

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK SUBSTİTUE GRUP İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Meltem Betül KILIÇASLAN

MART 2010

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK SUBSTİTUE GRUP İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Meltem Betül KILIÇASLAN

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.02.2010
Tezin Savunma Tarihi : 25.03.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Miğraç AKÇAY
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali CİHAN**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında yapılmıştır.

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 10 tane yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları, çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Doktora tezimin her aşamasında gerek konu seçimi gerekse laboratuvar çalışmam süresince engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Fatma AĞIN'a, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarımın alınmasında yardımını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Miraç N. MISIR'a, kütle spektrumlarımın alınmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ahmet YAŞAR'a ve tezimin yazım aşamasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyeleri Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Miğraç AKÇAY 'a teşekkür ederim.

Doktora çalışma sürem boyunca her zaman yanımda olan ve benden hiçbir zaman manevi desteklerini esirgemeyen, varlıklarından sonsuz güç aldığım anneme, babama ve kardeşlerime ve enerji kaynağım Nisa'ma sonsuz teşekkürler.

2004.111.02.6 Kod'lu Bilimsel Araştırma Projesine desteklerinden dolayı KTÜ Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Meltem Betül KILIÇASLAN
Trabzon- 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XIII
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	3
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin ve Sentezi.....	6
1.2.2. Taç Eterler ve Sentezi.....	7
1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi.....	9
1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	10
1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler.....	10
1.2.4.2. Kükürt-Azot Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler.....	11
1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler.....	12
1.2.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Makrosiklikler.....	13
1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme.....	14
1.3. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler.....	16
1.4. Faz Transfer Katalizi.....	17
1.5. Küresel Makrotrisiklik Polieterler.....	18
1.6. Silindirik Makrotrisiklik Polieterler.....	18
1.7. Torandlar.....	19
1.8. Kaliksarenler.....	20
1.9. Ftalosiyeninler.....	21
1.10. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması.....	26
1.11. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	27
1.11.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden.....	27

1.11.2.	Ftalik Anhidrit Türevleri Üzerinden	28
1.11.3.	Ftalimid Türevleri Üzerinden.....	29
1.11.4.	2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden	29
1.11.5.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden	30
1.11.6.	İzoindolindiimin Türevleri Üzerinden	31
1.11.7.	1,2-Dibromobenzenden	31
1.11.8.	Halka Büyümesiyle Subftalosiyanınlerden	32
1.11.9.	Halka Büzülmesiyle Superftalosiyanınlerden	33
1.11.10.	1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	34
1.11.11.	Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyanınlerden	34
1.11.12.	Metalsiz Ftalosiyanınlerden	35
1.12.	Ftalosiyanın Çeşitleri	36
1.12.1.	Metalsiz Ftalosiyanınler	36
1.12.2.	Metalli Ftalosiyanınler	36
1.12.3.	Naftaftalosiyanınler	37
1.12.4.	Subftalosiyanınler	37
1.12.5.	Süperftalosiyanınler	38
1.12.6.	Asimetrik Ftalosiyanınler	39
1.12.7.	Çözünür Ftalosiyanınler	41
1.12.8.	Düşük Sıcaklıkta Sentezlenen Ftalosiyanınler	42
1.12.9.	Polimerik Ftalosiyanınler	42
1.12.10.	Dendritik Ftalosiyanınler	43
1.12.11.	Çok Çekirdekli Ftalosiyanınler	45
1.12.12.	Kiral Ftalosiyanınler	45
1.13.	Ftalosiyanınlerin Reaksiyonları	46
1.13.1.	Substituentler ile Olan Reaksiyonlar.....	47
1.13.2.	Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar	47
1.13.3.	Katalitik Reaksiyonlar.....	48
1.13.4.	Polimerik Reaksiyonlar	48
1.14.	Ftalosiyanınlerin Fiziksel Özellikleri	49
1.15.	Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	49
1.16.	Ftalosiyanınlerin Spektral Özellikleri	51
1.16.1.	UV/vis Spektroskopisi	51

1.16.2.	NMR Spektroskopisi	54
1.16.3.	IR Spektroskopisi	55
1.17.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	55
1.18.	Ftalosiyeninlerde Elektronik Yapı	58
1.19.	Ftalosiyenin Oluşum Mekanizmaları	59
1.20.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları.....	61
1.21.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	62
1.22.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	64
1.23.	Ftalosiyeninlerle İlgili Son Gelişmeler	69
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	73
2.1.	Kullanılan Aletler	73
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	73
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	74
2.3.1.	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Bileşiğinin Sentezi	74
2.3.2.	5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion Bileşiğinin Sentezi	74
2.3.3.	5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Bileşiğinin Sentezi.....	74
2.3.4.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Bileşiğinin Sentezi	75
2.3.5.	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiğinin Sentezi.....	75
2.3.6.	1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiğinin Sentezi	75
2.3.7.	1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiğinin Sentezi.....	76
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	76
2.4.1.	2,2'-[1,1'-Binaftalen-2,2'-diil bis (oksi)]di etanol (1) Bileşiğinin Sentezi.....	76
2.4.2.	6,7,22,23-Tetrahidrobenzo[e]dinaftol[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10] tetraoksa siklotetradecin-2,3-dikarbonitril Bileşiğinin Sentezi (2).....	77
2.4.3.	Metalsiz Ftalosiyenin (H ₂ Pc) (3) Bileşiğinin Sentezi	78
2.4.4.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (4) Bileşiğinin Sentezi.....	79
2.4.5.	Bakır (II) Ftalosiyenin (5) Bileşiğinin Sentezi	80
2.4.6.	Çinko (II) Ftalosiyenin (6) Bileşiğinin Sentezi.....	81
2.4.7.	6,7,9,10,25,26,28,29-Oktahidrobenzo[h]dinaftol[1,2-s:2',1'-α][1,4,13,16,7,10]tetraoksaditiasikloikosin-2,3-dikarbonitril (7) Bileşiğinin Sentezi.....	82
2.4.8.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (8) Bileşiğinin Sentezi.....	83
2.4.9.	Bakır (II) Ftalosiyenin (9) Bileşiğinin Sentezi	84
2.4.10.	Nikel(II) Ftalosiyenin (10) Bileşiğinin Sentezi.....	85
3.	BULGULAR	87

4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	91
5.	ÖNERİLER	98
6.	KAYNAKLAR	100
7.	EKLER	111

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Bu çalışmada, karışık donörlü makrosiklik substitue grup içeren yeni ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu amaç için, 1,1'-binaftalen-2,2'-diol ve 2-kloroetanol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(oksi)]dietanol (1) bileşiği başlangıç bileşiği olarak sentezlendi. 2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(oksi)]dietanol (1) bileşiği ile 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen'nin reaksiyonundan dinitril türevi olan 6,7,22,23-tetrahidrobenzo[e]dinaftol[1,2m:2',1'k][1,4,7,10]tetraoksasiklotetradecin-2,3-dikarbonitril (2) elde edildi. 2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(oksi)]dietanol (1) bileşiği uygun koşullarda 1,2-bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ile reaksiyona sokularak dinitril türevi olan 6,7,9,10,25,26,28,29-oktahidrobenzo[h]dinaftol[1,2-s:2',1'-α][1,4,13,16,7,10] tetra oksaditiasikloikosin-2,3-dikarbonitril (7) bileşiği sentezlendi. 6,7,22,23-oktahidrobenzo[e]dinaftol[1,2m:2',1'k][1,4,7,10]tetraoksasiklotetradecin-2,3-dikarbonitril (2) bileşiğinin bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferinde n-pentanol ile 24 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyanın bileşiği (3) elde edildi. Metalli ftalosiyanın bileşikleri; kobalt (II) ftalosiyanın (4) ve (8), bakır (II) ftalosiyanın (5) ve (9), çinko (II) ftalosiyanın (6), nikel (II) ftalosiyanın (10); (2) ve (7) dinitril başlangıç bileşiklerinden sırasıyla, susuz çinko (II) asetat, susuz bakır (II) klorür, susuz kobalt (II) klorür, susuz nikel (II) klorür tuzları ve 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak mikrodalga fırında sentezlenmişlerdir. Yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, kütle ve UV-vis spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karışık Donörlü Makrosiklik, Siklotetramerizasyon, Dikarbonitril, MetallsizFtalosiyanın, Metalli Ftalosiyanın.

SUMMARY

Synthesis and characterization of New Phthalocyanine Compounds Containing Mixed-Donor Substituted Macrocylic groups

In this work, new phthalocyanine compounds containing mixed-donor substituted macrocylic groups were synthesized. For this purpose, 2,2'-[1,1'-binafthalene-2,2'-diyl bis(oxy)]diethanol (1) was synthesized by the reaction of 1,1'-binafthalene-2,2'-diol with 2-chloroethanol. 6,7,22,23-tetrahydrobenzo[e]dinaphtho[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10] tetraoxa cyclotetradecine-2,3-dicarbonitrile (2) was synthesized to get dinitrile derivative by the reaction of 2,2'-[1,1'-binafthalene-2,2'-diylbis(oxy)]diethanol (1) with 4,5-dichloro-1,2-dicyanobenzene. 6,7,9,10,25,26,28,29-oktahydrobenzo[h]dinaphtho[1,2-s:2',1'-α][1,4,7,13,16,7,10]tetraoxadithiacycloicosine-2,3-dicarbonitrile (7) was prepared under suitable reaction conditions by the reaction of 2,2'-[1,1'-binafthalene-2,2'-diylbis(oxy)]diethanol (1) with 1,2-bis-(2-iodoethylmercapto)-4,5-dicyanobenzene. The metal-free phthalocyanine (3) by cyclotetramerization of dinitrile derivatives (2), was accomplished in dry n-pentanol at reflux temperature under nitrogen in a Schlenk tube. The complexes of metal phthalocyanine, cobalt (II) phthalocyanines (4) and (8), copper (II) phthalocyanines (5) and (9), zinc (II) phthalocyanine (6), nickel (II) phthalocyanine (10); were prepared by the reaction of (2) and (7) to get dinitrile derivative complexes by order of the, anhydrous zinc (II) acetate, anhydrous copper (II) chloride, anhydrous cobalt (II) chloride, anhydrous nickel (II) chloride salts and 2-(dimethylamino)ethanol (DMAE) by using microwave have been synthesized. The structures of all these original compounds were identified by using, elemental analysis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, mass and UV-vis spectroscopic data.

