezinde ise çözücü olarak kuru TMU kullanılmış ve diğer bütün sentezlenen ftalosiyeninlerden farklı olarak başlangıç bileşiği olan disiyano bileşiği (4) yerine dibromo (3) bileşiği kullanılmış ve CuCN eşliğinde, derişik şartlarda, 190°C 'de, 8 saatte, doğrudan Cu-ftalosiyenin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin sentez yöntemlerinin belirlenmesinde mevcut literatür bilgilerinden yararlanılmıştır [9,109]. Ayrıca (9) ve (10) bileşiklerinin paramagnetik yapıda olmaları nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamış, yapılarının aydınlatılmasında diğer spektroskopik verilerden (IR, UV-VIS ve kütle spektroskopisi) ve elementel analiz verilerinden yararlanılmıştır. Elde edilen veriler,

benzer bileşiklerin mevcut olduğu literatürdeki verilerle uyum içindedir [91]. (9) ve (10) bileşiklerinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 9, 10) aromatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri her iki bileşik için de 3063-3028 cm^{-1} aralığında çıkarken, alifatik gruplara ait C-H gerilimleri (9) bileşiğinde 2924-2878 cm^{-1} aralığında, (10) bileşiğinde ise 2935-2878 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Her iki bileşikteki ftalosiyanın halkasına ait C=N gerilme titreşimleri ve aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri (9) ve (10) için sırasıyla 1718-1602 cm^{-1} ve 1730-1603 cm^{-1} aralıklarında ortaya çıkarken tosil grubuna ait (SO_2) gerilme ve bükülme titreşimlerinin yine aynı bölgede 1348-1163 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı tespit edilmiştir. (9) Bileşiğinin UV-VIS spektrumunda (Ek Şekil 35) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları 598-664 nm, aralığında olduğu gözlenirken; (10) bileşiği için bu geçişlerin 610-672 nm aralığında olduğu belirlenmiştir (Ek Şekil 36). FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri (9) bileşiği için m/z $[\text{M}+6\text{H}_2\text{O}+1]^+$: 4421, $[\text{M}+4\text{H}_2\text{O}+1]^+$: 4384 ve (10) bileşiği için m/z $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+1]^+$: 4335 olarak gözlenmiştir. Ayrıca elementel analiz değerleri, teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

(10) Bileşiğinin % 48'lik HBr ile Ar atmosferi altında hidrolizi sonucunda tosil grupları kesilmiş ve tetrakis(tetraaza-tetraoksa)- makrosiklik içeren Cu-ftalosiyanın (11) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 11) -NH- grubuna ait gerilme titreşimi 3339 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte yine karakteristik olarak Ar-H 3044-3032 cm^{-1} 'de ve alifatik C-H gerilme titreşimleri 2924-2873 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, ftalosiyanın halkasına ait C=N ve C=C gerilme titreşimleri 1717-1596 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. İlave olarak spektrumda SO_2 grubuna ait bantlar kaybolurken amin grubuna ait C-N deformasyon bandı 1661-1093 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. (11) Bileşiğinin UV-VIS spektrumunda (Ek Şekil 37) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları ise 608-672 nm aralığında gözlenmiştir. Yine bu bileşiğin kütle spektrumunda (Ek Şekil 30) moleküler iyon pikleri m/z $[\text{M}+6\text{H}_2\text{O}+3]^+$: 1961, $[\text{M}]^+$: 1849 olarak tespit edilmiştir. Paramagnetik olması nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. Ancak elementel analiz verileri, teorik olarak hesaplanan verilerle uyum içindedir.

Elde edilen ftalosiyaninlerden, diğer bütün metal ftalosiyaninleri temsil etmek üzere Cu-ftalosiyanın (10) ve tosilsiz Cu-ftalosiyanın (11)'in çözelti içindeki agrigasyon özellikleri incelenmiştir. Bu iki ftalosiyanın örneğinin atran polariteye göre çeşitli çözücüler içinde hazırlanan $0.5 \cdot 10^{-4}$ M'lık çözeltilerinin UV-VIS spektrumlarında ve kloroform içinde

hazırlanan çözeltilerine çeşitli metal çözeltilerinin ilavesiyle; brom ilavesiyle ve zamanla absorpsiyon spektrumlarındaki Q ve B bantlarında meydana gelen değişiklikler incelendi.

Metaloftalosiyanın örneklerinden Cu-ftalosiyanın (10) ve tosilsiz Cu-ftalosiyanın (11)'in artan polariteye göre; kloroform, metilen klorür, piridin ve DMF'de hazırlanan $0.5 \cdot 10^{-4}$ M'lık çözeltilerinin 310-900 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. 340 ve 405 nm civarında ortaya çıkan B bantları ile 611, 647 ve 680 nm'de ortaya çıkan Q bantlarında Cu-ftalosiyanın (10) için hem absorpsiyon şiddeti ve hem de dalga boyu açısından kayda değer bir değişiklik gözlenmezken; tosilsiz Cu-ftalosiyanın (11) için bu değişiklik, absorpsiyon şiddetlerindeki küçük değişiklikler halinde gözlenmiştir. Sadece (11) bileşiği için gözlenen değişiklikler Ek Şekil 38'de aynı spektrum üzerinde görülmektedir. Böylece literatür bilgilerine dayanılarak [7] çözücülerin ftalosiyanınler üzerinde agregasyona neden olmadığı incelenmiş ve çözücülerin bu ftalosiyanın örnekleri için etkili olmadıkları ortaya konulmuştur.

Ayrıca Cu-ftalosiyanın (10) ve tosilsiz Cu-ftalosiyanın (11) üzerinde çeşitli metal katyonlarının agregasyona etkilerinin incelenebilmesi için literatürlere benzer şekilde [48] hazırlanan metanol içindeki metal çözeltilerinin ($0.5 \cdot 10^{-3}$ M'lık NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltileri) $0.5 \cdot 10^{-4}$ M kloroformda hazırlanan ftalosiyanın çözeltilerine ilave edilmesiyle absorpsiyon spektrumlarında ortaya çıkan değişiklikler tespit edilmiştir. Bu değişikliklerin her iki ftalosiyanın örnekleri için de 300-400 nm'de gözlenen B bantları ile 600-700 nm'de gözlenen Q bantlarındaki absorpsiyon şiddetlerinde değişikliğe yol açarken; tosilsiz Cu-ftalosiyanın (11)'de 452 nm'de yeni bir bandın ortaya çıkmasına yol açtığı belirlenmiştir. Bu değişiklikler (10) için Ek Şekil 39 ve (11) için Ek Şekil 40'taki spektrumlarda görülmektedir.

Bu çalışmalar yapılırken balon jöjelerde hazırlanan stok çözeltilerinin renginin zamanla açıldığı gözlenmiştir. Bu olayın oksidasyondan kaynaklandığı düşüncesi ile hem zamanla spektrumda meydana gelen değişiklikler ve hem de literatürden yararlanarak [47] bir oksitleyici olan Br_2 ilavesi ile spektrumlarda ne tür değişikliklerin meydana geldiği incelenmiştir. (10) ve (11) bileşiklerinin kloroform içinde $0.5 \cdot 10^{-4}$ M olarak hazırlanan çözeltilerinin 6 saat, 24 saat, 48 saat ve 1 hafta aralıklarla çekilen spektrumlarında yine yerleri sabit kalmak üzere Q ve B bantlarının absorpsiyon şiddetlerinde belirgin bir azalmanın meydana geldiği ortaya konulmuştur. Bu değişiklikler, (10) bileşiği için Ek Şekil 41 ve (11) bileşiği için Ek Şekil 42'deki spektrumlar üzerinde gösterilmektedir. Bunlara ilave olarak, oksidasyonun kanıtlanması için bahsedilen ftalosiyanınlerin kloroformda ve aynı

konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerine, bromun yine kloroformdaki $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltilisinin 1, 3, 7, 10, 20, 50 ve 100 μL 'lik hacimlerde ilavesi sonucu spektrumlarda meydana gelen değişiklikler tespit edilmiştir. Bu değişiklikler daha önce gözlenenlerden farklı olarak 300-400 nm civarında çıkan B bantları ile 600-700 nm civarında çıkan Q bantlarındaki absorpsiyon şiddetlerinin azalmasına ilave olarak Q bantlarının 700-750 nm aralığına kayması olarak gözlenmiştir. Bu değişiklikler, (10) bileşiği için Ek Şekil 47 ve (11) bileşiği için Ek Şekil 48'de spektrumlar üzerinde görülmektedir. Burada belirlenen değişiklik, literatürlerde verilen [7,52] makrosiklik halka içeren ftalosiyaninlerde metal katyonlarının neden olduğu agregasyondan farklı olarak (Şekil 28 ve 33) absorpsiyon spektrumundaki Q bantlarının kırmızıya kaymasına sebep olmuştur. Bu olayın ftalosiyanin halkasının oksidasyonu ile ilgili olduğu tespit edilmiştir [110].



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 11 orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

1,2-Bis(2-kloroetoksi etan)benzen'deki benzen halkası, bromla elektrofilik aromatik substitusyon reaksiyonu sonucu orto konumlarından bromlandırılmış ve ftalosiyanın eldesinde kullanılabilir, makrosiklik grup içeren ligantların sentezi için ilkel madde olarak kullanılabilen yeni bir madde (1) sentezlenmiştir. Bu haliyle bile kullanılabilir olan maddenin daha reaktif olması ve daha kolay reaksiyon verebilmesi düşüncesi ile alkil klorür uçlarındaki klorlar, NaI varlığında iyotla substitusyona uğratılmış ve (2) bileşiği elde edilmiştir.

(2) Bileşiğinin, mevcut literatürden farklı yöntemler kullanılarak sentezlenen 1,14-di(ftalimido)-6,9-di(toluen-p-sülfonil)-3,12-dioksa-6,9-diazatetradekan ile kondenzasyonu aşırı seyreltik şartlarda DMF içinde gerçekleştirilmiş ve Cu-ftalosiyanın (10) bileşiği için başlangıç ligandı dibrom türevi (3) bileşiği elde edilmiştir. Alkali metal karbonatlarının baz olarak kullanıldığı bu tür kondenzasyon reaksiyonlarından esinlenilerek, reaksiyon önceleri K_2CO_3 eşliğinde denenmiş, ancak reaksiyonun sadece Cs_2CO_3 eşliğinde meydana geldiği gözlenmiştir. Bu olay literatürdeki bilgilerle de uyum sağlamaktadır. Bu konudaki bir literatürde 11-22 üyeli halkalar için proton koparıcı baz olarak Li_2CO_3 , Na_2CO_3 veya K_2CO_3 uygun bazlar olurken 28 üyeli halkaların oluşturulmasında proton koparıcı uygun bazın Cs_2CO_3 olduğu belirtilmiştir [111].

(3) bileşiğinin TMU içerisinde CuCN eşliğinde derişik şartlardaki kondenzasyon reaksiyonundan Cu-ftalosiyanın (10) bileşiği elde edilirken, DMF içerisinde yine CuCN eşliğinde seyreltik şartlarda nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonu ile disiyano türevi olan diğeri bir başlangıç ligandı (4) sentezlenmiştir. Rosenmund-Von Broun Yöntemi olarak literatüre geçen bu işlemde (3) bileşiğinin CuCN'ün aşırısı ile reaksiyonu söz konusudur [106,107]. Reaksiyon sırasında metalik bakırın ortaya çıktığı bu reaksiyonun, (10) bileşiğinin oluştuğu kondenzasyon reaksiyonundan çok farklı olduğu açıktır. Bu reaksiyonlarla ilgili çok sayıda literatür olmasına rağmen, mekanizmaları yine de iyi aydınlatılamamıştır.

Metalsiz ftalosiyenin (5) ve çeşitli metal ftalosiyenin (6), (7), (8) ve (9) bileşiklerinin sentezi için (4) bileşiği yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde uygun metal tuzu ile reaksiyona sokulmuş ve yeşilin değişik tonlarındaki bu ftalosiyenin örnekleri sentezlenmiştir. Cu-ftalosiyenin (10)'un HBr ile tosil amit gruplarının hidrolizi sonucu serbest NH içeren tetrakis(tetraaza-tetraoksa)- substitue makrosiklik halkalı Cu-ftalosiyenin (11) elde edilmiştir.

Ayrıca ftalosiyeninlerin ilginç spektroskopik özellikler göstermeleri nedeniyle (10) ve (11) bileşiklerinin UV-VIS spektrumları daha detaylı olarak incelenmiştir. Alkali metal-perkloratları kullanılarak bu bileşiklerin agrigasyon özellikleri incelenmiş fakat belirgin bir sonuç elde edilememiştir. Bununla birlikte, bromo bağlı olarak ftalosiyenin halkasının oksidasyonu incelenmiş ve Q bantlarında absorpsiyon şiddetlerindeki azalmanın yanında batların kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir. Bu incelemeler 300-400 nm arasında ortaya çıkan B bantları ile 600-750 nm aralığında ortaya çıkan Q bantları üzerinde yapılmıştır.

Sonuç olarak ele geçen ftalosiyeninler, molekül yapılarında dörder tane 24 üyeli azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içermektedirler. Makrosiklik halkaların kavite büyüklükleri sayesinde bu bileşiklerin, rotaksen veya konuk-konak bileşikleri oluşturabilecekleri beklenmektedir. Yapılan bu çalışma sayesinde elde edilen bu özellikteki bileşiklerin ftalosiyenin alanına yeni bir boyut getireceği 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. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1994.
4. Kantekin, H., Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Hetero-trinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (1996)
5. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second.Ed., NewYork, 1966.
6. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinhein, 1989.
7. Nottle, R.J.M. ve çalışma arkadaşları, Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
8. Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sybthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted With Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and Its Water-Soluble Pentanuclear Complexes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 3367-3371.
9. Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines Substituted With 17-Membered Trioxadiazza Macrocycles, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1992) 2485-2489.
10. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
11. Pedersen, C.S., Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495-2500.