Key Words: Mixed-Donor Macrocylics, Phthalonitrile, Cyclotetramerization, Dicarbonitrile, Metal-Free Phthalocyanine, Metallophthalocyanine.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı	5
Şekil 2. Pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanın önerilen yapısı	6
Şekil 3. Dibenzo-18-taç-6 sentezi	7
Şekil 4. Benzo-15-taç-5 ve benzo-12-taç-4	8
Şekil 5. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması (a) 18 taç-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki 12-taç-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandviç tipi kompleks	9
Şekil 6. Aromatik taç polimerlerin sentezi	10
Şekil 7. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu	11
Şekil 8. 4,8,15,18-Tetratiya-1,12-diaza makrosikliği	11
Şekil 9. Hegzatiya-diaza-bisiklo makrosikliği	12
Şekil 10. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	12
Şekil 11. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri	13
Şekil 12. 1,7-Ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan	13
Şekil 13. Küresel bir makrotrisiklik polimer sentezi	18
Şekil 14. Diaza-12-taç-4 birimleri içeren simetrik silindirik makrotrisiklik polimer sentezi	19
Şekil 15. Bazı torand örnekleri	20
Şekil 16. p-t-butilkaliks[4]aren molekülü	21
Şekil 17. Rastlantılar sonucu ftalosiyanın oluşum reaksiyonları	22
Şekil 18. Benzo-15-taç-5 makrosiklik halkaları taşıyan bir H_2Pc	22
Şekil 19. Metalli ftalosiyanın ve porfirin	23
Şekil 20. Metalli ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç	24
Şekil 21. Ftalosiyanın porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema	25
Şekil 22. 1,2-Nc(C,/, İzomeri), 2,3-Nc, 2,3-Ac ve 9,10-Phc ftalosiyanınlar	26
Şekil 23. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi	27

Şekil 24. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi	28
Şekil 25. 4-Nitroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanın sentezi	28
Şekil 26. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi	29
Şekil 27. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi	29
Şekil 28. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi	30
Şekil 29. İzoidolindiiminler üzerinden ftalosiyanın sentezi	31
Şekil 30. 1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyanın sentezi	32
Şekil 31. Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi	33
Şekil 32. Superftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi	33
Şekil 33. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi	34
Şekil 34. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi	35
Şekil 35. Metalsiz ftalosiyanın üzerinden metal ftalosiyanın sentezi	35
Şekil 36. 1,2- ve 2,3-Naftalosiyanın	37
Şekil 37. Bir subftalosiyanın örneği	38
Şekil 38. Sübstitue süperftalosiyanın sentezi	38
Şekil 39. Simetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomeri	39
Şekil 40. 1,4- ve 2,3-Sübstitue çözünür ftalosiyanınlar	40
Şekil 41. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın	41
Şekil 42. 2, 9, 16, 23-Tetraneopentoksi ftalosiyanınato çinko bileşiği	42
Şekil 43. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın	44
Şekil 44. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın	44
Şekil 45. Çok çekirdekli ftalosiyanın	45
Şekil 46. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın	46
Şekil 47. Ftalosiyanınların sübstituentler ile olan reaksiyonu	47
Şekil 48. Ftalosiyanınların merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları	48
Şekil 49. Metalsiz ftalosiyanın için beklenen UV-vis spektrumu	52
Şekil 50. D _{4h} simetrisindeki metalliftalosiyanın kompleksleri için beklenen genel UV-vis spektrumu	53
Şekil 51. İlave bandların gözlemlendiği UV-vis spektrumu	53
Şekil 52. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu	54
Şekil 53. H ₂ Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74x10 ⁻⁶ -4.89x10 ⁻⁴ M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir	57

Şekil 54. H ₂ Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 55. Ftalosiyanın halkasının moleküler orbital gösterimi.....	58
Şekil 56. Merkez metal iyonu ile ftalosiyanın halkası arasındaki muhtemel yük transfer geçişleri	59
Şekil 57. Metalli ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler	60
Şekil 58. Metalsiz ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler	60
Şekil 59. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiklerinin α-formu ve β-formu	62
Şekil 60. Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyanın örnekleri	63
Şekil 61. Alkoksi zincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi	63
Şekil 62. Işığa duyarlı bistienileten magnezyum ftalosiyanın bileşiği	65
Şekil 63. 1,10-Di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun yapısı	67
Şekil 64. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter substitue ftalosiyanın.....	69
Şekil 65. (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	77
Şekil 66. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	78
Şekil 67. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	79
Şekil 68. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	80
Şekil 69. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	81
Şekil 70. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	82
Şekil 71. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	83
Şekil 72. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	84
Şekil 73. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	85
Şekil 74. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	86

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri.....	87
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm ⁻¹).....	88
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	88
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	89
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-vis spektral değerleri	89
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z).....	90

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Absorbans
R	: Alkil
Å	: Angström
Ac	: Antrasen
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
CDCl ₃	: Dötero kloroform
e.n	: Erime noktası
EtOH	: Etanol
Phc	: Fenantren
PDT	: Fotodinamik terapi
Pc	: Ftalosiyenin
g	: Gram
ICI	: Imperial Chemical Industries
IR	: Infrared spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
δ _{ppm}	: Kimyasal kayma değeri
CD	: Kompakt disk
MS	: Kütle spektroskopisi
MPc	: Metalli ftalosiyenin
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
MW	: Mikrodalga
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
M	: Molarite
[M] ⁺	: Moleküler iyon piki
DMF	: N,N-dimetil formamid
Nc	: Naftaftalosiyenin
nm	: Nanometre

NLO	: Non-lineer optik
py	: Piridin
KBr	: Potasyum bromür
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
⁰ C	: Santigrat derece
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşikleri sınıfından bazı maddeler ilk zamanlarda kimyacılar tarafından çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler adını vermişlerdir. Ancak günümüzde bu tür maddelere daha çok "koordinasyon bileşikleri", bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da "koordinasyon kimyası" denir.

Koordinasyon kimyasının amacı, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandların etkileşimi sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini açıklamaktır [1]. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun özelliğine bağlı olarak farklı sayıda yüklü ya da nötr grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde oluşan maddeye "koordinasyon bileşiği" ya da "donör–akseptör kompleksi" denir. Bu tür bir bileşik koordinasyon bileşiği olma özelliğini bazen anyonundan ($K_3[Fe(CN)_6]$) bazen katyonundan ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) kazanır. Koordinasyon bileşiğinin bir parçası olan $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ gibi iyonlara da kompleks iyonlar denir [2].

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

Koordinasyon bileşiği oluşturan ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşkilinde önemlidir. Bu sebeple elde edilen bir koordinasyon bileşiğinde metal ile ligand arasındaki koordine kovalent bağ (koordinasyon bağı), metal ve ligandın özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karakterde olabilir. Kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler; metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör atomlarının özelliklerine ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkması bu özellikten dolayıdır. Klasik

kimyasal teoriler bu bağ karakterini açıklamada güçlük çekse de her bir teori bu yapının belirli bir kısmını açıklayabilir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teori Valans Bağ Teorisidir. Bu teori; merkez atomunu valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre katyonlar ancak valans sayısı kadar bağ yapabilir. Böyle bir yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir. Oysa aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur [3]. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan daha gerçekçi bir teori Kristal Alan Teorisidir. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Kristal Alan Teorisi 1950'li yıllara kadar Valans Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [4].

Koordinasyon Kimyası ve dolayısıyla koordinasyon bileşikleri, sahip oldukları özellikler nedeniyle son zamanlarda büyük bir ilgi görmektedir. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri, bilimde ve sanayide olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Örneğin, kandaki hemoglobin molekülünün “hem” kısmında ve klorofil molekülünün yapısında kullanılır. Bu moleküllerin biyolojik sistemlerdeki rolleri ihmal edilemez bir gerçektir. Hemoglobinin oksijen taşıma özelliği ve klorofilin bitkilerde oksijen üretiminin önemi ve bu bileşiklerin nedenli önemli olduğunun bir göstergesidir. Canlı ortamları ve yaşadığımız çevreyi tehdit eden ve yok olmasına neden olan, özellikle Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Ti^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu kirlilik ve hasarların giderilmesi, canlı organizmalara zarar vermeden bunu gerçekleştiren koordinasyon bileşikleri sayesinde mümkündür.

Dünya çapında bir ilgiye sahip olan koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları bunlarla sınırlı değildir. Ayrıca, ilaç sanayinde, ateşe dayanıklı malzeme üretiminde, analitik reaktiflerde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimer sanayisinde, boyar madde endüstrisinde, su geçirmez malzeme üretiminde, biyolojik sistemlere model bileşikler olarak, cevher zenginleştirme ve ağır metal ekstraksiyonlarında kullanılmaktadır [5].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan makrosiklikler 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç-eter bileşikleridir. Taç eterler alkali ve toprak alkali metallere ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmakta ve bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli bir model olarak kullanılmaktadır [6].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler, ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren çok dişli ligandlardır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine "makrosiklik bileşikler" adı verilir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [6].

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

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

Kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası ve klorofildeki magnezyumun benzer klorin halkası, vitamin B₁₂'nin korrin halkası ile birlikte uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı siklik ligandlar vardır. Bu ikinci grubun bir örneği potasyuma karşı seçici olan nonactin antibiyotığıdır. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ tabakaları gibi yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Pedersen, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor ettikten sonra [6], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmaktadır [7]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok taç eter türeві sentezlenmektedir. Bunlardan birkaçı, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyaninlerdir.

Son yılların ilgi gören alanlarından birisi konak-konuk kimyasıdır. Konak, konuk, kompleks terimleri, ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [8]. Konak-konuk kimyası; uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerle kompleks

yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Daha önceleri konak-konuk arasındaki etkileşimlerin sadece kovalent karakterli olduğu düşünülüyordu. Gram ve arkadaşları, konak ile konuk arasındaki etkileşimleri açıklamışlardır. Bu etkileşimler; hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde özetlenebilir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. *Konuk* ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [9].

Moleküler kimya, kovalent bağ kimyası, moleküler türlerin özelliklerini, yapılarını ve transformasyonunu yönlendiren ve açığa çıkaran kurullarla ilgilenir. Diğer bir deyişle moleküler kimya kovalent bağ esaslıdır. Supramoleküler kimya, moleküller arası bağ kimyası, iki veya daha fazla kimyasal türün moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan daha kompleks organize varlıkları inceleyen bilim dalıdır. Kısaca moleküler kimyayı da içine alan moleküller arası etkileşimlerin kimyası şeklinde ifade edilebilir. Moleküler recognition, verilen herhangi bir reseptörün bir veya daha fazla substratı bağlayabilmesi ve seçimliliği ile ilgili enerjiyi ve bilgiyi ifade eder. Bu yüzden moleküler bağlanma ve seçimlilik (moleküler recognition), moleküler bilginin dışarı atılması (supramoleküler) ve depolanması (moleküler) şeklinde de tarif edilmektedir. Moleküler reseptörler, iyonlarla veya moleküllerle seçimli kompleks oluşturabilen kovalent bağlı organik bileşiklerdir. Substratlar, organik, inorganik ya da biyolojik tüm katyonik, anyonik ve nötral türleri içermektedirler. Reseptör kimyası, sentetik reseptör moleküllerin kimyası, sadece geçiş metalleriyle sınırlı olmayan tüm substrat türlerini içeren genişletilmiş koordinasyon kimyası şeklinde düşünülebilir. Burada kullanılan terimler supramoleküler kimyanın dilini oluşturmaktadır. Bilgi reseptörün yapısında, bağlanma bölgelerinde (sayısı, doğası, dizilişi) ve σ bağıyla sarılan ligand tabakasında depolanabilir. Bu bilgi süpermolekülün oluşum ve ayrışma sabitleri ile dışarı atılabilir. Bir substrat reseptörüyle bağlanırsa süpermolekül oluşur ve bunun için moleküler recognition prosesi gereklidir. Bir süpermolekülün ($\rho\sigma$) bileşenleri, reseptör (ρ) ve substratlar (σ) şeklinde isimlendirilmektedir [10,11].

Supramoleküler türler, bileşenlerinin uzaysal düzenlenmesiyle, yapılarıyla ve bileşenleri bir arada tutan moleküller arası bağların doğasıyla karakterize edilirler. Supramoleküler türler çok iyi belirlenmiş yapısal, konformasyonel, termodinamik, kinetik ve dinamik özelliklere sahiptirler. Moleküller arası etkileşimler, uzaklık ve açılara bağlı

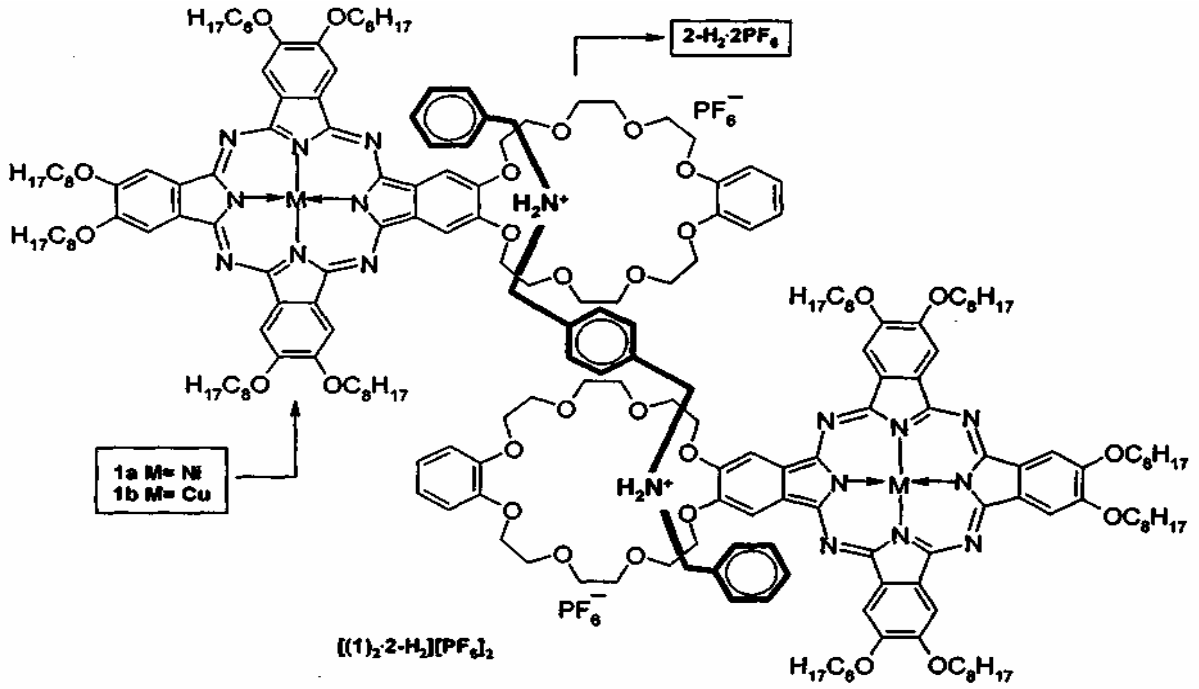
olarak, kuvvet derecelerine ve yönelmelerine bakılarak farkedirilebilir. Bu etkileşimler: metal iyonu koordinasyonu, elektrostatik kuvvetler, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri vb. etkileşimlerdir. Bununla birlikte moleküller arası kuvvetler kovalent bağlardan daha zayıftır, öyle ki supramoleküler türler, moleküllerden termodinamik yönden daha az kararlı, kinetik olarak daha kararsız ve dinamik olarak da daha esnektir. Bu nedenle supramoleküler kimya yumuşak bağlarla ilgilidir ve “soft kimya” olarak adlandırılır [12].

Supramoleküler bileşiklerin örneklerinden biri de rotaksenlerdir. Rotaksenler, ipliğe geçirilmiş bir tesbih tanesini andıran, doğrusal ve halkalı türlerin moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan bileşiklerdir. Rotaksen terimi Latince “tekerlek” ve “aks” kelimelerinden türetilmiştir. Rotaksenler moleküler ağırlıklarına göre ikiye ayrılır. Şekil 1’de görüldüğü gibi 1 tipindeki yapılara düşük molekül ağırlıklı rotaksenler adı verilir. 1 tipindeki yapılar, temel rotaksen tanımına uymakla beraber, potansiyel olarak kararsız olduklarından pseudorotaksenler şeklinde de tarif edilirler. 2 tipindeki yapılara ise yüksek molekül ağırlıklı rotaksenler (polirotaksenler) adı verilir. 1 tipindeki yapı oluştuktan sonra lineer zincirin uçlarına hacimli grupların eklenmesiyle elde edilirler. Bu hacimli gruplara “düğüm” veya “tapa” adı verilir. Bu düğümler yapının bozunmasını önler, 1 ve 2 tipindeki rotaksenler (Şekil 1)’de gösterilmiştir [13, 14, 15, 16].



Şekil 1. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı

Pseudorotaksen ihtiva eden ilk ftalosiyanın örneği Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada orta büyüklükte kaviteye sahip dibenzo-24-taç-8 ihtiva eden asimetrik ftalosiyanimler (NiPc ve CuPc) ile dibenzilamonyum hekzafloro fosfat uygun şartlarda reaksiyona sokularak pseudorotaksenler sentezlenmiş, organizasyon ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [17]. Elde edilen pseudorotaksenin yapısı (Şekil 2)’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanınların önerilen yapısı

Makrosiklik ligand kimyası, biyolojiyle alakası dışında diğer branşlarla da ilişkilidir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen gelişmeler, metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metodlar konusunda önemli katkılar sağlamıştır. Endüstriyel, medikal ve diğer alanlarda kaydedilen gelişmeler de göz ardı edilemez [18].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya "template etki" denilir [19,20]. Template etkiye kalıp veya şablon da denilebilir. Böylece polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur.

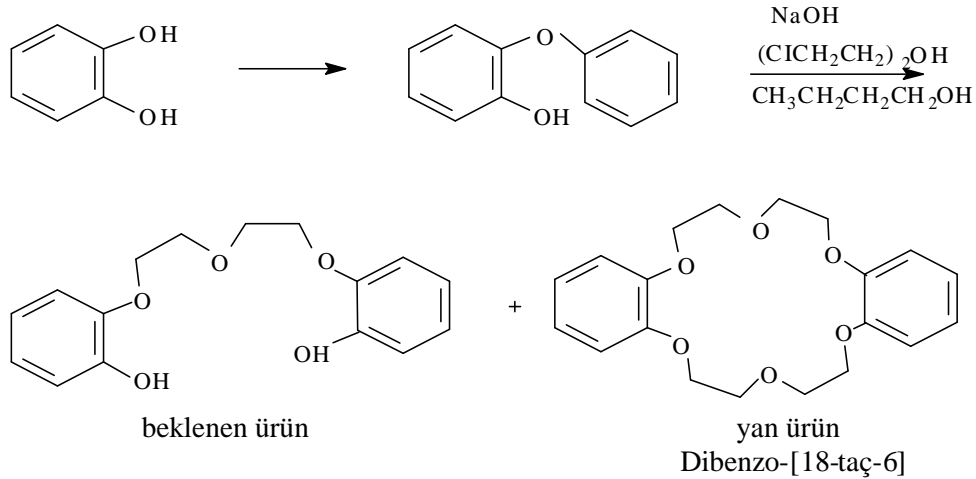
1.2.1. Makrosiklik Bileşikler ve Sentezi

Makrosiklik bileşikler yapılarında buldukları donör atoma göre iki kısma ayrılabilir. Birinci grupta başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomları donör atom olarak bulunurlar. Bu makrosiklikler geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına karşı önemli bir

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

1.2.2. Taç Eterler ve Sentezi

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



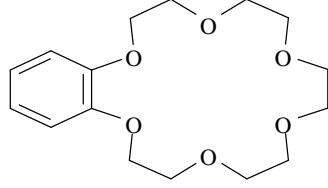
Şekil 3. Dibenzo-18-taç-6 sentezi

Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup, önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır [6]:

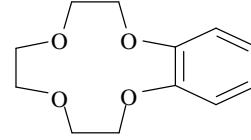
- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Taç adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı,

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik kationlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik

komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler halkadaki bağ yapıcı uçların tipi, halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı, halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi, iyonun ve taç eterdeki oyuğun bağlı büyüklükleri, halkadaki sterik engeller, çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi ve iyonların elektriksel yükü şeklinde sıralanabilir [5].