12. Lindoy, L.F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Chamridge Univ. Press, Chembridge, 1990.
13. Kolchinsky, A.G., Bush, D.H. ve Alcock, N.W., Gaining Control Over Molecular Threading : Benefits of Second Coordination Sites and Aqueous-Organic Interfaces in Rotaxane Synthesis, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1995) 1289-1291.
14. Dietrich-Buchecher, C. ve Sauvage, J., Template Synthesis of Inter Located Macrocyclic Ligands : The Catenands, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3043-3045.
15. Diederich, F., Dietrich-Buchecher, C., Nierengarten, J. ve Sauvage, J., A Copper(I)-Complexed Rotaxane With Two Fluorene Stoppers, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 781-782.
16. Hilderprandt, S.O., Nieger, M., Rissaven, K., Rouvinen, J., Merier, S., Harder, G. ve Vögtle, F., Amide-based Furano-catenanes : Regioselective Template Synthesis and Crystal Structure, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1995) 777-778.
17. Chambron, J., Heitz, V. ve Sauvage, J., Multiporphyrin [2]-Rotaxanes and [3]-Rotaxanes via Copper(I)-templated Synthesis, Bull. Soc. Chim. Fr., 132 (1995) 340-347.
18. Vögtle, F., Dünwald, T. ve Schmidt, T., Catenated and Rotaxanes of the Amide Type, Acc. Chem. Res., 29 (1996) 451-460
19. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., *Phthalocyanine Compounds*, Chapman and Reinhold Publishing Cor., NewYork, 1963.
20. Byrne, G.T., Linsted, R.P. ve Lowe, A.R., Phthalocyanines, Part II. Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., (1934) 1017-1022.
21. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., *The Phthalocyanines Volume I Properties*, CRC, Boca Raton, 1983.
22. Berezin, B.D., *Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines*, Wiley, Chichester, 1981.
23. Barret, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.

24. Brach, P.J., Grammatica, J.S., Ossanna, A.O. ve Weinberger, L., Improved Synthesis of Metal-free Phthalocyanines, J. Heterocyclic Chem., (1970) 1403-1405.
25. Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P. ve Tomer, K.B., Metallophthalocyanine Dimers Incorporation Five-atom Covalent Bridgedes, Can. J. Chem., 63 (1985) 623-631.
26. Hanack, M., Metz, J. ve Pawlowski, G., Lösliche Trans-di, 1-alkyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkyl-phthalocyaninato)Metal-IVB-Derivate, Chem. Ber., 115 (1982) 2836-2853.
27. Leznoff, C.C., Hall, T.W., The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023-3026.
28. Young, J.G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
29. Shirai, H., Maruyama, A, Kobayashi, K., Hojo, N. ve Urishudu, K., Functional Metal-Porphyrine Derivatives and Their Polymers 9 (a), Macromol. Chem., 181 (1980) 575.
30. Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., Synthesis and Properties of Substituted(Phthalocyaninato) Iron and Cobalt Compound and Their Pyridine Adducts, Inorg. Chem., 23 (1984) 1065-1071.
31. Weber, H.J. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
32. Greenberg, S., Lever, A.B.P. ve Leznoff, C.C., Approaches Towards The Synthesis of a 2,9,16,23-Tetra substituted Phthalocyanine as a Pure Isomer, Can. J. Chem., 66 (1988) 1059-1064.
33. Ficken, G.E. ve Linstead, R.P., Stephen, E. ve Whalley, M., Conjugated Macrocycles. Part XXXI. Hydrogenation of Tetraazaporphins With a Note on its Stereochemical Course, J. Chem. Soc., (1958) 3879-3886.
34. Meller, A. ve Osska, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
35. Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. ve Osa, T., New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 9640-9641.

36. Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2009-2012.
37. Elvidge, J.A. ve Barot, N.R., The Chemistry of Double Bounded Functional Groups, Part II, Willey, London, 1977.
38. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles.XXVIII. Adducts from Diiminozoinolin 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.
39. Hanack, M., Habertho, K. ve Rack, M., Synthese und Charakterisierung von Substituierten Nickelhemiporphyrinen, Chem. Ber., 126 (1993) 1021-1024.
40. Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. ve Lever, A.B.P., The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, Can. J. Chem., 65 (1987) 1075-1713.
41. Hurley, T.J., Rolinson, M.A. ve Trotz, S.I., Complexes Derived from 1,3-Diiminozoinoline-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, Inorg. Chem., 6 (1967) 389-392.
42. 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. II, (1987) 1579-1582.
43. Easpar, S., Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism , Tetrahedron, 43 (1987) 1083-1089.
44. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, University of Bombay, Vol. II, Bombay, 1952.
45. Sarıgül, S., Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, (1990).
46. Ough, E., Nyokony, T., Creber, K.A.M. ve Stillman, M.J., Electrochemistry and Spectroscopy of Magnesium Phthalocyanine. Analysis of The Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra, Inorg. Chem., 27 (1988) 2724-2732.
47. Minor, P.C., Gouterman, M.ve Lever, A.B.P., Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, Inorg. Chem., 24 (1985) 1894-1900.

48. 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.
49. Durro, J.A. ve Torres, T., Synthesis and Aggregation Properties in Solution of a New Octasubstituted Copper Phthalocyanine : {2,3,9,10,16,17,23,24-[(dioctylaminocarbonyl)methoxy]phthalocyaninato}copper(II), Chem. Ber., 126 (1993) 269-271.
50. Mohr, B., Wegner, G. ve Ohta, K., Synthesis of Triphenylene-based Porphyrinato Metal (II) Complexes Which Display Discotic Columnar Mesomorphism, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1995) 995-996.
51. Hanack, M., Deger, S. ve Large, A., Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transition Metal Complexes, Coord. Chem. Rev., 83 (1988) 115-136.
52. Toupance, T., Ahsen, V. ve Simon, J., Ionelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation : Crown Ether and Poly (ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
53. Gouterman, M., In The Porphirines, Vol. III, Part A, Academic Press, NewYork, 1978.
54. Brown, G.H. ve Wolken, J.J., Liquid Crystals and Biological Structures, NewYork, 1979.
55. Piechocki, C. ve Simon, J., Annelides XI Elaboration of Molecular Materials Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanine Derivatives Forming Discotic Mesophases, New J. Chem., 9 (1985) 159-166.
56. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillou, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
57. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties on Applications, Vol. II, VCH Publishers Inc., NewYork, 1993.
58. Belarbi, Z., Sirlin, C., Simon, J. ve Andre, J.J., Electrical and Magnetic Properties of Liquid Crystalline Molecular Materials : Lithium and Lutetium Phthalocyanine Derivatives, J. Phys. Chem., 93 (1989) 8105-8110.

59. Schmid, G., Sammerauer, M., Gey, M. ve Hanack, M., Synthesis and Chromatic Separation of Tetrasubstituted and Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Phthalocyanine Properties and Applications, Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., VCH, New-York, Vol. 4.
60. Sammerauer, 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.
61. Leznoff, C.C. ve Drew, D.M., The Use of Bisphthalonitriles in the Synthesis of Side-Strapped 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines, Can. J. Chem., 74 (1996) 307-318.
62. Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, R. ve Qin, Y., The Synthesis of 2,9,16,23 and 1,8,15,22-tetrahydroxyphthalocyanines, Can. J. Chem., 72 (1994) 1990-1998.
63. Leznoff, C.C., Hu, M., ve Nolan, K.J.M., The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, Chem. Commun., (1996) 1245-1246.
64. Hall, T.W., Greenberg, S., McArthur, R., Khouv, B. ve Leznoff, C.C., The Solid Phase Synthesis of Unsymmetrical Phthalocyanines, Nou. J. De Chimie, 6 (1982) 653-658.
65. Hu, M., The Synthesis of Polyhydroxyphthalocyanines, Doctor of Philosophy, Graduate Program in Chemistry, York University, Toronto, Ontario, Canada (1996).
66. Finsen, N.R., Phototherapy, Arnold, London, 1901.
67. Ben-Hur, E., In Photodynamic Therapy : Basic Principles and Clinical Applications, Henderson, B.W. and Dougherty, T.J., Marcel Dekker, New York, 63 (1992).
68. Foote, C.S., Patology of Oxygen : Light Oxygen and Toxicity, A.P., Academic Press, New York, 21 (1982).
69. Spikes, J.D., In Photoimmunology : Photosensitization in Mammalian Cells, Parrish, J.A., Kripke, M.L. and Morrison, W., Plenum, New York, 23 (1983).
70. Straight, R.C. ve Spikes, J.D., In Singlet Oxygen, Vol IV : Photosensitized Oxidation of Biomolecules, Primer A.A., C.R.C Press, Boca Rotan, 91 (1985).

71. Rosenthal, I. ve Ben-Hur, E., In *Phthalocyanines : Properties and Applications*, Vol. I, Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., VCH Publishers Inc., NewYork, (1989).
72. Hilf, In *Photodynamic Therapy : Basic Principles and Clinical Applications*, Henderson and Dougherty, T.J., Marcel Dekker Inc., NewYork, 47 (1989).
73. Rosenthal I., Krishna, C.M., Riesz, P. ve Ben-Hur, E., The Rule of Molecular Oxygen In the Photodynamic Effect of Phthalocyanines, *Radiat. Res.*, 107 (1986) 136-142.
74. Rosenthal I., Ben-Hur, E., Greenberg, S., Conception-Lam S., Drew, D.M. ve Leznoff, C.C., The Effect of Substituents on Phthalocyanine Photocytotoxicity, *Photochem. Photobiol.*, 46 (1987) 959-964.
75. Spikes, J.D. ve Bommer, J.C., Zinc Tetrasulfophthalocyanine as a Photodynamic Sensitizer for Biomolecules, *Int. J. Radiat. Biol.*, 50 (1986) 41-45.
76. Wragner, J.R., Ali, H., Langnois, R., Brassuer, N., ve Lier, J.E., Biological Activities of Phthalocyanines-VI. Phototoxidation of L-tryptophan by Selectively Sulphonated Gallium Phthalocyanines : Singlet Oxygen Yield and Effect of Aggregation, *Photochem. Photobiol.*, 45 (1987) 587-594.
77. Robinson, R.S., Roberts, A.J. ve Campbell, I.D., Photooxydation Effects on β -hydroxybutirate Dehydrogenase : Studies of Membrane Fragments and Intact Mitochondria, *Photochem. Photobiol.*, 45 (1987) 231-234
78. Ben-Hur, E ve Rosenthal, I., Photosensitization of Chinese Hamster Cells by Water Solible Phthalocyanines, *Photochem. Photobiol.*, 43 (1986) 615-619.
79. Brasseur, N., Ali, H., Autenrieth, D., Langlois, R. ve Van Lier, J.E., Biological Activities of Phthalocyanines III Photoinactivation of V-79 Chinese Hamster Cells by Tetrasulfophthalocyanine, *Photochem. Photobiol.*, 42 (1985) 515-521.
80. Bown, S.G., Tralau, C.J., Coleridge Smith, P.D., Akandemir and Wieman, T.J., Photodynamic Therapy with Porphyrin and Phthalocyanine Sensitization : Quantitative Studies in Normal Rat Linear, *Br. J. Cancer*, 54 (1986) 43-52.
81. Brasseur, N., Ali, H., Langlois, R., Wagner, J.R., Rousseau, J. ve Van Lier, J. E., Biological Activities of Phthalocyanines V Photodynamic Therapy of EMT-6 Mammary Tumors in Mice with Sulfonated Phthalocyanines, *Photochem. Photobiol.*, 45 (1987) 581-586.

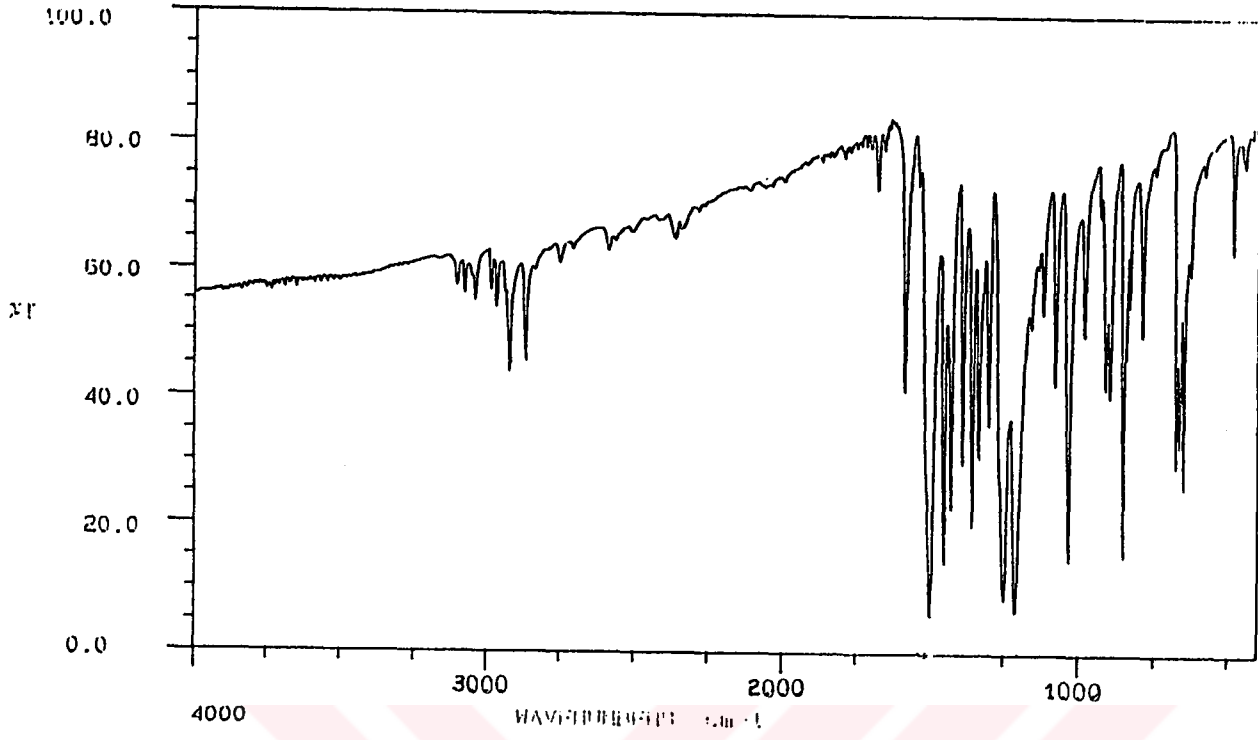
82. Spikes, J.D., Phthalocyanines as Photosensitizers in Biological Systems and for the Photodynamic Therapy of Tumors, Photochem. Photobiol., 43 (1986) 691-699.
83. Ben-Hur, E., Photochemistry and Photobiology of Phthalocyanines : New Photosensitizers of Photodynamic Therapy of Cancer, Photochem. Photobiol., (1987) 407-420.
84. Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A., Gül, A ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Crown Ether Containing Phthalocyanines With Group IVA Elements, Helv. Chem. Acta., 71 (1988) 1616-1621.
85. Sielcken, E.O., van de Kuil, L.A., Drenth, W. ve Nottle, R.J.M., Supramolecular Organization of Macrocyclic Rings Cofacial Assembly of Crown Ether Substituted Silicon Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1988) 1232-1233.
86. Ahsen, V., Yilmazer, E., Gül, A ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Germanium Phthalocyanines Containing Crown Ether Moieties, J. Chem. Research(s), (1988) 234-235.
87. Musluoğlu, E., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of Network Polymers of Monoazacrown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Chem. Research(s), (1993) 6-7.
88. Chen, H., Wang, M., Feng, L. ve Yang, S., Synthesis and Photoconductivity Study of Phthalocyanine Polymers II PVK-co- CuPc(COOH)₃, J. Pol. Sci. Par A: Poly. Chem., 31 (1993) 1165-1170.
89. Hendriks, R., Sielcken, E.O., Drenth, W. ve Nottle, R.J.M., Polytopic Ligand Systems; Synthesis and Complexation Properties of a Crowned Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1464.
90. Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 932-933.
91. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1988) 401-406.