Benzo- [18-taç-6]



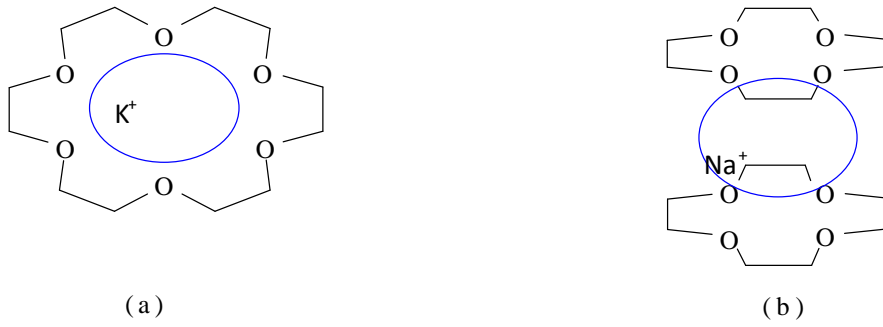
Benzo-[12-taç-4]

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

Alkali metal katyonları küresel olduğu için, donör gruplarının farklı sterik yönelmelerine uyum sağlayabilir. Bu durum geçiş metalleri için söz konusu değildir. Alkali metal katyonları için, eter oksijenleri kompleksleşmeyi destekler. Taç eterdeki oksijen yerine S ve N atomlarının girmesiyle alkali metallerine karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyetleri azalır. Oksijen yerine kükürt atomunun geçmesi halinde geçiş metalleriyle kompleksleşme alkali katyonlarla kompleksleşmeye nazaran tercih edilir. Bağlanmadaki farklılıkların bazıları, oksijenle kükürdün yer değiştirmesinin konformasyonel etkilerinden ortaya çıkabilir. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki bu, donör atomlarının elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim azalır [21]. Pozitif yük yoğunluğu daha fazla olan katyonlar ($Na^+ > K^+$; $Ca^{+2} > Na^+$) daha polar veya pozitif yükü daha fazla olan donör gruplar tarafından tercih edilmektedir. Konuklar vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler.

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlar olduklarından bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konak-konuk bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik

oranlarda girebilirler. Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. Konuk molekülün konak moleküle uygun olması halinde katyon taç eter sisteminin kavite boşluğuna Şekil 5(a)'da gösterildiği gibi yerleşecektir. Konuk molekülün konak molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde farklı şekillerde kompleksleşmeler meydana gelebilir. Bunlardan biri olan sandviç yapılı kompleksleşme Şekil 5(b)'de gösterilmektedir. Konak-konuk bileşikler teknolojiye ilaçların mikrokapsülasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb. birçok alanda kullanılmaktadır [6].



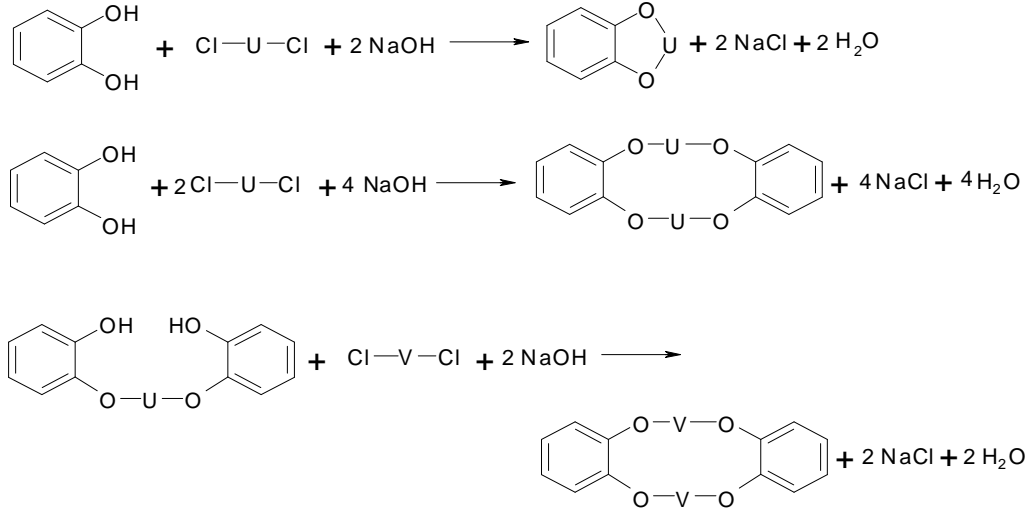
Şekil 5. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması
 (a) 18-taç-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki 12-taç-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandviç tipi kompleks

1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi

İlk siklik polieter bileşiği dibenzo-18-taç-6, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eterin hazırlanması sırasında bis(2-kloroetil)eter ve az miktarda katehol içeren 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiran'dan beklenmedik bir ürün olarak elde edilmiştir. Bunu takiben çok fazla sayıda makrosiklik polieter sentezlenmiştir [22].

Aromatik taç polieterler basit kondenzasyon metotları ile hazırlanır. Şekil 6'da bu basit kondenzasyon metotlarını gösteren reaksiyonlarda U ve V divalent organik grupları temsil etmektedir. Bunlar genellikle $-[CH_2CH_2O]_nCH_2CH_2-$ tarzındadır.

Bununla birlikte, siklik poliaminler çeşitli kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilirler. Siklik politiyoeterler ise önce dört dişli makrosikliklerin sentezi ve sonra halka kapanması adımı ile %38 verimle elde edilirler.



Şekil 6. Aromatik taç polieterlerin sentezi

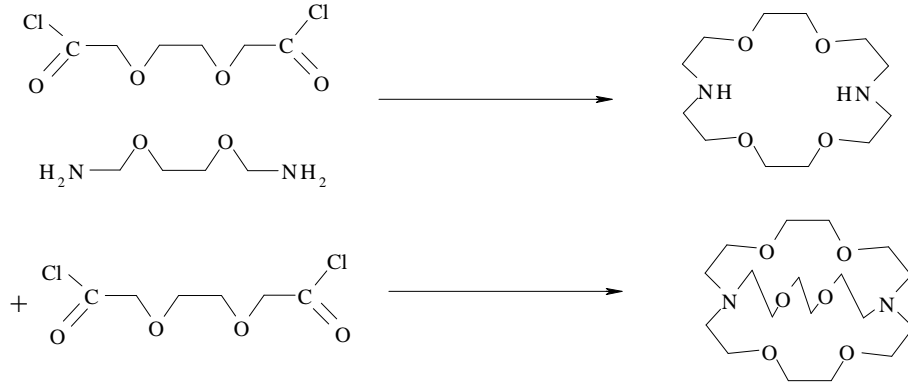
1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Eter oksijenlerinden başka diğer heteroatom türleri ile birçok taç eter makrosikliği sentezlenmiştir.

1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Azot ve oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Dioksadiazin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [23].

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



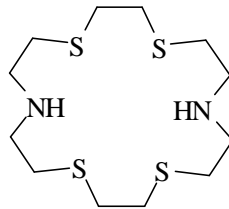
Şekil 7. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu

Azot ve oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Dioksidiamin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [23].

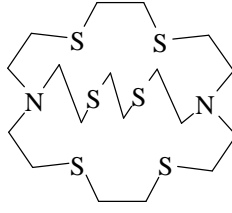
Uygun başlangıç materyaliyle asit klorürlerin kondenzasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürünün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.

1.2.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 7’de gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.



Şekil 8. 4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza



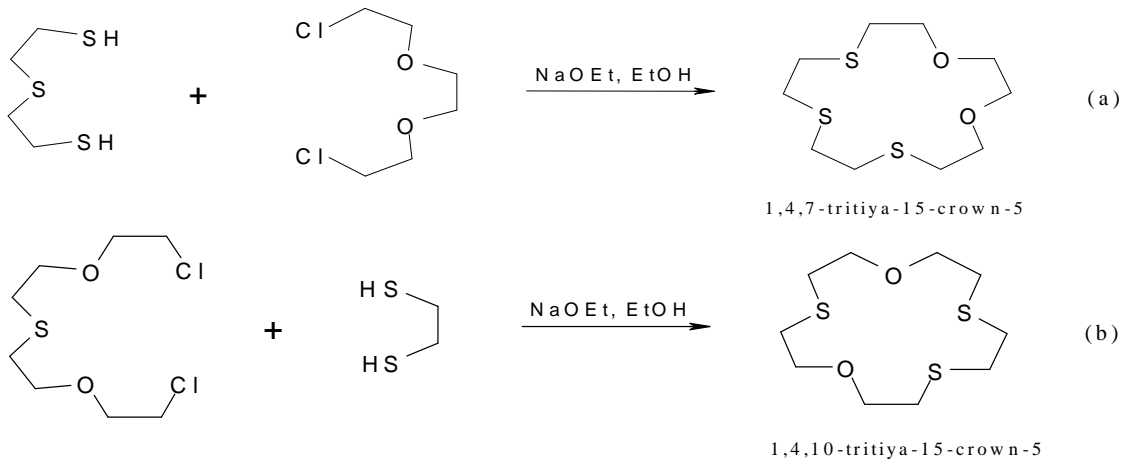
Şekil 9. Hegzatiya-diaza-bisiklo

Ayrıca, etan-1,2-diol'ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda %8 verimle elde edilmiştir [24].

1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

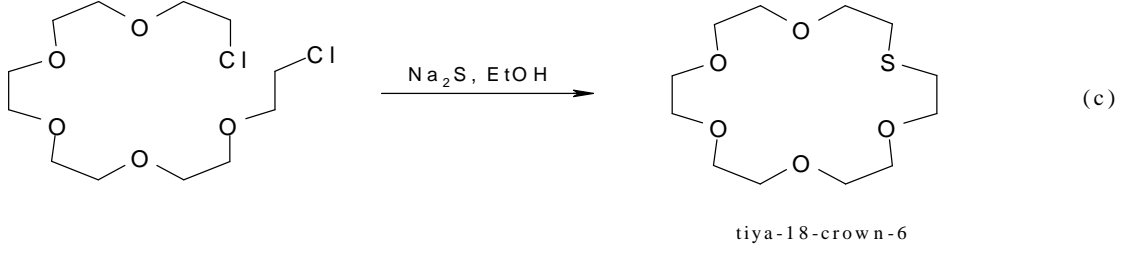
Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir α,ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α,ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonunu içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokulur [25]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).

- α,ω -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan,
- α,ω -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan,
- α,ω -diklorür ile sodyum sülfür'ün reaksiyonundan,



Şekil 10. Bazı kükürt-oksijen kanşık donörlü makrosikliklerin sentezi

Şekil 10 devamı,



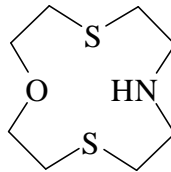
1.2.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Makrosiklikler

Monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, Şekil 7'de gösterildiği yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 11. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

Ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermedyat (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır [26].



Şekil 12. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme

Pedersen'in tezi makrosiklik ligandların metal-iyon kimyasında yeni ve büyük bir gelişmenin başlangıcını teşkil eder. Taç eter bileşikleri, belirli şartlar altında sulu çözeltilerinde kararlı olan alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturma gibi sıra dışı özellikler gösterir. Gerçekte, taç eter bileşikleri bir dizi geçiş metal iyonlarıyla da kararlı kompleksler oluşturur. Fakat geçiş metal iyonlarıyla oluşturulan bu komplekslerin bağları daha zayıftır. Pedersen, beş ve on oksijen atomu ihtiva eden halkaların en kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermiş ve bu komplekslerin Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} , Pb^{2+} metal iyonlarının bazıları ya da hepsiyle oluşturduğu kararlı kompleksleri izole etmiştir. Bu tür bileşiklerde eter oksijeni metal katyonuyla olan etkileşimini elektrostatik etkileşim olarak kabul etmiştir [6].

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

Toprak alkali metallerin kompleksleşmesi, doğal olarak meydana gelen birkaç antibiyotiğin davranışını andırır. Taç eterler belirli iyonlara karşı olağan üstü seçicilik gösterir. Çok sayıda taç eter bileşiğinin bu seçiciliğinin altında yatan termodinamik faktörler çeşitli yönlerden incelenmiş ve bu faktörlerin kavite büyüklüğü, mevcut donör atom sayısı, kompleks formun olası halka konformasyonu ve çok sayıdaki türün solvasyon enerjisi olduğu saptanmıştır [7].

Küçük halkalı taç eter bileşikleri için, katyonun iyon çapı düzlemsel bir konformasyonda taç eter molekülünün kavite yarıçapına uygun olduğunda en uygun bağlanma vuku bulur. Örneğin 18-taç-6 molekülünün yarıçapı yaklaşık olarak 1.38 \AA 'dür. Alkali metal iyonlarından K^+ iyonunun yarıçapı da 1.38 \AA 'dür. Yapılan çalışmalardan 18-taç-6 molekülün en sağlam ve en kararlı kompleksi K^+ iyonuyla verdiği saptanmıştır. KNCS'nin 18-taç-6 ile oluşturduğu kompleksin X-ışını yapısı, K^+ iyonunun makrosiklik halkanın gerginliğini arttırmayacak şekilde o boşluğa yerleştiğini gösterir. Makrosiklik halkanın eter oksijenleri K^+ katyonu etrafında düzenli bir şekilde yerleşerek düzlemsel bir yapı oluşturur. Na^+ iyonu için durum biraz farklıdır. NaNCS'nin 18-taç-6 ile oluşturduğu kompleksin X-ışını yapısı, K^+ iyonuna göre kararlılıkta bir düşüşün olduğunu gösterir. Bu

komplekste koordine olmuş 18-taç-6 molekülü katlanmış vaziyettedir. Bu katlanmanın nedeni bir oksijen atomunun diğer beş oksijen atomunca oluşturulmuş düzlemsel formun dışına doğru uzanmasıdır [27]. Oksijen atomlarının hepsinin kompleksleşmeye katılması, taç eter molekülüyle metal katyonu arasında maksimum elektrostatik etkileşimin meydana gelmesine neden olur. Böylece kompleks formu için çok daha ideal bir entalpi değerinin elde edilmesi beklenir. En ideal kompleksleşme entalpisi, sadece küçük halkalı taç eter moleküllerinin kavite çapının metal iyonunun çapıyla uyumlu olmasıyla ilgilidir. Fakat bazı büyük halkalı taç eter moleküllerinin diğerlerine göre atom çapı daha büyük olan iyonlara (örneğin sezyum) karşı seçicilik gösterdikleri görülür. Bu özellik, bu tip büyük halka sistemlerinde fazla miktarda donör oksijen atomlarının bulunması durumunda çapı büyük olan iyonun bu halka sistemine daha kolay yerleşebileceğini gösterir. Bu tip halka sistemleri serbest metal iyonlarınca çevrili olan “doğal” çözücü sistemleri için “sentetik” yer değiştirici olarak düşünülebilir. Fakat çok sayıda taç eter ligandının gösterdiği metal-iyon afinitesiyle ilgili genellemek yapmak oldukça güçtür. Metalin moleküler boşluğa uyumuyla ilgili daha önce varılan genel kanı sadece sınırlı bir katkı sağlar. Buna rağmen analitik kimyada taç eter molekülleriyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar, taç eter moleküllerinin çözücü ekstraksiyonunda kullanılması; yeni iyon seçici elektrotların geliştirilmesi ve taç eter moleküllerinin polimerlere bağlanarak metal-iyon ayrımı için kromatografik malzeme üretme çalışmalarıdır [28].

Taç eter molekülünün kavitesi metal iyonuna kıyasla çok büyük olduğu durumlarda ikinci bir geometrik yapı ortaya çıkar ki bu yapı katlanmamış bir konfigürasyonudur. Böyle bir durumda oksijen atomlarının bazıları metal iyonlarıyla koordine olmadıkça taç eter molekülü, katyonu normal bir şekilde saracaktır. Ayrıca böyle özel durumlarda taç eter molekülü, kavitesinde iki metal iyonuyla koordine olabilir. Sarma tarzı moleküler düzenlenmeye K^+ iyonunun dibenzo-30-taç-10 molekülüyle 1:1 oranında oluşturduğu kompleks örnek olarak verilebilir. Kompleksleşmede ligand düzlemsel olmayıp katlanmış yapıdadır. Sanki on tane oksijen atomunun hepsi K^+ iyonuyla koordine olmuş biçimdedir ve iyodat iyonu koordine olmadan kalır [29]. Katlanmayla makrosiklik, K^+ iyonunun elektronik ve elektrostatik gereksinimlerine cevap verebilecek üç boyutlu daha küçük bir kavite oluşturur.

Metal iyonunun taç eter molekülünün kavitesine uymayacak kadar büyük çapta olduğu durumlarda ise metal-ligand oranı 1:1'den daha büyük kompleks oluşturma eğilimi vardır. Birçok durumda metal-ligand oranı 1:2 ve 2:3 olan kompleksler oluşur. Bu

geometrik yapıya potasyum iyodürün benzo-15-taç-5 ile metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksi örnek olarak verilebilir [30]. K^+ iyonu sandviç şeklindeki yapının simetri merkezinde yer alır ve iki ligand molekülündeki on oksijen donör atomu pentagonal anti prizma geometrisinde bir yapı oluşturur.

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

Taç eterleri içeren bir kompleksleşme, çözünebilirlikte belirgin değişiklikleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tuzlu ortamda bu ligandlar, kompleks oluşumu sebebiyle hem ligandın hem de tuzun çözünebilirliğinde karşılıklı bir artışa neden olabilirler. Örneğin, dibenzo-18-taç-6'nın metanoldeki çözünebilirliği 1×10^{-3} mol dm^{-3} iken potasyum tiyosiyanat kompleksinin çözünebilirliği yüz kat daha büyük olan 1.07×10^{-1} mol dm^{-3} değerindedir. Birçok basit taç eter suda oldukça çözünmesine rağmen, kompleks durumunda böyle moleküllerin içindeki hidrofilik gruplar maskelenir. Bu nedenle, bir taç eter ile çevrelenen Na^+ ya da K^+ gibi Lewis asitleri, sistemin lipofilik özelliğinde bir artışa neden olurlar. Polar olmayan çözücülerde kompleks katyonun (karşıt iyon ile iyon çifti olarak) daha fazla çözünmesi, hem analitik hem de sentetik organik kimyada sayısız uygulamalara öncülük etmiştir [6].

1.3. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler

Yapısal olarak, karışık donörlü taç eterler alkali metallerle daha az kararlı kompleksler oluştururlarken geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturma eğilimindedirler. Örneğin, metanolde K^+ ile diaza 18-taç-6 için bağlanma sabitinin logaritması 2.0 iken 18-taç-6 analoglarının değeri 6.1'dir. Su içerisinde $Ag(I)$ 'in kompleksleşmesine karşılık gelen logaritma değerleri sırasıyla diaza 18-taç-6 için 7.8 ve 18-taç-6 türevi için 1.6'dır. Halkada farklı kompleksleşme affinitelerine sahip azot donörlerinin bulunması, polieter gruplarının elektrostatik (iyon-dipol) etkileşim yerine kovalent etkileşim göstermelerine neden olur. Diaza 18-taç-6'nın $Cu(II)$ klorür kompleksi izole edilmiştir. Bunun X-ray yapısı, $Cu(II)$ iyonunun makrosiklinin kavitesine yerleştiğini ve halkadaki her iki azot atomu ile mevcut dört oksijen atomundan sadece ikisine bağlandığını göstermektedir [31]. Taç eter bileşiklerinde eterlerin tiyoeterler ile

değiştirilmesi, onların alkali metallere olan affinitelerini azalttığı gibi, Ag(I) gibi ağır metallere çok kuvvetli kompleksler oluşturmalarına neden olmaktadır [32].

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

1.4. Faz Transfer Katalizi

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

Tipik bir sıvı-sıvı türündeki faz transfer katalitik reaksiyonu, sulu fazda sodyum ya da potasyum siyanürün kullanılması ile organik fazda bir alkil halojenürün siyanasyonudur. Bu fazlar karıştırılıp ısıtıldığında çok az bir reaksiyon vukubulur. Bununla birlikte küçük miktarda taç eter ilavesi, istenen nitrili oluşturacak reaksiyonun vukubulması ile sonuçlanır. Taç eter, siyanür iyonunun kompleks potasyum katyonu ile iyon çifti olarak reaksiyonun ilerlediği organik faza taşınmasına yardımcı olur [33].