92. Sarıgül, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato)copper(II) Complexes Symmetrically Substituted With Eight Crown Ethers, Chem. Ber., 122 (1989) 291-292.
93. Koçak, M., Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, Chem. Ber., 127 (1994) 355-358.
94. Açar, E., Şaşmaz, S., Batı, B. ve Özdemir, M., Synthesis and Characterization of Copper (II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocycle Groups, Synth. and React. Inorg. Met.-Org. Chem., 25 (7) (1995) 1165-1175.
95. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of New Copper (II) Phthalocyanines Containing Four 20 Member Tetraaza-dioxa Macrocyclic Moieties, J. Coord. Chem., 36 (1995) 175-181.
96. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Peripheral Fused to Four 20-Membered Tetraaza-dioxa Macrocycles, Polyhedron, 16 (1997) 113-117.
97. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, BPC Wheatons Ltd., Camberra, 1988.
98. Landin, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of Tricyclohexyl [2.2.2] Cryptand (Perhydrodibenzohexaoxadi-aza [8.8.8] eicosane), Synthesis, 3 (1978) 223-225.
99. Gansow, O.A., Kausar, A.R. ve Triplett, B., Synthesis and Characterization of Some Bifunctional 2B:2:1 Cryptands, J. Heterocyclic Chem., 18 (1981) 297-302.
100. Stetter ve Behnisch, R., Eine Synthese Macrocyclischer, Stickstoffhaltiger Ringsysteme, Chem. Ber., 87 (1954) 566-571.
101. Shimada, T., Kodera, M., Okawa, H. ve Kida, S., Synthesis of 1,10,19,28-Tetraoxa-4,7,13,16,22,25,31,34-Octaazacyclohexatriacontane (L) and Its Complexes $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4][\text{ClO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1992) 1121-1125.
102. Von, U., Kramer, H., Schmid, A., Guggisberg, A. ve Hesse, M., 82 Synthese Eines 33 Gliedrigen Polyaminolactams Durch Anvendury der "Zip"-Reaction, Helv. Chem. Acta, 62-3 (1979) 811-815.

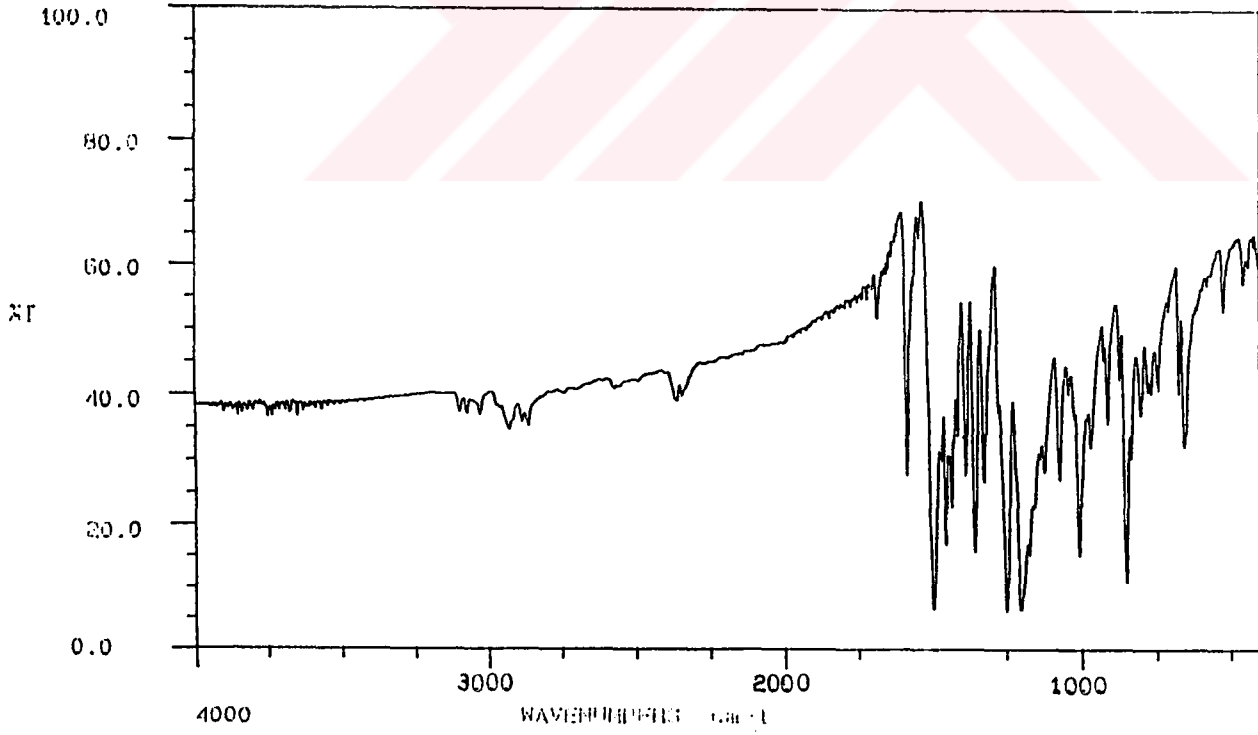
103. Plenio, H., Partially Fluorinated Macrocycles : Synthesis of the Tetrafluoro Analogue of the [25,20.20] Cryptand and the Crystal Structure of the Sodium Complex, Inorg. Chem., 33 (1994) 6123-6127.
104. Craig, A.S., Kataký, R., Mathews, R.C., Parker, D. ve arkadaşları, Synthesis of 1,10-Dithia-4,7,13,16-tetraazacyclo-octadecane, 1-aza-4,7-dithiacyclononane and N,N'-1,2-bis(1-aza-4,7-dithiacyclononyl)ethane. Structural and Solution Studies of Their Silver Complexes, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2 (1990) 1523-1531.
105. Vriesema, B.K., Buter, J. ve Kellogg, R.M., Synthesis of Aza Macrocycles by Nucleofilic Ring Closure With Cesium Tosylamides, J. Org. Chem., 49 (1984) 110-113.
106. Koelsch, C.F. ve Whitney, A.G., The Rosenmund-Von Braun Nitrile Synthesis, J. Org. Chem., 6 (1941) 795-803.
107. 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.
108. Feucht, C., LinBen, T. ve Hanack, M., Synthese Dienophiler und Enophiler Phthalocyanine, Chem. Ber., 127 (1994) 113-117.
109. Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza Crown Ether Substituents, Chem. Ber., 124 (1991) 2531-2536.
110. Bernstein, P.A. ve Lever, A.B.P., Two-Electron Oxidation of Cobalt Phthalocyanines by Thionyl Chloride. Implications for Lithium/Thionyl Chloride Batteries, Inorg. Chem., 29 (1990) 608-616.
111. Chauvez, F. ve Sherry, A.D., A Simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles, J. Org. Chem., 54 (1989) 2990-2992.

7. EKLER

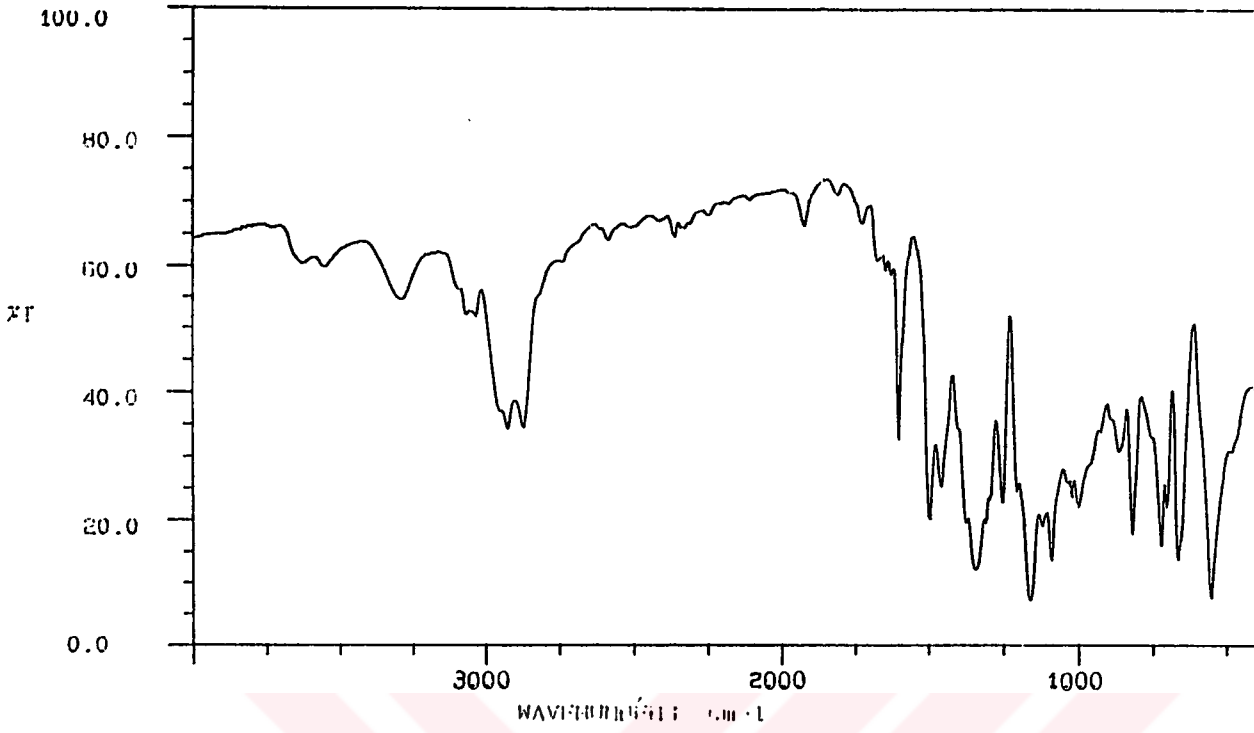




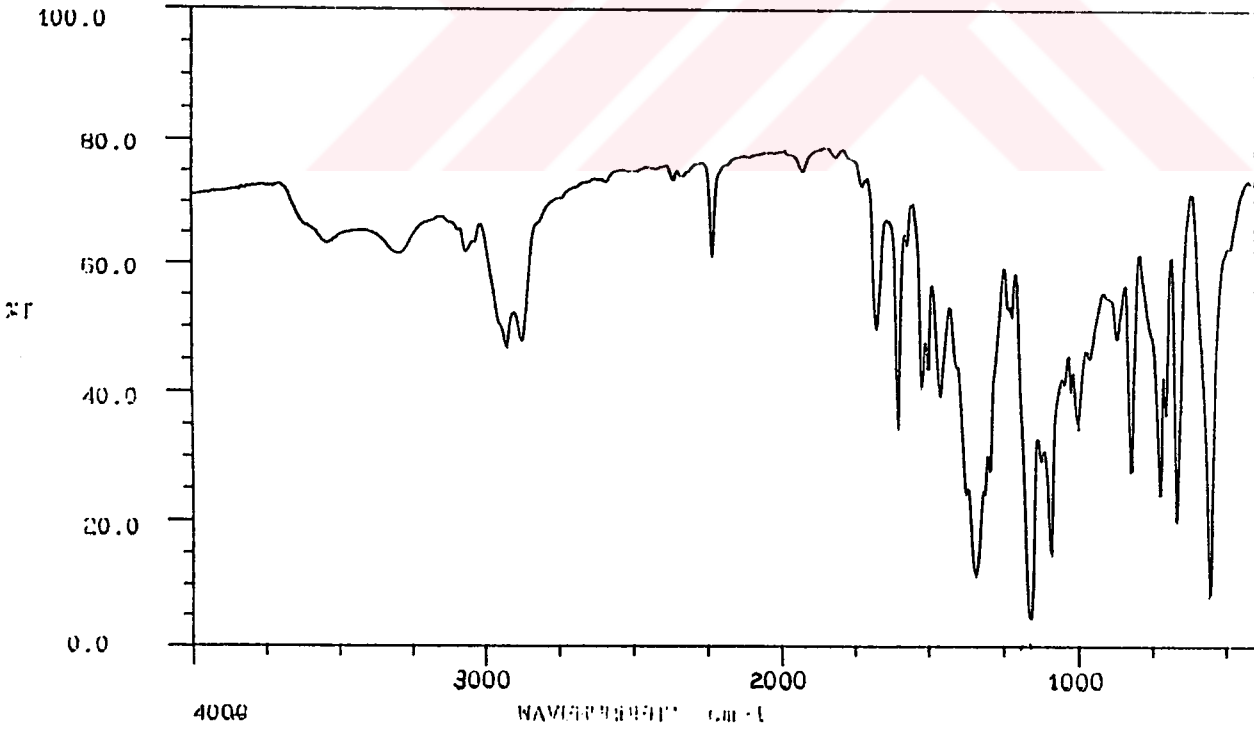
Ek Şekil 1. (1) Bileşiğinin IR Spektrumu