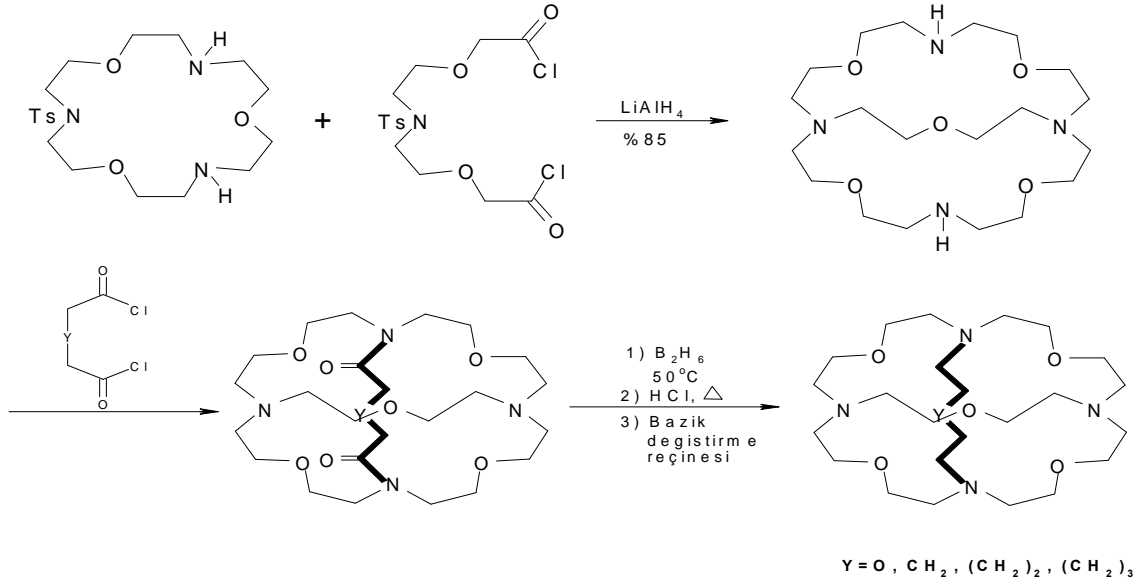
Katı-sıvı türündeki faz transfer katalizinde çözülmüş organik reaktant ve az miktarda taç eter içeren organik faz, doğrudan katı inorganik tuz ile karıştırılır. Böyle bir işlem reaksiyonun susuz ortamda ilerlemesine olanak sağlar. Bu durum, örneğin hidroliz muhtemel bir yarışmalı reaksiyon olduğunda,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

Çözünmeyen polimerik substratlara bağlı taç eterler, sıvı-sıvı sistemler için faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır. Böyle sistemlerin kullanımında, katalizör çözünmeyen üçüncü bir faz oluşturur ki, bu işlem "üç fazlı kataliz" olarak belirtilir (Regen, 1979). Bu düzenlenmenin avantajı şudur; reaksiyon tamamlandığında, katalizör reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir [34]. Bunun gibi, yüzeysel ayrılma, istenen organik ürünün saflaştırılmasına oldukça yardımcı olur.

1.5. Küresel Makrotrisiklik Polieterler

Bir tetrahedral tanıma bölgesine sahip olan küresel makrotrisiklik polieterler, amonyum katyonu ile seçici olarak kompleksler oluştururlar [35].

Graf ve Lehn, küresel makrotrisiklik polieterleri ilk kez makromonosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik sistemler üzerinden sentezlediler. Makrobisiklik intermediat, başlangıç taç eteri ile N-tosilamino dikarbonil diklorürün siklizasyonu sonucu elde edildi. Tosil grupları LiAlH_4 ile indirgenerek uzaklaştırıldı. Daha sonra bu intermediat, uygun dikarboksilil diklorür ile reaksiyona sokularak küresel makrotrisiklik diamidler elde edildi. Bu diamid bileşikleri THF'de diboran ile indirgenerek karşın olan küresel makrotrisiklik polieterler elde edildi.



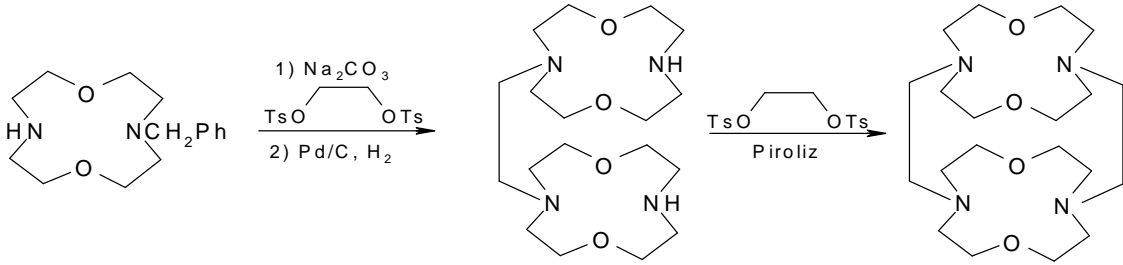
Şekil 13. Küresel bir makrotrisiklik polieter sentezi

1.7. Silindirik Makrotrisiklik Polieterler

Silindirik makrotrisiklik polieterler, makromono- ve makrobisiklik ligandlara göre yeni topolojik özellikler içermektedirler. Bunlar, iki makrosiklinin iki köprü vasıtasıyla bağlanmasıyla oluşturulurlar ve iki yanıl dairesel kavite ve bir merkezi kavite olmak üzere üç kaviteye sahiptirler. Temel makrosiklinin büyüklüğü ile iç köprülerin tür ve uzunluklarının değişimi, kavite boyutunu ve makrotrisiklik ligandın kompleksleme özelliklerini değiştirmektedir [35].

Yanal kavimleri birbirleriyle etkileşebilecek kadar kısa köprüler içeren silindirik makrotrisiklik polieterler, mononükleer metal iyon kompleksleri oluştururlar. İki yanal kavitenin daha uzun köprüler nedeniyle birbiriyle etkileşmemesi durumunda ise dinükleer kompleksler oluşmaktadır. Uygun köprü uzunlukları ve makrosiklik birimlere sahip silindirik makrotrisiklikler bis primer alkilamonyum tuzları ile “inclusion” kompleksler oluştururlar.

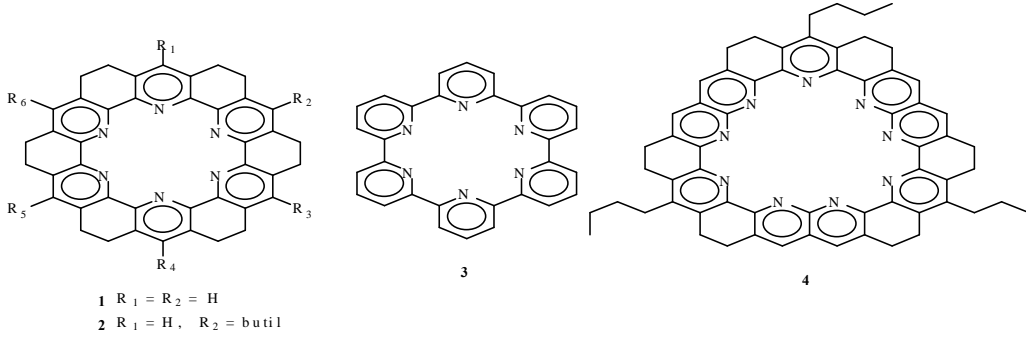
Diaza-12-taç-4 polieter birimleri içeren simetrik silindirik makrotrisiklik polieterin sentezi Şekil 14’de gösterilmektedir.



Şekil 14. Diaza-12-taç-4 birimleri içeren simetrik silindirik makrotrisiklik polieter sentezi

1.7.Torandlar

Torandlar, tamamen daha küçük ve birleşik halkalardan meydana gelen bir çevreye sahip makrosiklik ligandlar sınıfıdır [36]. Birleşik halkalardan oluşan dodekahidroheksaazakekulen (1), seksipiridin (3)’ün bir analogudur ve tributildodekahidroheksaazakekulen (2) (TBDK) gibi substitue torandların anasıdır. Literatürde, daha büyük halkalı torandlara da (4) rastlamak mümkündür. (1) ve (3) torandlarının sentezleri bilinmesine rağmen; bunların kompleks oluşturma özellikleri hakkında çok az şey bilinmektedir. Diğer yandan, kompleks oluşumlarının spektroskopik etkileri gibi, alkali metal komplekslerinin kararlılıklarını ve yapı araştırmalarını gerçekleştirebilmek için yeteri kadar çok miktarda tributil torand (2) sentezlenmiştir. Torand molekülü (2), metal katyonlarıyla son derece kararlı kompleksler oluştururken, bunun yanısıra genişletilmiş torand (4) ise, daha büyük, üçgen guadinyum katyonunu bağlar (Şekil 15) [37].



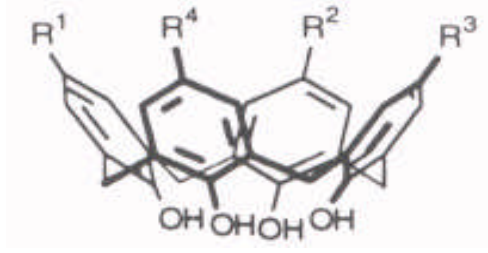
Şekil 15. Bazı torand örnekleri

1.8. Kaliksarenler

“Kaliksaren” terimi, fenoller ve aldehitlerin birleşmesinden meydana gelen fenolik metasiklofan sınıfını temsil eder. İsmi Gutsche tarafından verilmiş ve vazoya benzer yapıdan dolayı Yunanca’da “vazo” anlamına gelen “calix” olarak adlandırılmıştır. Bu yapıda makrosikliklerdeki bütün aromatik halkalar, aynı yöne yönelmişlerdir [38]. Bir kaliksarenin isimlendirilmesi yapılırken, *p-t*-butilfenolden ve formaldehitten türeyen siklik tetramer yapı kısaca “*p-t*-butilkaliks[4]aren” (Şekil 16) olarak adlandırılır. Bu molekülün Gutsche tarafından önerilen ve daha sistematik olan ismi ise “5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren” şeklindedir.

Kaliksarenler, “ditopik” molekül yapısındadırlar ve bu yapıları gereği, fonksiyonel gruplar ve bağ yapan uçlar organize olabilir ve seçimli iyonlar ve nötral moleküller için uzayda yönlenebilirler. Bu moleküllerde iki farklı bölge vardır: bunlardan biri, fenolik oksijenlerin yerleştiği “alt halka”; diğeri ise, aromatik çekirdeklerin *para* pozisyonları olarak tanımlanan “üst halka”dır. Supramoleküler ve konak-konuk kimyası alanlarında kaliksaren sınıfı bileşiklere olan ilginin artmasının sebebi, bölgesel ve uzaysal seçimlilik yöntemleri ile her iki halkada da fonksiyonlu grup oluşturma kolaylığıdır.

Kaliksaren sentezlerinde; asit ve baz katalizli tek adımlı sentez ve tek noktada birleşmeli (parça birleşmeli) sentez olmak üzere iki ayrı yöntem kullanılır [39,40]. Hem asit hem de baz katalizli tek adımlı sentezde, halkalı yapıda sadece bir tür fenolik birim içeren simetrik olarak substitue kaliksarenlerin elde edilmesi için en güçlü yöntemlerdir. Tek noktada birleşmeli sentez, tek adımlı sentezin tamamlayıcısıdır ve moleküler yapıda farklı fenol halkaları içeren veya metilen köprülerinde substituent içeren kaliksarenlerin elde edilmesinde avantaj sağlar [41].