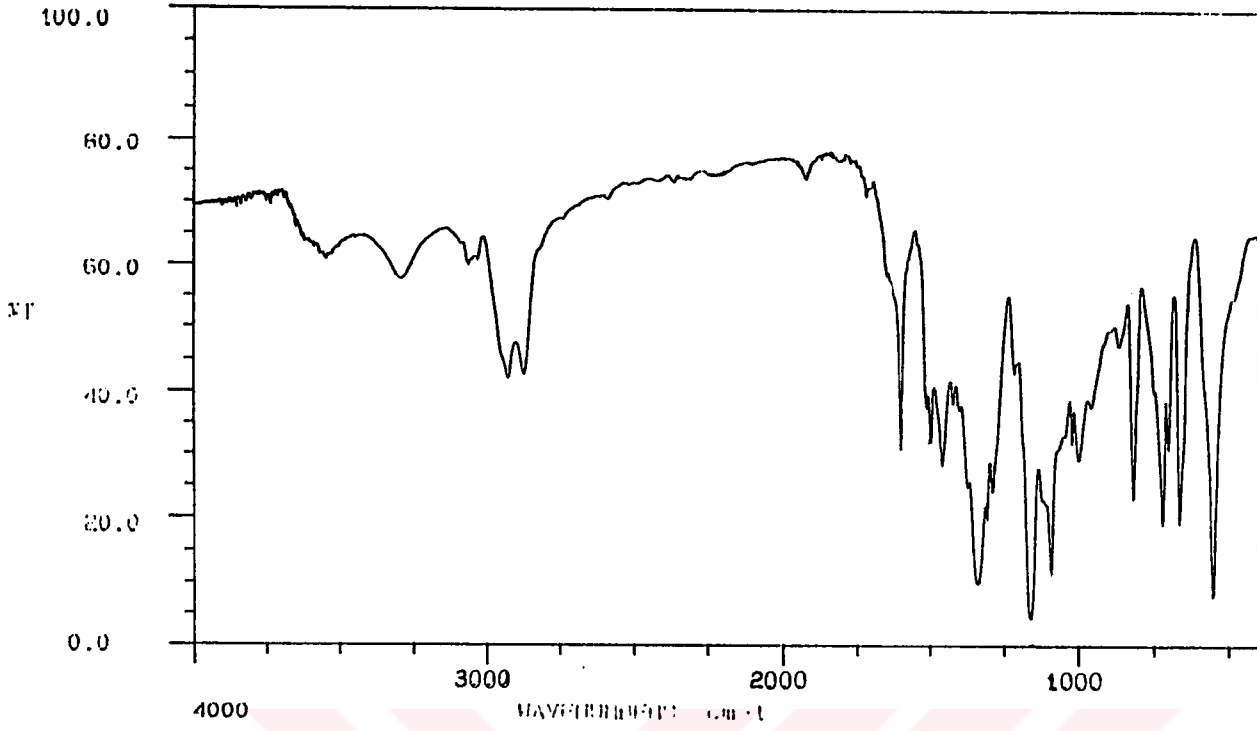
Ek Şekil 2. (2) Bileşiğinin IR Spektrumu



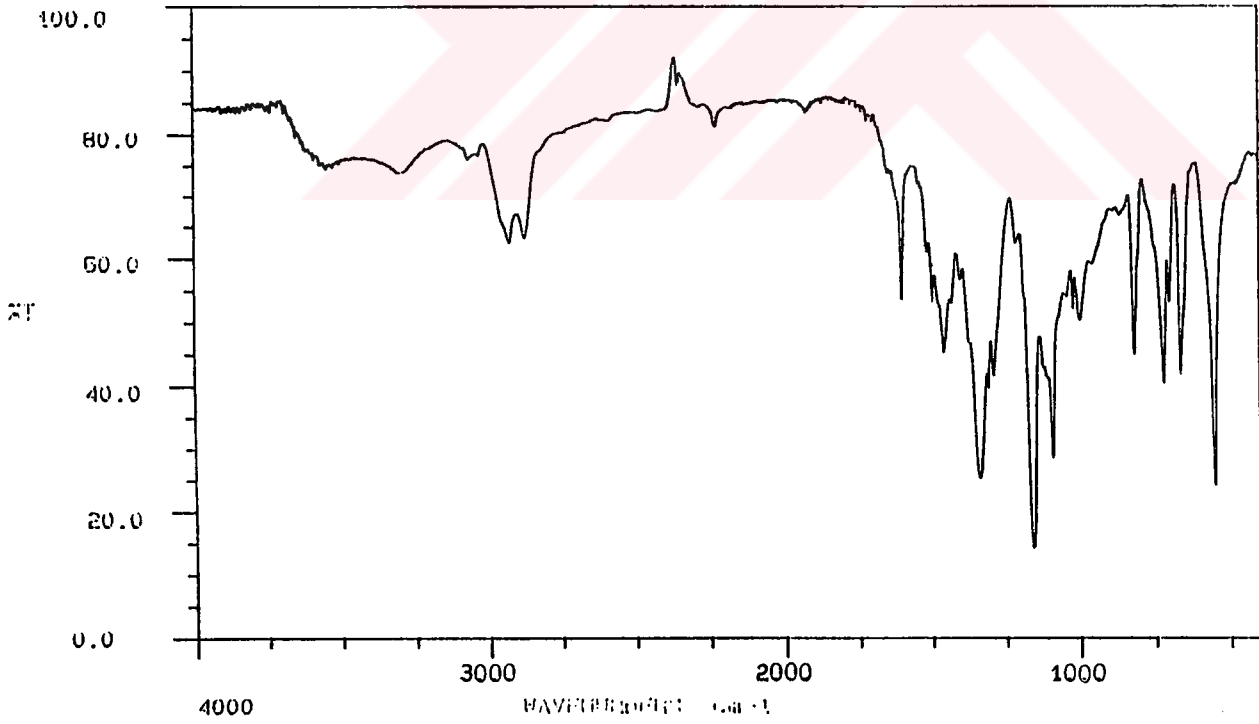
Ek Şekil 3. : (3) Bileşiğinin IR Spektrumu



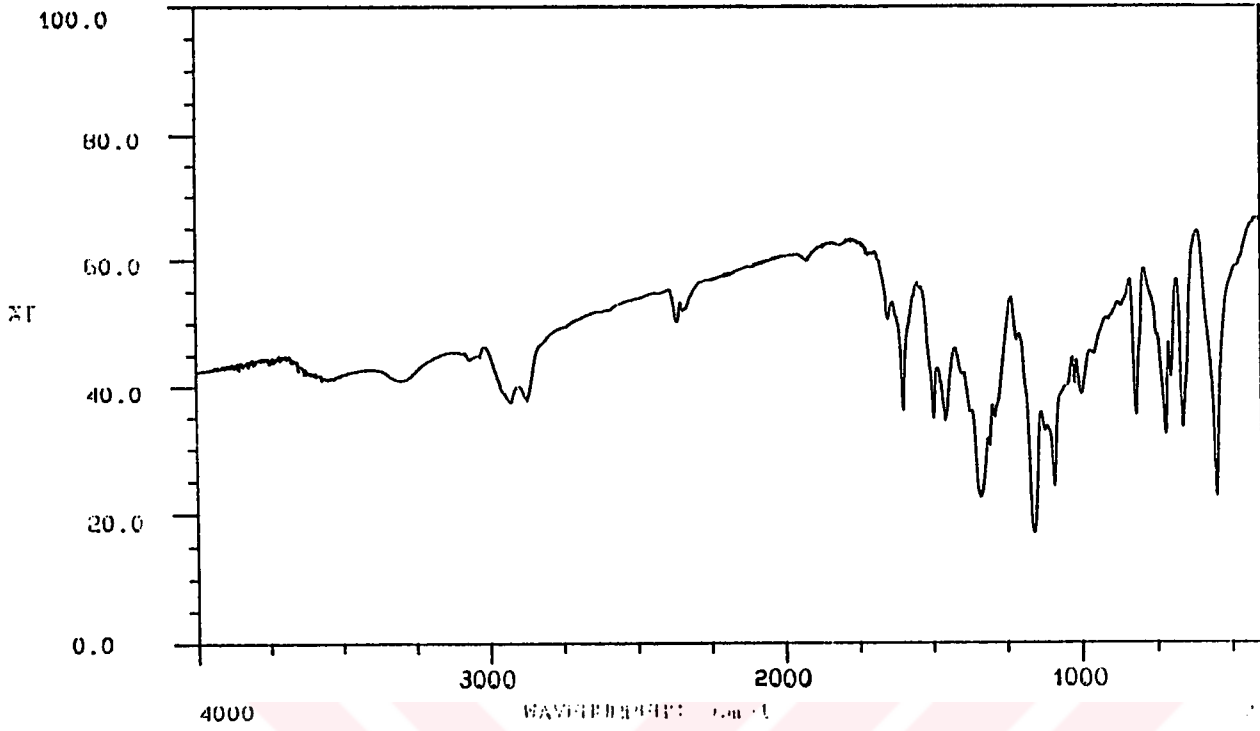
Ek Şekil 4. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu



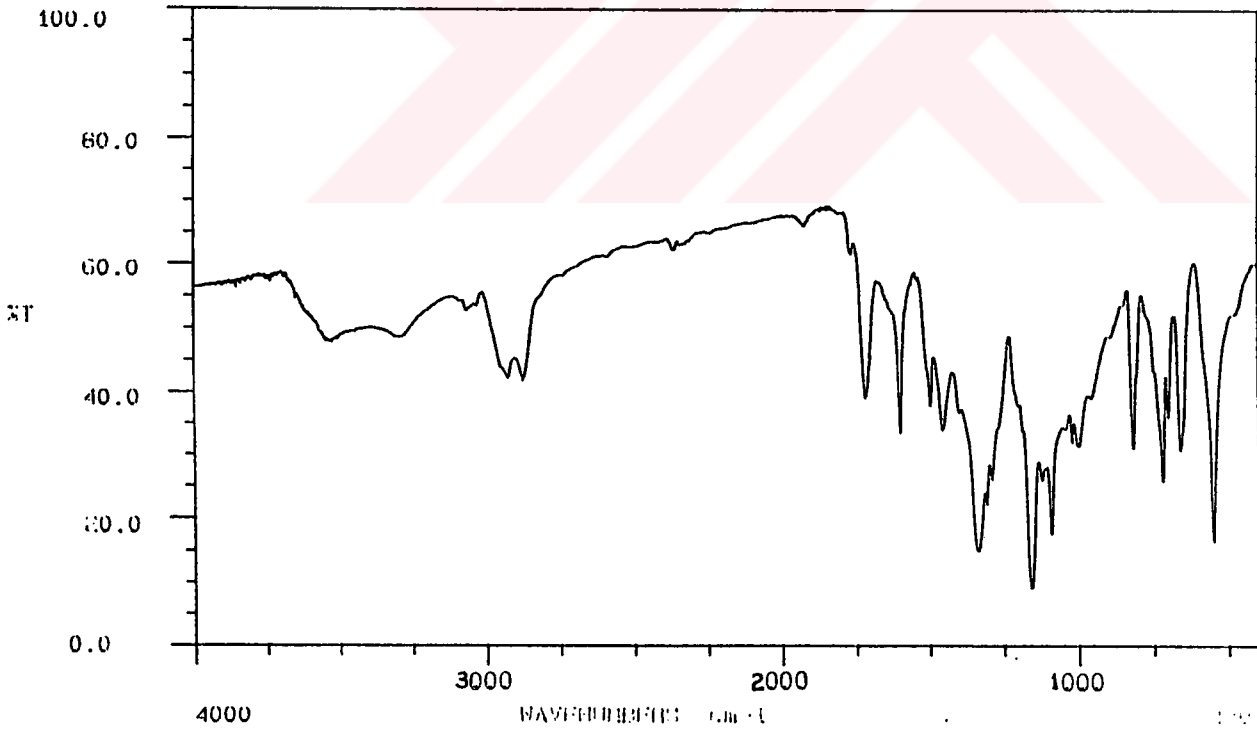
Ek Şekil 5. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu



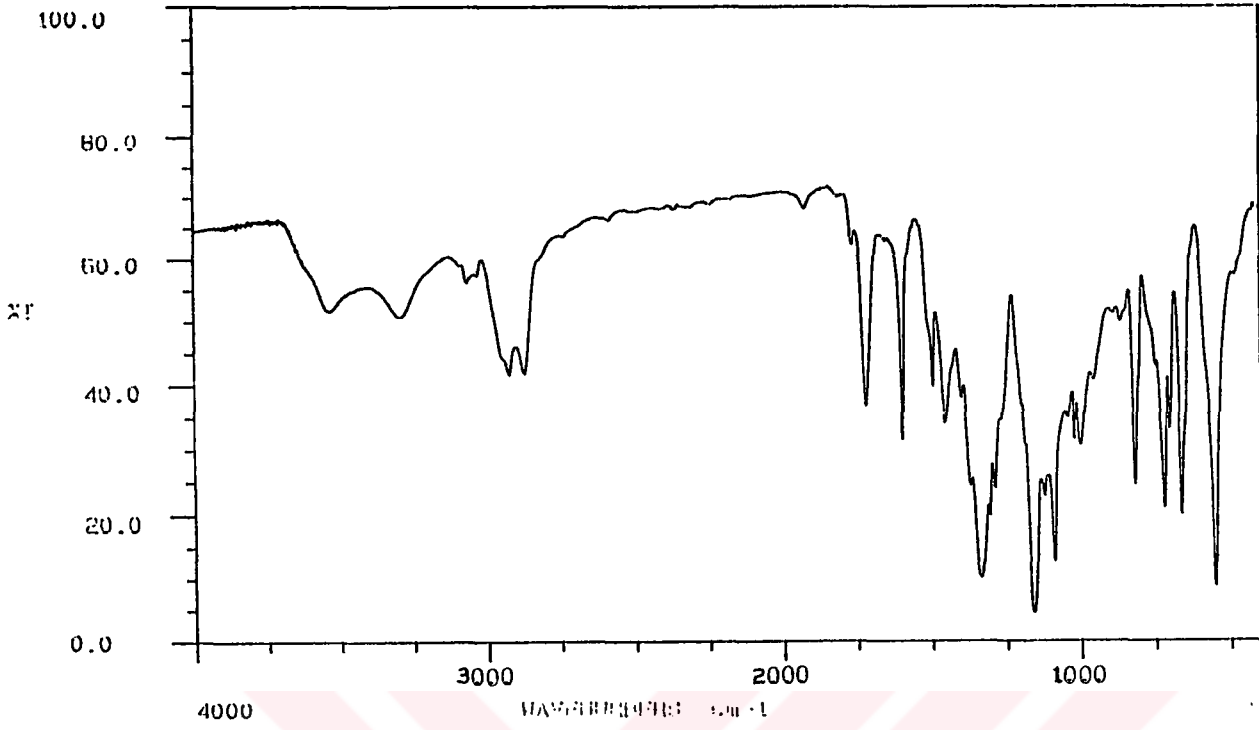
Ek Şekil 6. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu



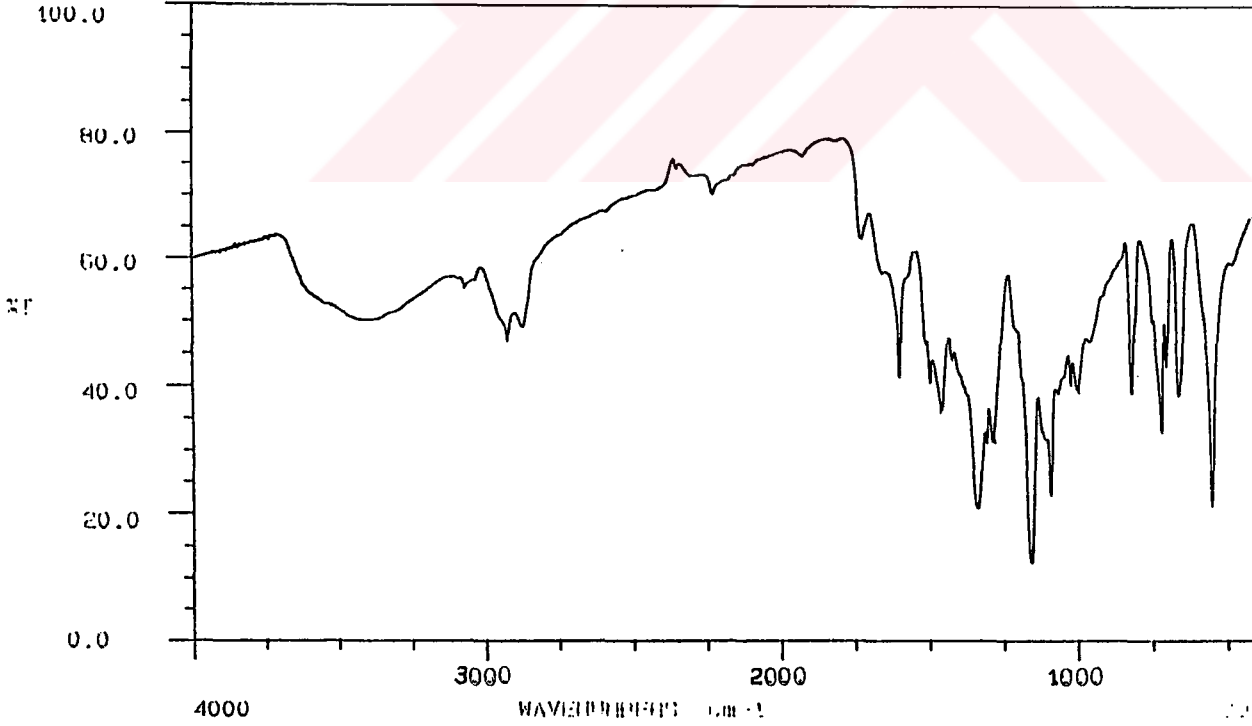
Ek Şekil 7. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu



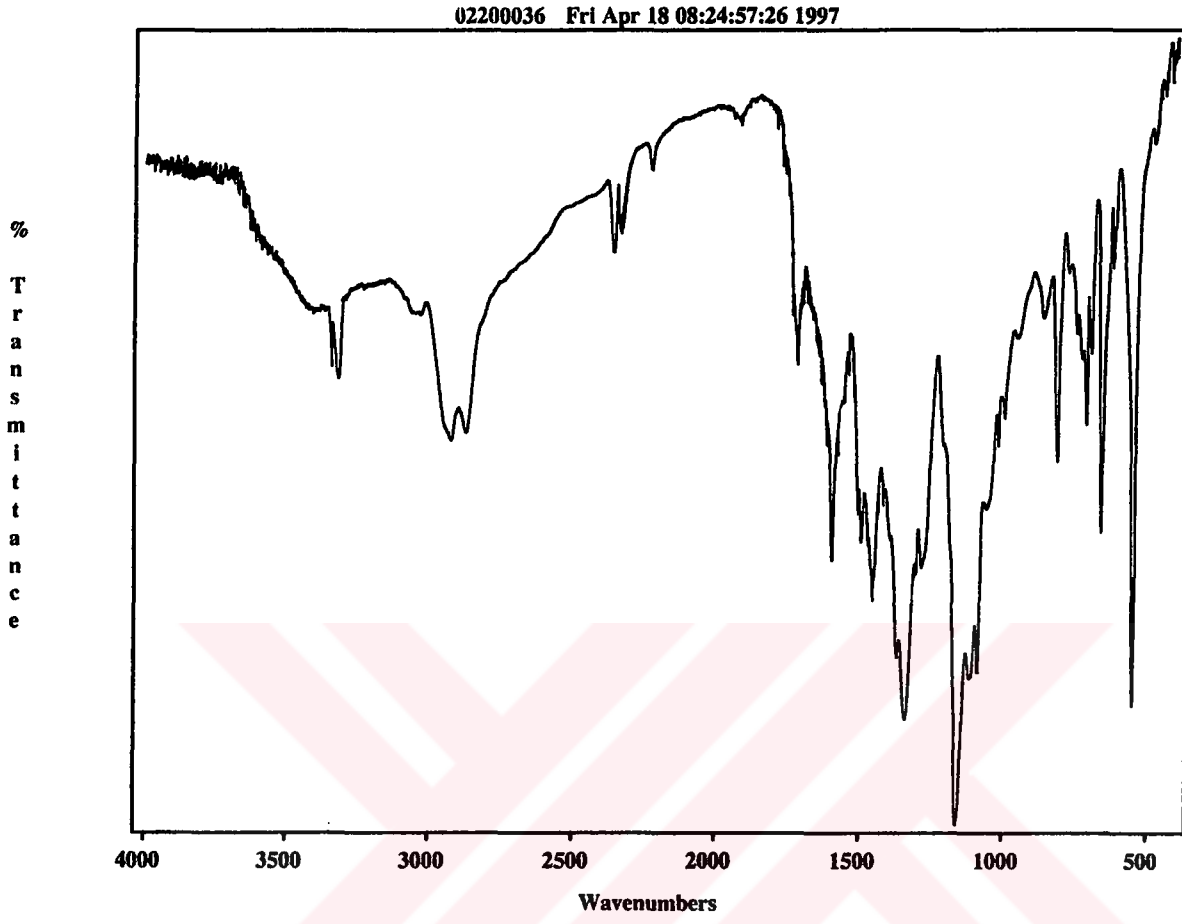
Ek Şekil 8. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu



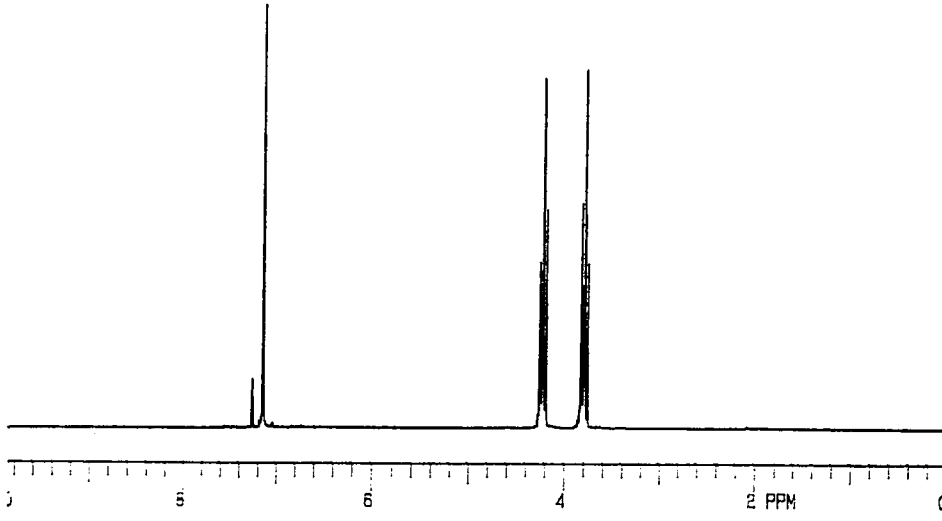
Ek Şekil 9. (9) Bileşğinin IR Spektrumu



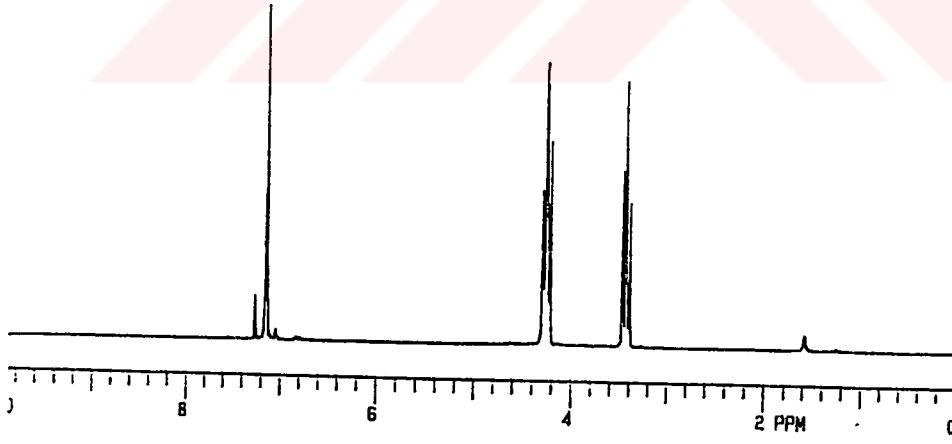
Ek Şekil 10. (10) Bileşğinin IR Spektrumu



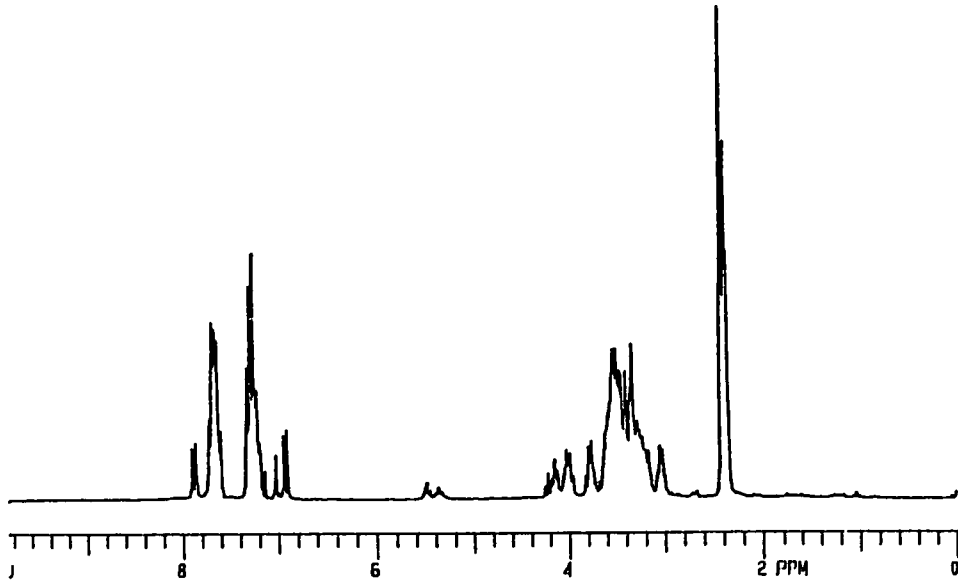
Ek Şekil 11. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu



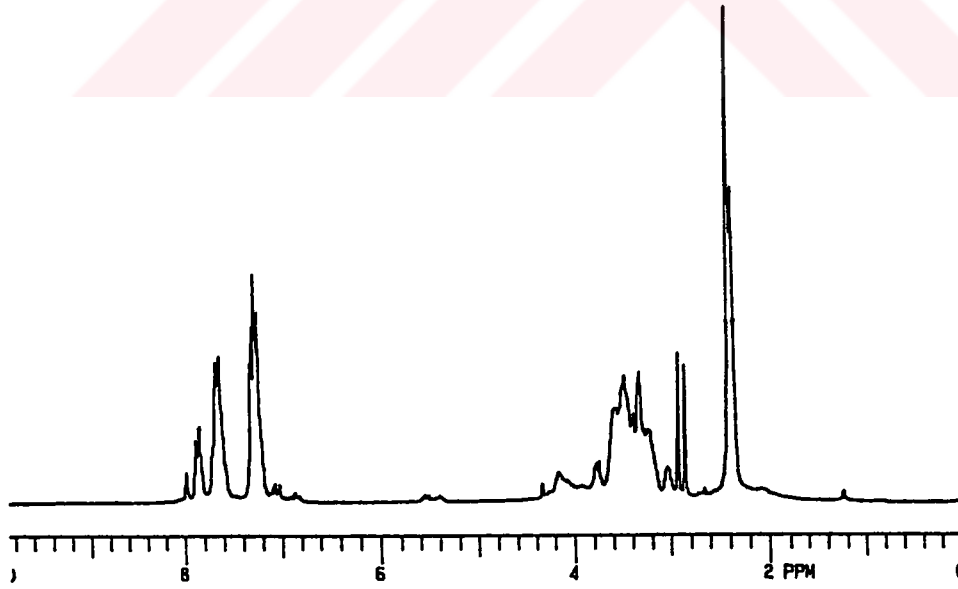
Ek Şekil 12. (1) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



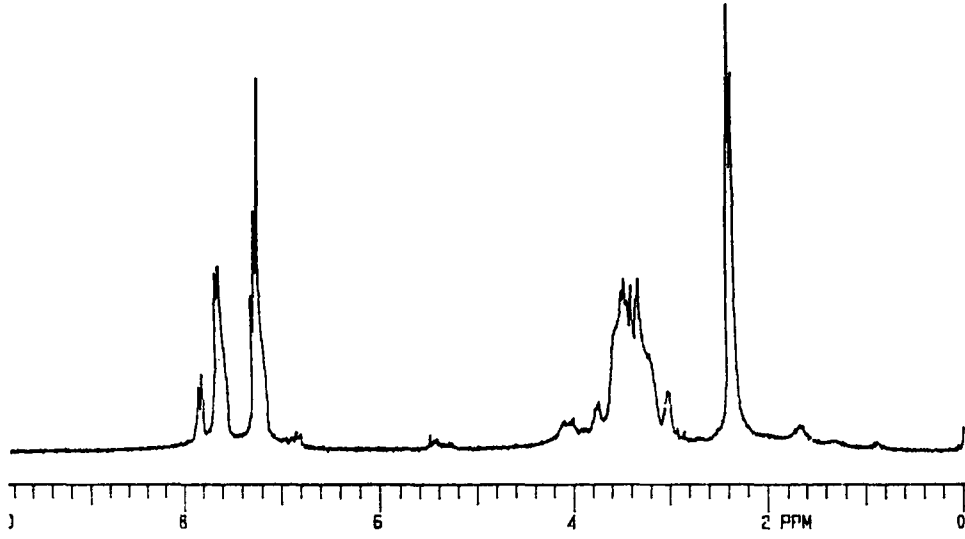
Ek Şekil 13. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