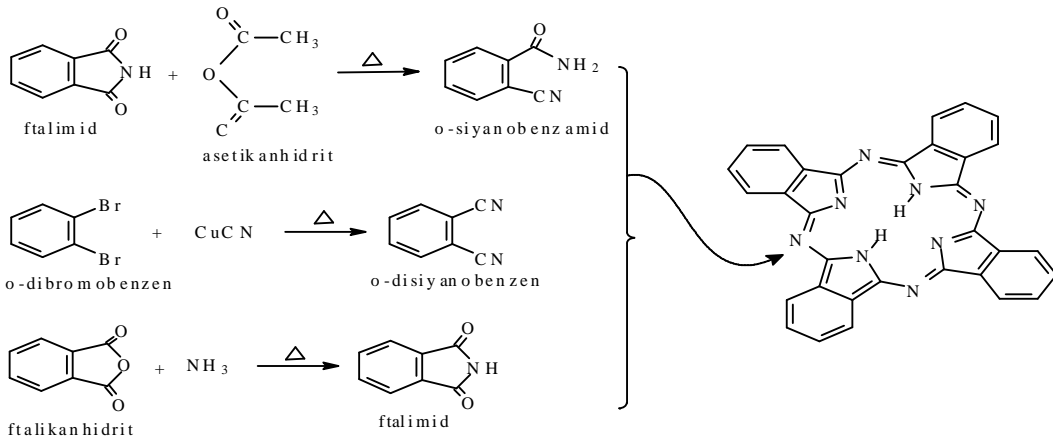


Şekil 16. *p-t*-butilkaliks[4]aren molekülü

1.9. Ftalosiyaninler

1907 yılında Londra’da “South Metropolitan Company”de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyano benzamid ürettikleri bir anda mavi renkli bir madde gözlemlerler (Şekil 17).

1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid Fribourg Üniversitesi’ndeki çalışmalarında *o*-dibromobenzen ile CuCN çözücü olarak piridin kullanıldığı ortamda reaksiyona sokarak benzeni nitrillemeye çalışırken mavi renkli bir ürünü %23 verimle elde etmişlerdir [42]. Bu kompleksin asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklığa karşı son derece dirençli olduğu gözlemlenmiştir. 1928 yılında Grangemouth tesislerinde Scottish Dyes Ltd. Şirketi tarafından ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken reaksiyon içeriğinde mavi-yeşil tonlarda bir safsızlık tespit edilmişti. Bu maddenin reaktördeki çatlaktan demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı çok kararlı ve çözünmeyen pigment özelliği taşıyan bir ürün olduğu anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonraları demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir (Şekil 17).

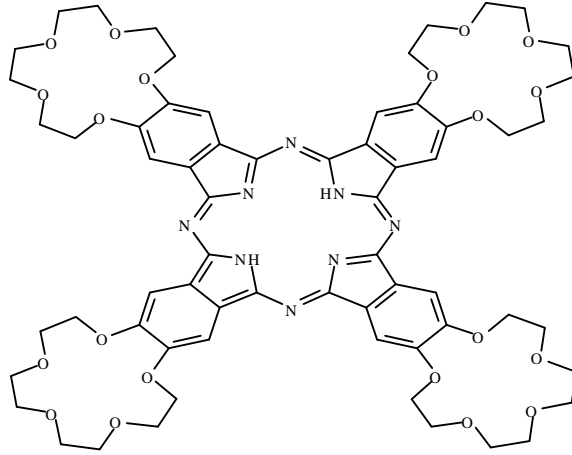


Şekil 17. Rastlantılar sonucu ftalosiyanin oluşum reaksiyonları

Scottish Dyes Ltd. Şirketi, Imperial Chemical Industries (ICI) Şirketi tarafından satın alındıktan sonra ftalosiyanimler olarak bildiğimiz bileşiklerle ilgili olarak birçok ortak çalışmalar yapmışlardır. Ftalosiyanim bileşikleriyle ilgili ilk patent 1929 yılında Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmış ve yayınlanmıştır (British Patent 322, 169) [43].

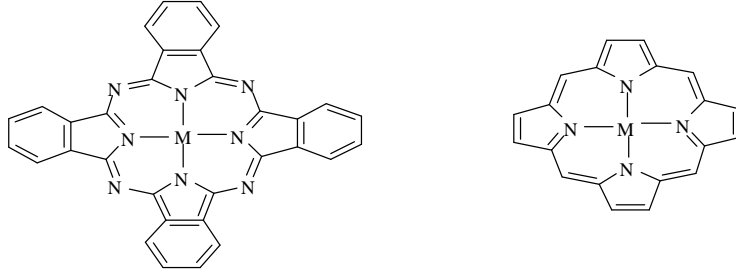
Charles John Pedersen, 1960'lı yıllarda yine rastlantılar sonucu, değişik sayıda oksijen ve etil gruplarından oluşan ve Na^+ ve K^+ gibi iyonları koordine etme özelliğine sahip, makro halkalar taşıyan koordinasyon bileşiklerini sentezlemiştir. “Taç eterler” olarak adlandırılan bu çalışmasından ötürü, 1987 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır.

Prof.Dr. Özer Bekaroğlu ise, sıra dışı özelliklere sahip bu iki mükemmel maddeyi birleştirerek, 1986 yılında taç eter grubu taşıyan ilk bakır ftalosiyanimini gerçekleştirmeyi başarmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. Benzo-15-taç-5 makrosiklik halkaları taşıyan bir H_2Pc

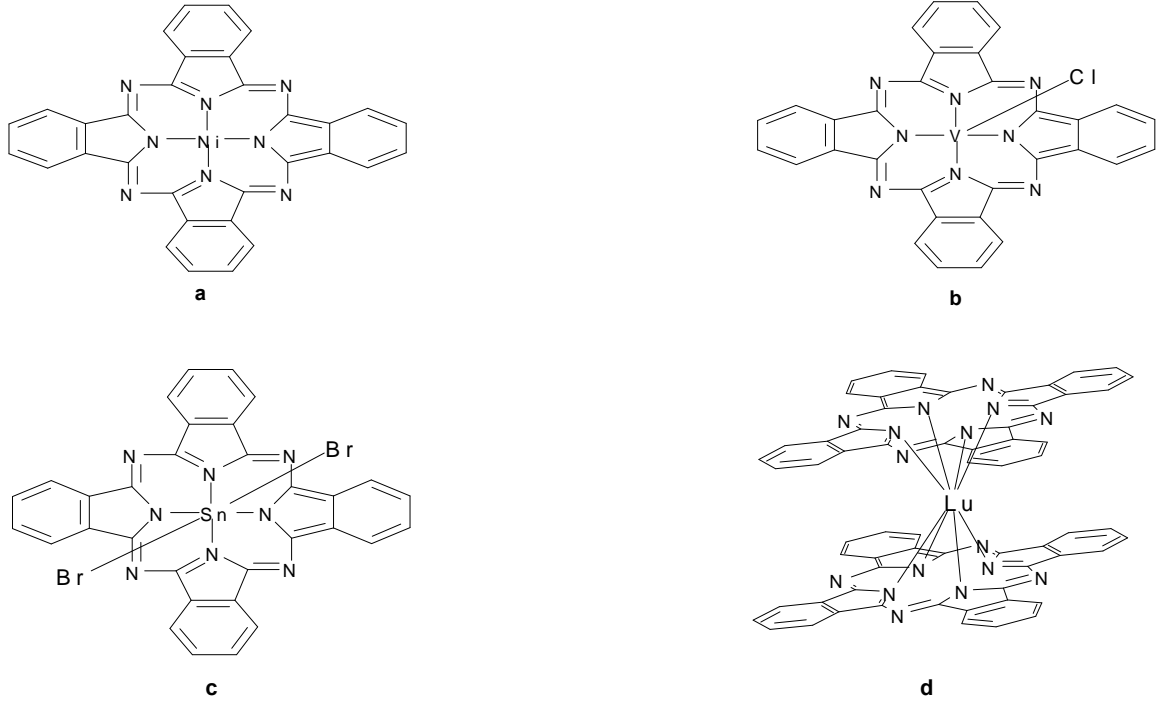
“Ftalosiyanim” kelimesi, Yunanca “nafta” (kaya yağı) ve “siyanin” (koyu mavi) kelimelerinden gelmektedir. Ftalosiyanimler iki boyutlu, çok iyi konjuge olmuş, delokalize halde 18π elektron sistemine sahip düzlem makrosikliklerden meydana gelmişlerdir. Bu yapısı kendilerine kuvvetli non-lineer optik özellik ve sayılamayacak kadar uygulama alanı sağlar.



Şekil 19. Metalli ftalosiyanın ve porfirin

Ftalosiyaninler, koyu mavi, yeşil veya mor renkleriyle porfirinlere benzer bileşiklerdir ancak doğada bulunmazlar. Fakat porfirinlerin aksine genellikle ısı, ışık ve kuvvetli asit ve bazlara karşı son derece kararlıdır (Şekil 19) [44].

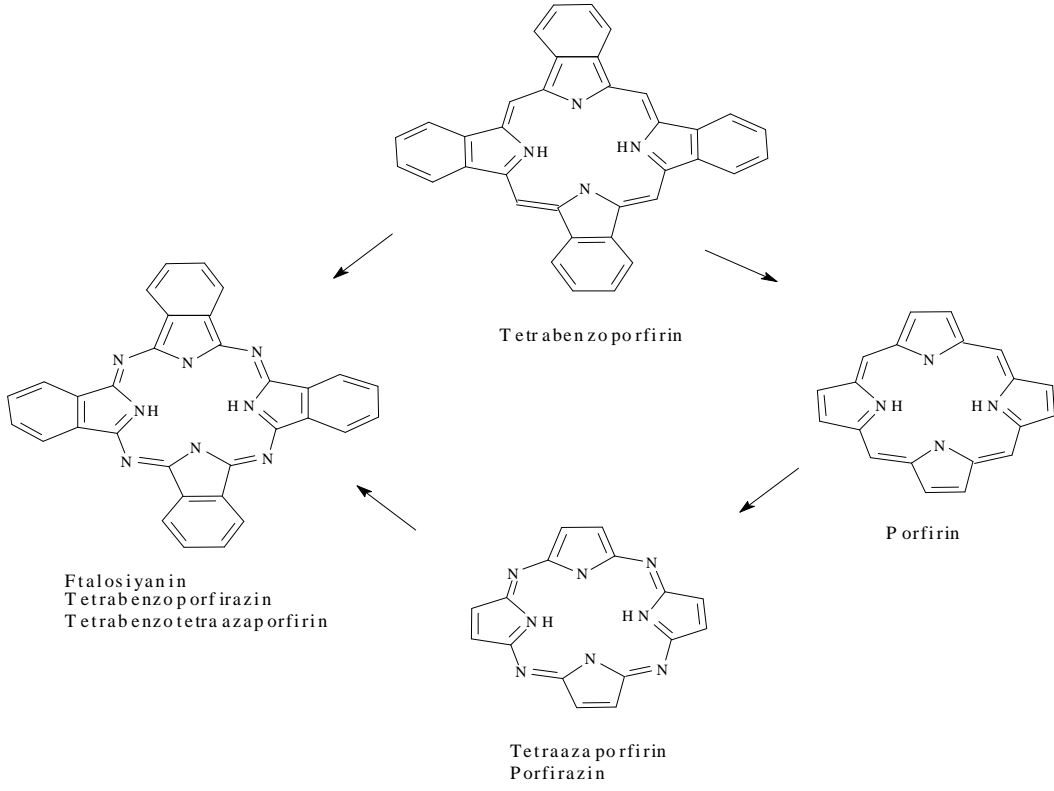
İlk sentezlenen ftalosiyaninlerden yaklaşık 30 yıl sonra (ICI) Şirketince desteklenen Linstead ve çalışma arkadaşları [45] metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapılarını [46] X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır [47]. Metalsiz ftalosiyaninin yapısını daha iyi aydınlatmak amacıyla Linstead, elementel analiz, oksijenle bozunma ve ebüliyoskopik molekül kütlesi saptama gibi yöntemler kullanmıştır. Daha sonraları X-ışını kırınım analiz tekniğiyle ftalosiyaninin merkez boşluğunun birçok metali alabilecek büyüklükte olduğu tespit edilmiştir [48]. Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyaninlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyaninler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [49].