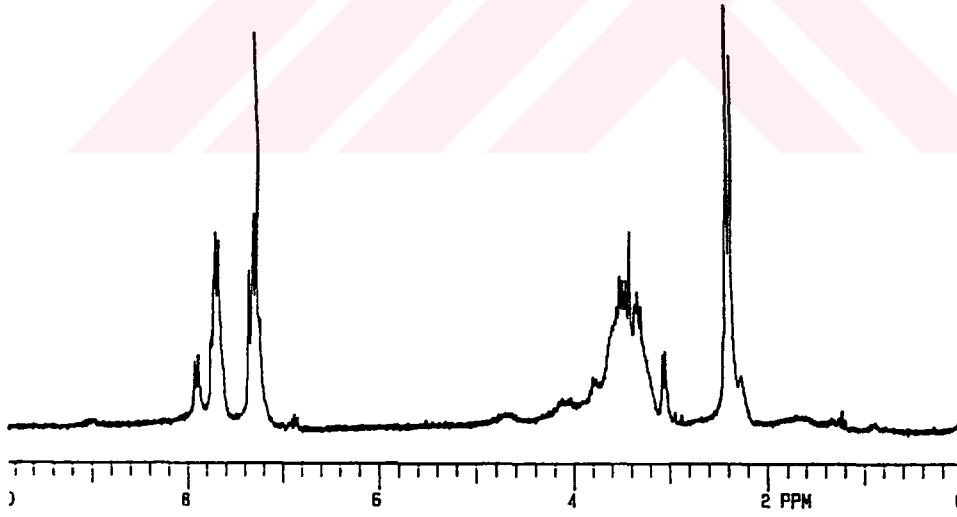
Ek Şekil 14. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



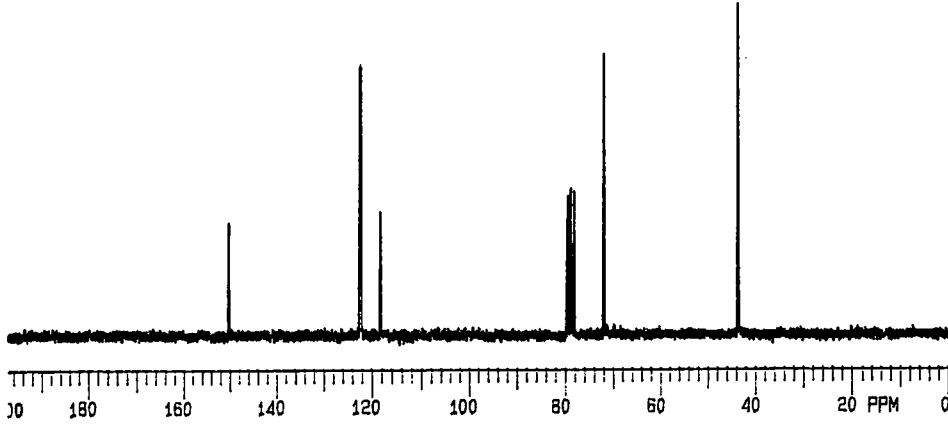
Ek Şekil 15. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



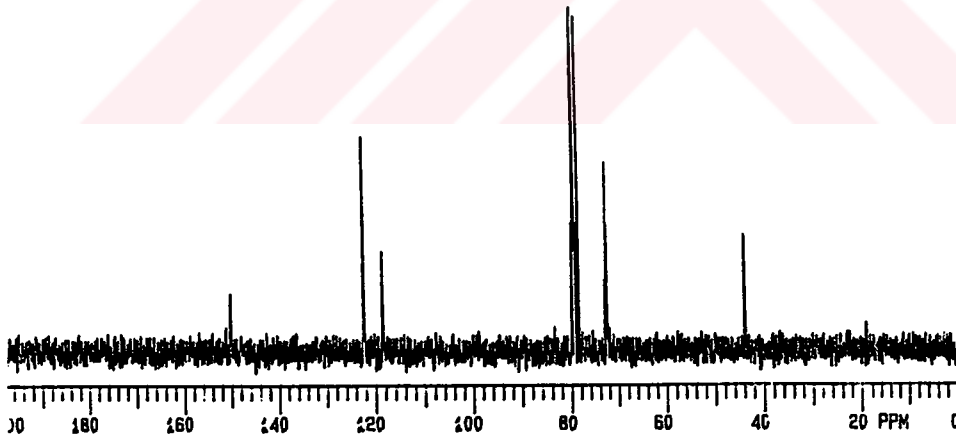
Ek Şekil 16. (5) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



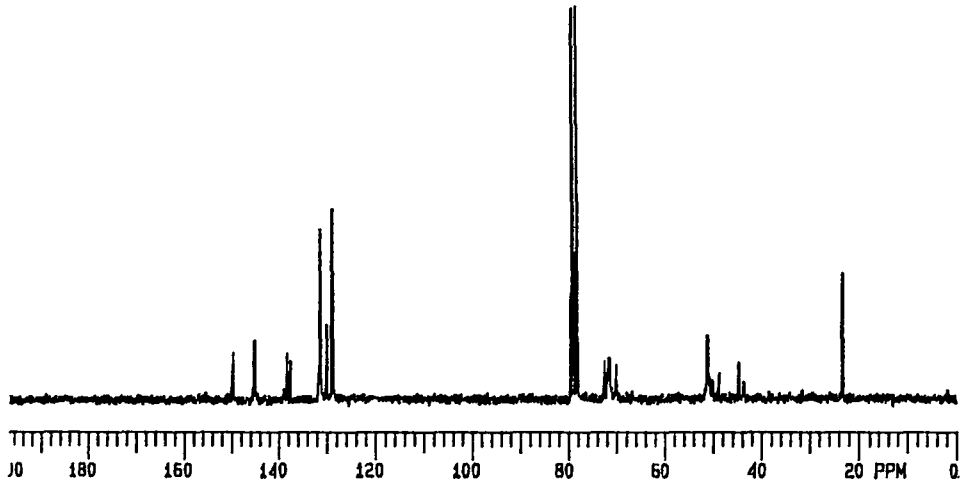
Ek Şekil 17. (7) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



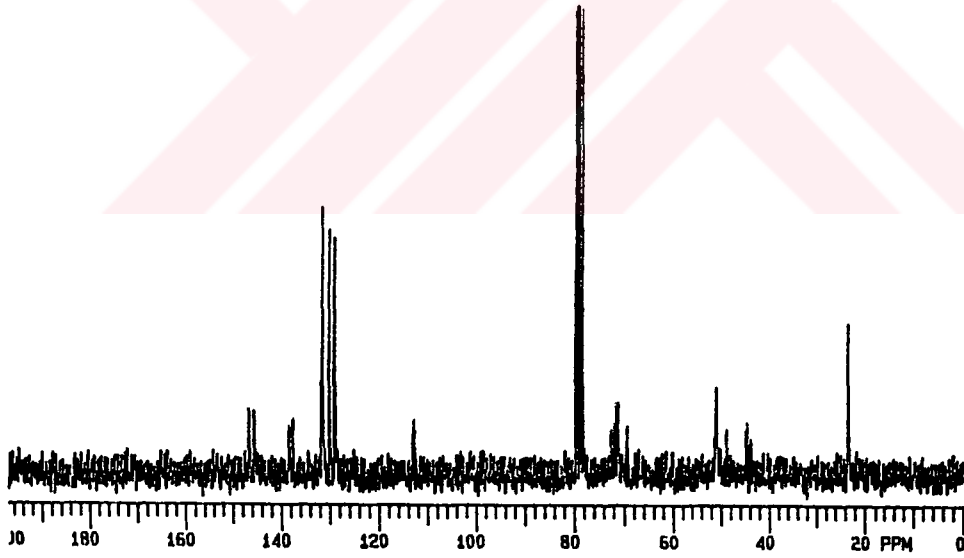
Ek Şekil 18. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



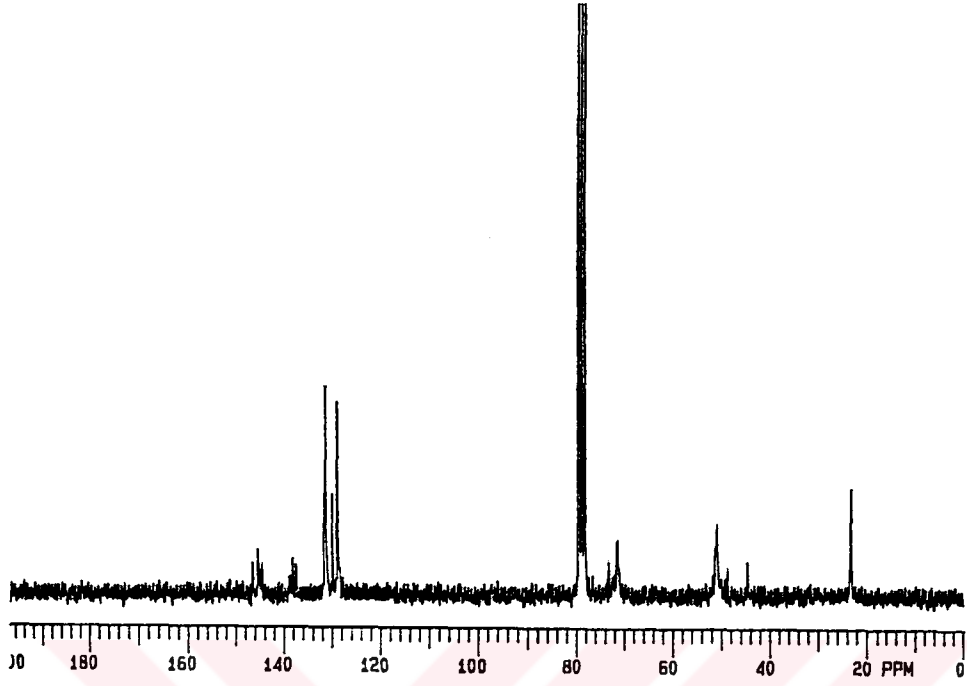
Ek Şekil 19. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



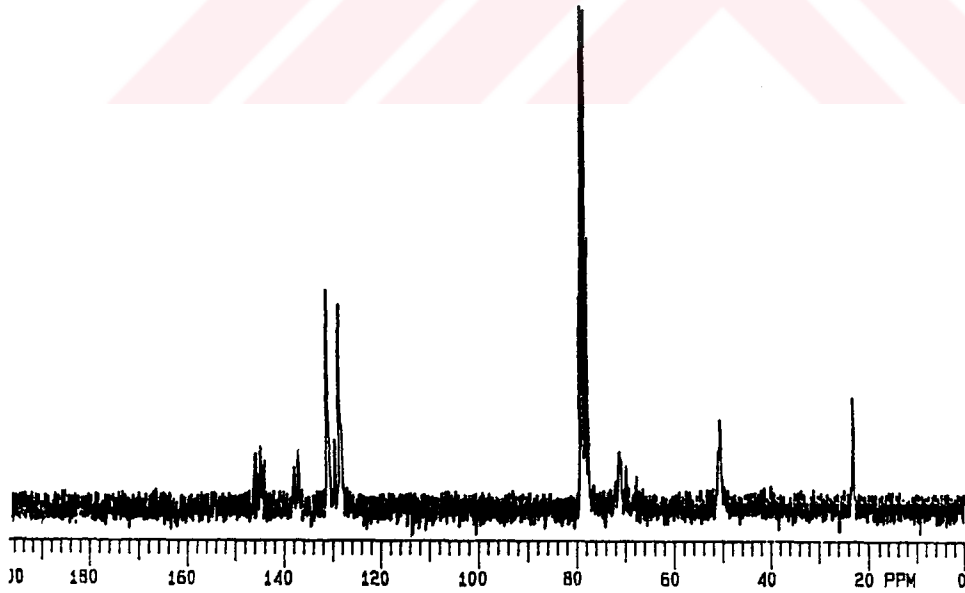
Ek Şekil 20. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



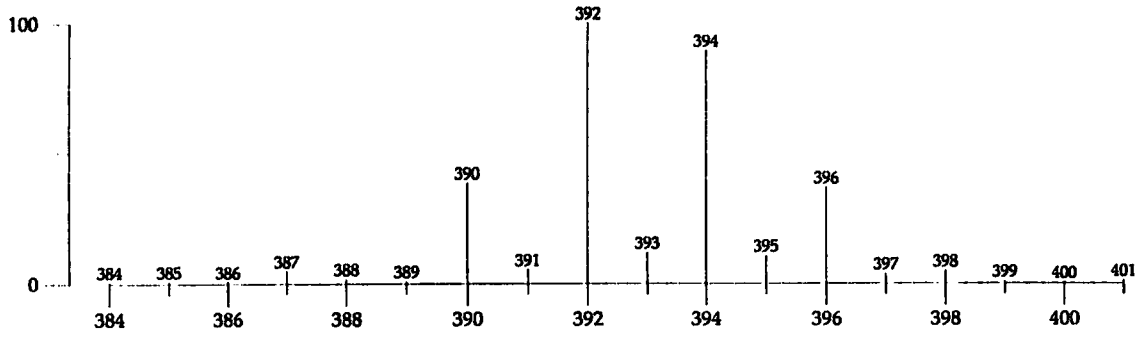
Ek Şekil 21. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



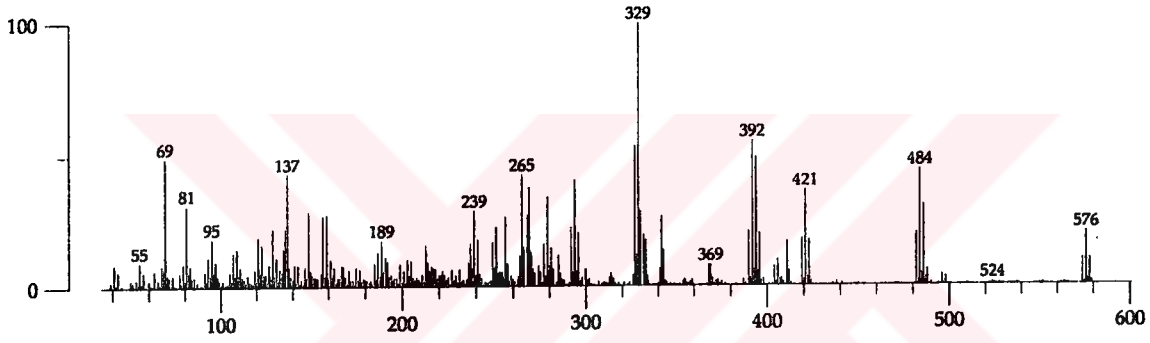
Ek Şekil 22. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



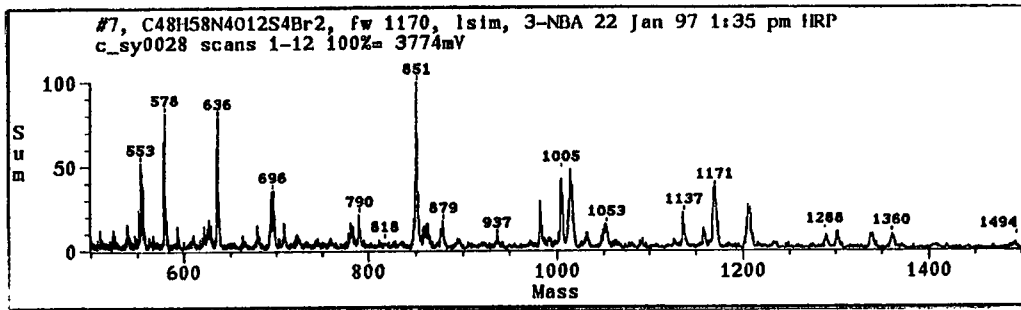
Ek Şekil 23. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



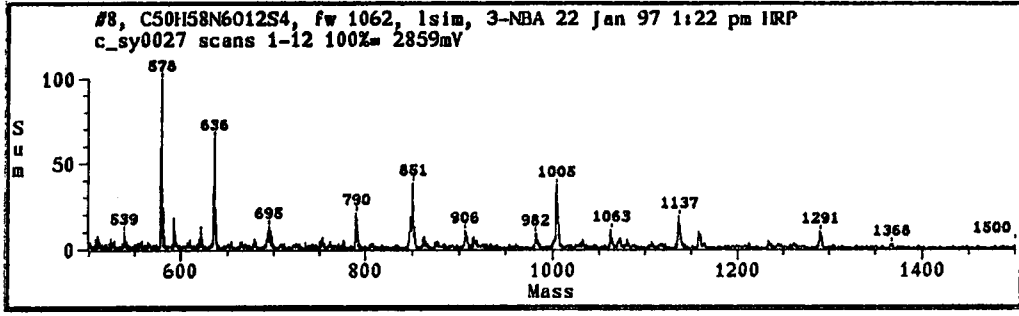
Ek Şekil 24. (1) Bileşiğinin EI-Kütle Spektrumu



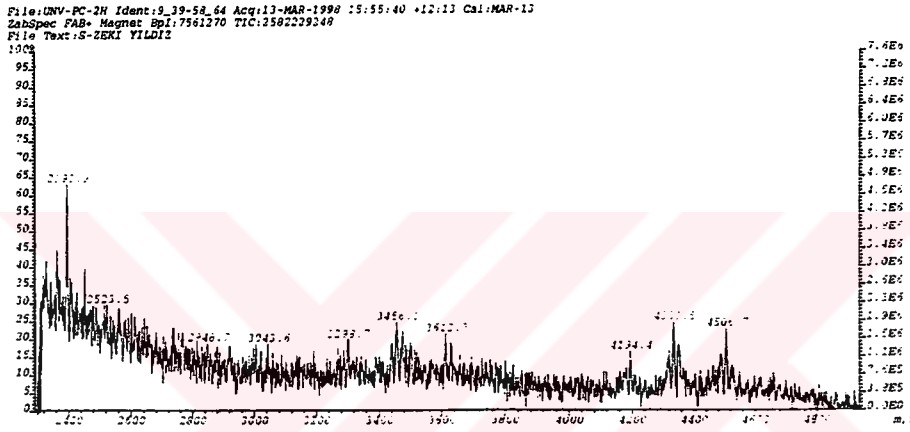
Ek Şekil 25. (2) Bileşiğinin EI-Kütle Spektrumu



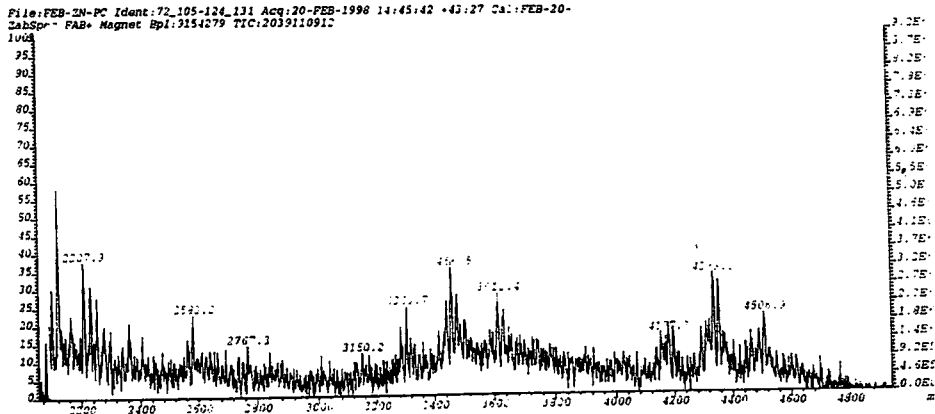
Ek Şekil 26. (3) Bileşiğinin FAB -Kütle Spektrumu



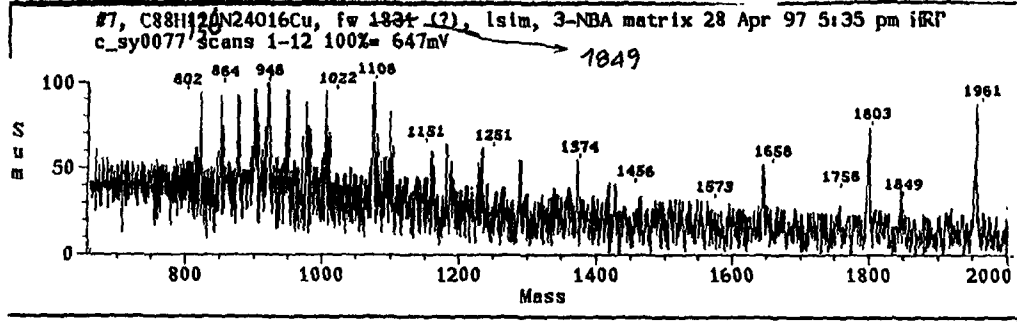
Ek Şekil 27. (4) Bileşiminin FAB -Kütle Spektrumu



Ek Şekil 28. (5) Bileşiminin FAB -Kütle Spektrumu

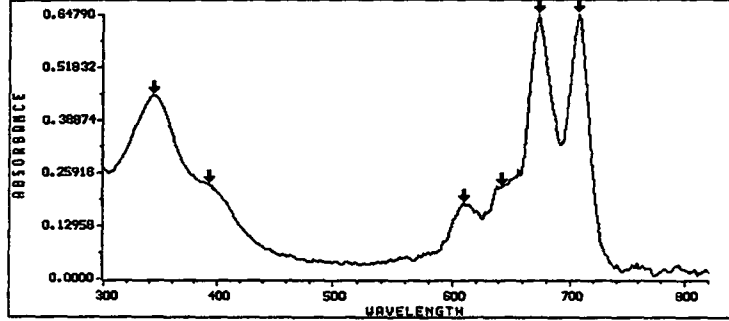


Ek Şekil 29. (7) Bileşiminin FAB -Kütle Spektrumu



Ek Şekil 30. (11) Bileşiğinin FAB-Kütle Spektrumu

Sample Name : PC-H2 . Function : Absorbance
 Solvent Name : THF Wavelength Range : 190 to 820 nm
 Concentration : 1.0000 Integration Time : 1 s
 Units : Std Deviation : Off

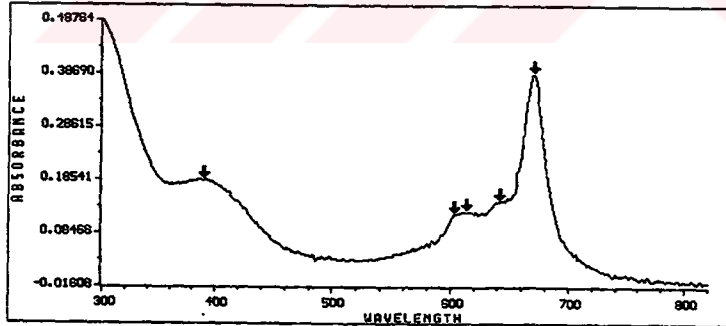


Marked Wavelengths

Reg A: L 706 = 0.64732
 Reg A: L 672 = 0.64790
 Reg A: L 642 = 0.22534
 Reg A: L 610 = 0.18510
 Reg A: L 392 = 0.23102
 Reg A: L 344 = 0.45123

Ek Şekil 31. (5) Bileşiminin UV-VIS Spektrumu

Sample Name : Ni-Pc Function : Absorbance
 Solvent Name : THF Wavelength Range : 190 to 820 nm
 Concentration : 1.0000 Integration Time : 1 s
 Units : Std Deviation : Off



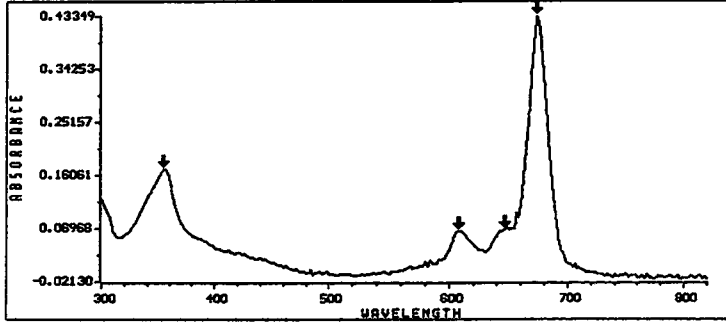
Marked Wavelengths

Reg A: L 670 = 0.38350
 Reg A: L 642 = 0.14342
 Reg A: L 614 = 0.12257
 Reg A: L 604 = 0.11888
 Reg A: L 390 = 0.18294

Ek Şekil 32. (6) Bileşiminin UV-VIS Spektrumu

Sample Name : Zn-Pc
 Solvent Name : THF
 Concentration : 1.0000
 Units :

Function : Absorbance
 Wavelength Range : 190 to 820 nm
 Integration Time : 1 s
 Std Deviation : Off



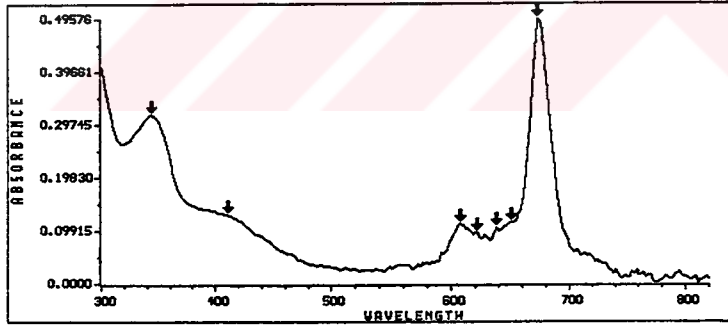
Marked Wavelengths

Reg A: L 672 = 0.43349
 Reg A: L 646 = 0.06825
 Reg A: L 608 = 0.06639
 Reg A: L 354 = 0.17082

Ek Şekil 33. (7) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu

Sample Name : Pc-Pb
 Solvent Name : THF
 Concentration : 1.0000
 Units :

Function : Absorbance
 Wavelength Range : 190 to 820 nm
 Integration Time : 1 s
 Std Deviation : Off

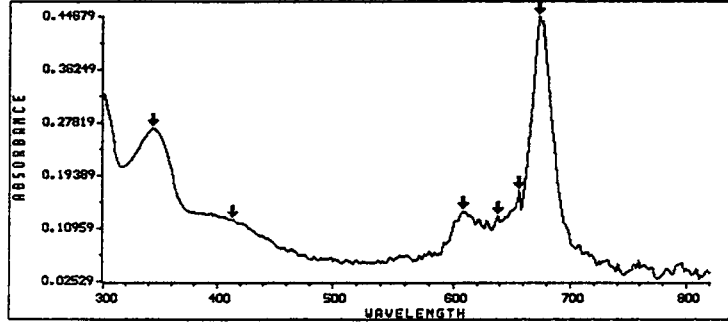


Marked Wavelengths

Reg A: L 672 = 0.49576
 Reg A: L 650 = 0.11520
 Reg A: L 638 = 0.10538
 Reg A: L 622 = 0.09593
 Reg A: L 608 = 0.11412
 Reg A: L 410 = 0.12880
 Reg A: L 344 = 0.31641

Ek Şekil 34. (8) Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu

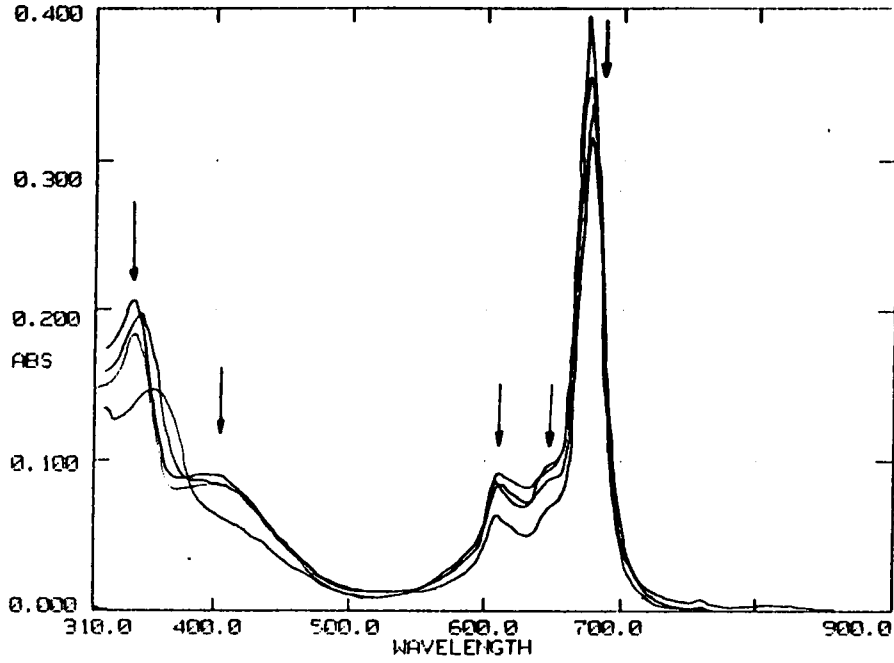
Sample Name : (-NH-)PC-Cu Function : Absorbance
Solvent Name : THF Wavelength Range : 190 to 820 nm
Concentration : 1.0000 Integration Time : 1 s
Units : Std Deviation : Off



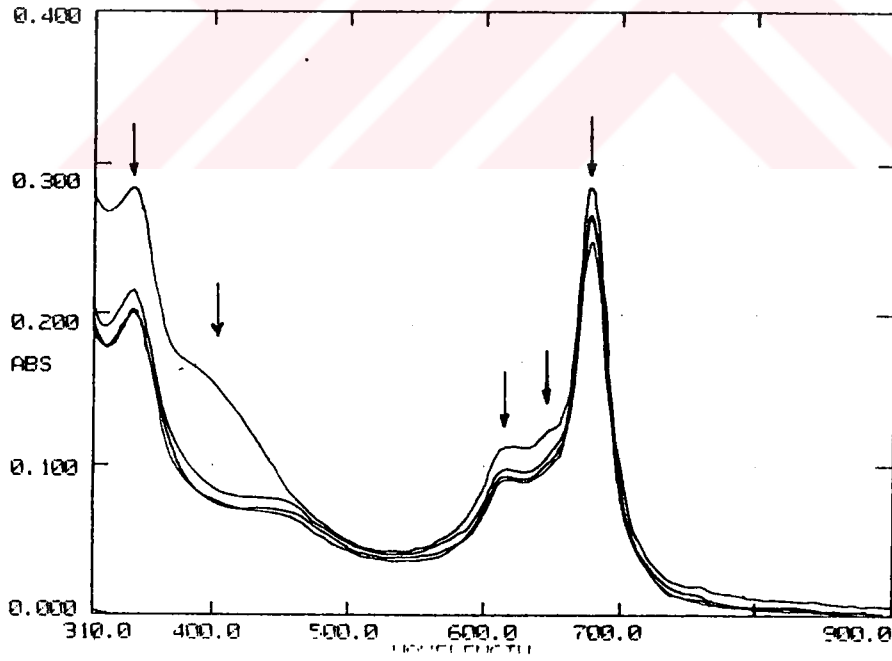
Marked Wavelengths

Reg A: L 672 = 0.44679
Reg A: L 656 = 0.17009
Reg A: L 638 = 0.12929
Reg A: L 608 = 0.13818
Reg A: L 412 = 0.12375
Reg A: L 344 = 0.26958

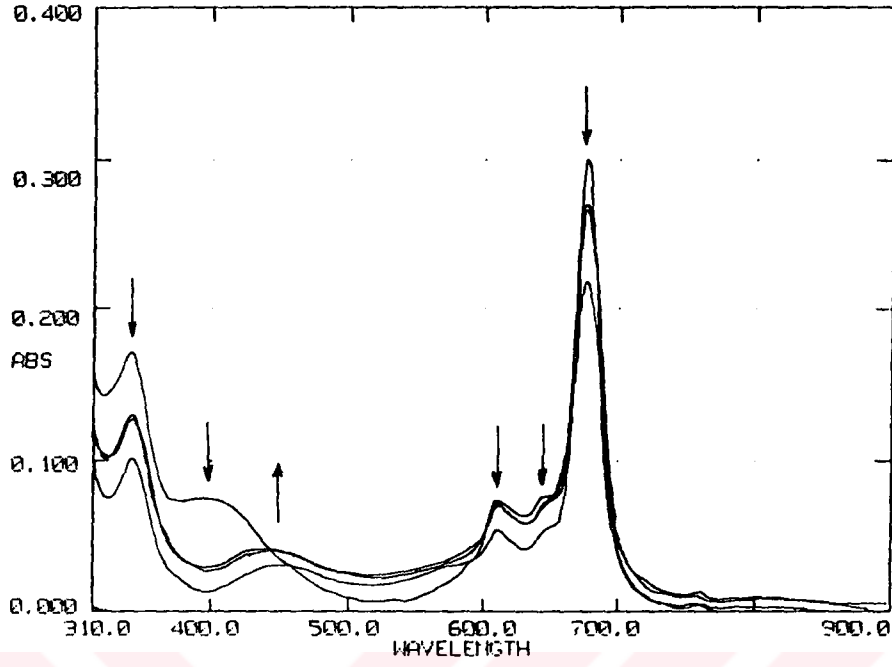
Ek Şekil 37. (11) Bileşğinin UV-VIS Spektrumu



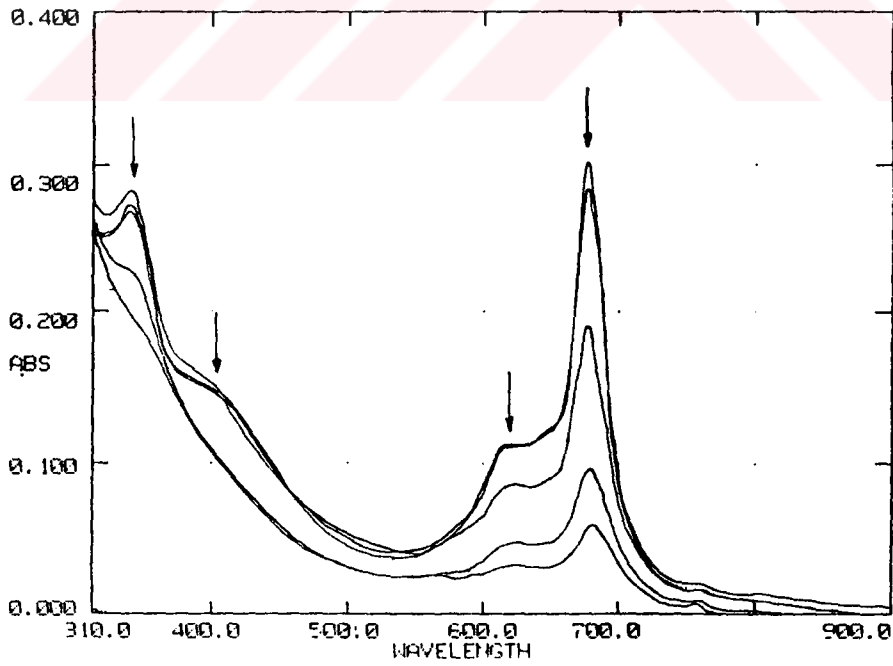
Ek Şekil 38. (11) Bileşiğinde Artan Polariteye Göre Çözücülerin Sebep Olduğu Değişiklikler. Çözücüler : CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Piridin, DMF



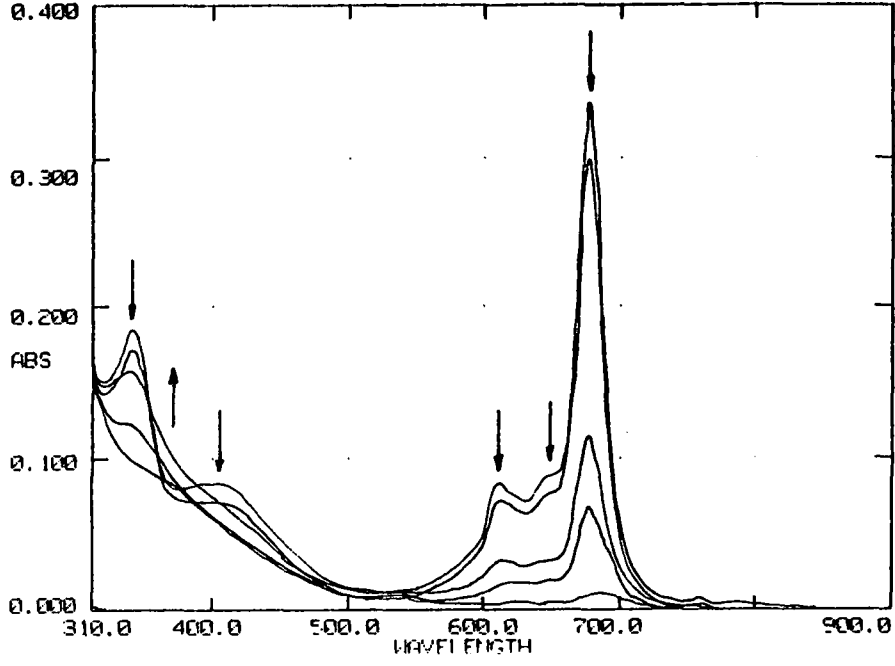
Ek Şekil 39. (10) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine $0.5 \cdot 10^{-8}$ M Metal Perklorat (NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) Çözeltilerinin İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler



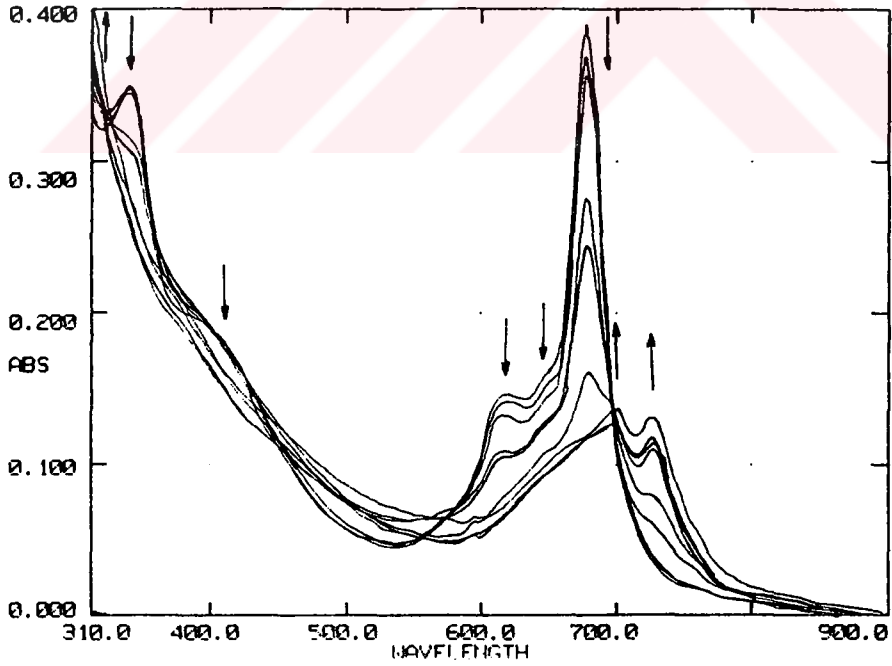
Ek Şekil 40. (11) Bileşiminin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine $0.5 \cdot 10^{-3}$ M Metal Perklorat (NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) Çözeltilerinin İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler



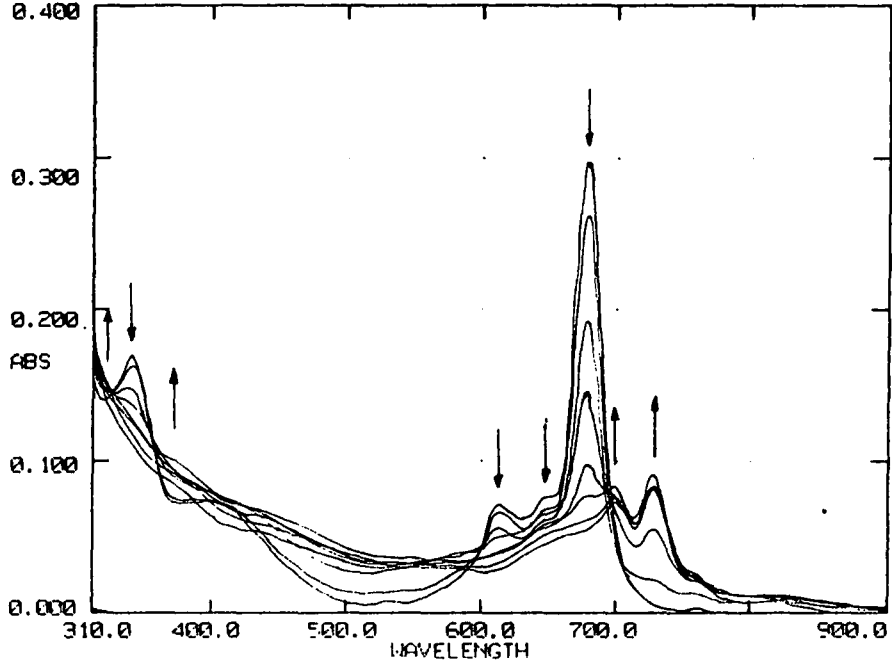
Ek Şekil 41. (10) Bileşiminin Kloroformdaki Çözeltisinin 6, 24, 48 saat ve 1 Hafta Arayla Alınan Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler



Ek Şekil 42. (11) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisinin 6, 24, 48 saat ve 1 Hafta Arayla Alınan Absorpsiyon Spektrumlarında Meydana Gelen Değişiklikler



Ek Şekil 43. (10) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine Brom'un Kloroformdaki Çözeltisinin ($5 \cdot 10^{-3}$ M 1,3,7,10,20,50,100 μ L Olarak) İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler



Ek Şekil 44. (11) Bileşiğinin Kloroformdaki Çözeltisi Üzerine Brom'un Kloroformdaki Çözeltisinin ($5 \cdot 10^{-3}$ M 1,3,7,10,20,50,100 μ L Olarak) İlavesiyle Absorpsiyon Spektrumunda Meydana Gelen Değişiklikler

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu Kanuni Sultan Süleyman İlkokulu'nda, ortaokulu, Trabzon Cumhuriyet Ortaokulu'nda, liseyi Akçaabat Lisesi'nde tamamladı. 1983'te Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1988 yılında "Kimyager" unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl, üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 1990 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi oldu. 1991 yılında "Yüksek Lisans (Kimya)" unvanı ile yüksek lisans programını tamamlayıp, aynı yıl doktora programına başladı. Doktora öğrenimi sırasında TÜBİTAK-NATO A2 ve Kanada York Üniversitesi Bursları ile Eylül-1996 - Aralık 1997 tarihleri arasında Kanada York Üniversitesi'nde çalışmalarda bulundu.

Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup, evli ve bir çocuk babasıdır. Yabancı dili İngilizce'dir.