Şekil 20. Metal ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç

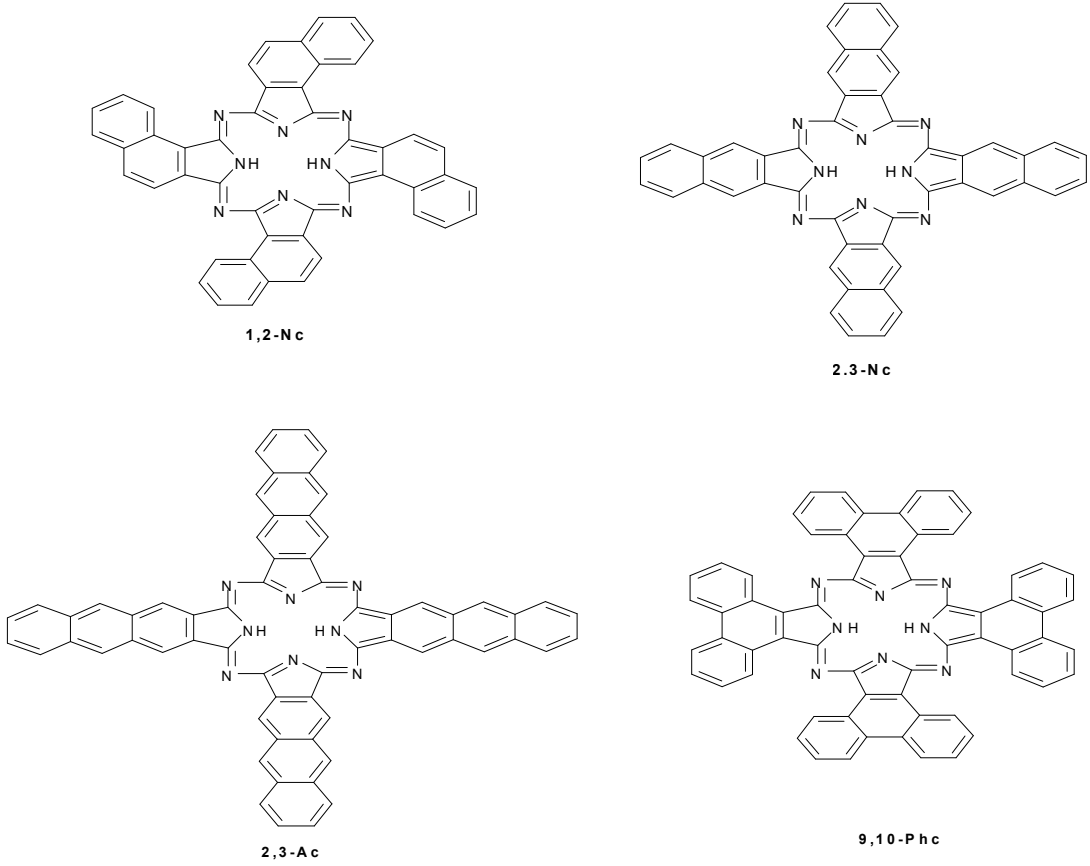
Monomerik ftalosiyaninler karakteristik absorpsiyon piki verir. Bunlar 350 nm civarındaki Soret bandı, 660 nm civarında ve 700 nm civarında dar ve şiddetli hemen hemen aynı yükseklikte iki absorpsiyon pikidir (Q-bandı). Suda çözünebilen metalliftalosiyaninlerin UV-Vıs spektrumları p^H la çok az değişir. Bu tür değişimler makrosiklik birimlerin protonlanmasından daha ziyade merkezdeki metale aksiyel konumda bağlı olan liganddaki değişimlerden kaynaklanır. Ftalosiyanin boyaalarının fotofiziksel özellikleri merkez iyonunun varlığına ve doğasına bağlıdır.

Ftalosiyaninler, dört diiminoizindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için biçimsel yönden tetrabenzoporfirazinler olarak isimlendirilirler (Şekil 21).



Şekil 21. Ftalosiyanın porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

Diğer nadir ftalosiyanın halkaları subftalosiyanınler (SubPc) ve süperftalosiyanınler (SüperPc)'dir. Subftalosiyanınler üç diiminoizindol ile bor halojenürlerin kondenzasyon ürünleridir [50]. Süperftalosiyanınler ise beş diiminoizindol birimi ile uranyum(VI)'nın kondenzasyon ürünleridir [51,52]. Benzen halkasına bir, iki veya üç tane benzen halkaları kaynaşmış (ilave n sistemleri) ftalosiyanınler sırasıyla, naftoftalosiyanın (Ne), antrasenftalosiyanın (2,3-Ac) ve fenantrenftalosiyanın (9,10-Phc) (Şekil 22) de gösterilmiştir. Naftalen durumunda, 1,2-naftoftalosiyanın (1,2-Nc) ve 2,3-naftoftalosiyanın (2,3-Nc) olmak üzere iki tip makrosiklik bilinmektedir, 1,2-naftoftalosiyanın (1,2-Nc), dört yapısal izomerin karışımından oluşmaktadır [53].



Şekil 22. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanimler

1.10. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyanimler “dihidrojen ftalosiyanim”, “serbest baz ftalosiyanim” (H_2Pc) ya da yalnız ftalosiyanim (Pc) olarak isimlendirilir.

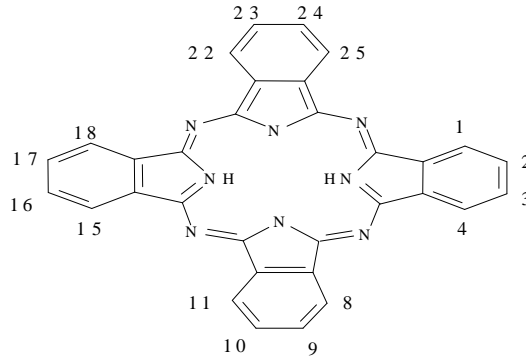
Metal içeren ftalosiyanimlerde (MPc), kation ftalosiyaniminden önce yazılarak gösterilir (“NiPc” gibi).

Ftalosiyanim halkasında kabul edilen numaralandırma sistemi aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir. Dört benzen halkası ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum mevcuttur. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları, çevresel olmayan “non-peripheral” (np) konumlar, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “peripheral” (p) konumlar olarak adlandırılır [48].

Dört izomerden oluşan peripheral olarak tetra-sübstitue olmuş bir ftalosiyanim “t” kısaltması ile belirtilir. Metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyaniminin “ $H_2Pc-t-tb$ ” kısaltılmış

gösterimi örnek olarak verilebilir. Makrohalkaya bağlanan sübstituentler kısaltılmış isimden (Pc) sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktaheksil ftalosiyanimatonikel(II) “NiPc-onp-C₆” olarak kısaltma ile gösterilir. Buradaki C₆ herbiri 6 tane karbon atomunu içeren (hekzil,-C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir.

Merkezi katyona bağlı eksen doğrultusundaki herhangi bir ligand “a” kısaltmasıyla iyondan önce yazılır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- oktadodesiloksiftalosiyanimatosilisyum(IV) dihidroksit, “a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂” kısaltmasıyla yazılan bir ftalosiyanimin türevi örneği olarak gösterilir.



Şekil 23. Ftalosiyanimin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

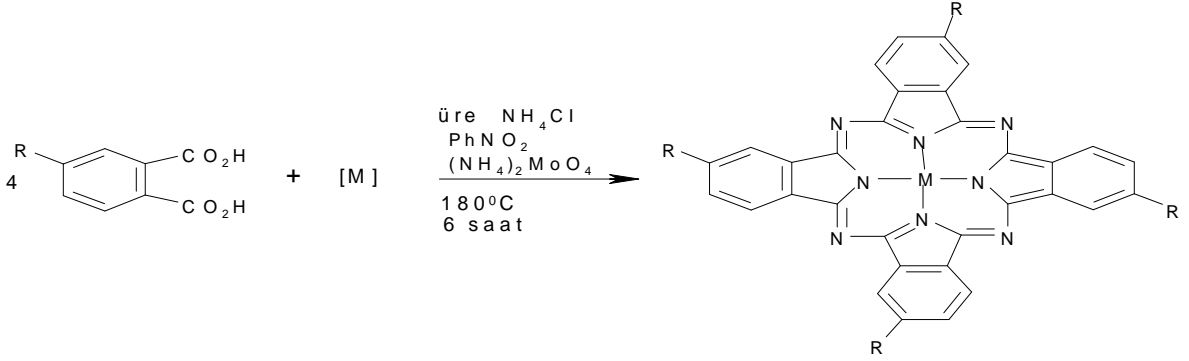
1.11. Ftalosiyaniminlerin Sentezi

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

1.11.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde 180°C’de 6 saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra ham ürün süzüldü ve nitrobenzen tamamen uzaklaşmaya kadar melanol ile yıkandı. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyrulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edildi ve kısa süre ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Katı kısım 0.1M NaOH çözeltisinde 80°C’de

çözüldü ve süzüldü. Çözeltiyeye NaCl ilave edilerek 80°C’de amonyak çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtıldı. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırıldı. Benzer şekilde diğer metallifthalosiyanimler de sentezlenebilir [54,55].

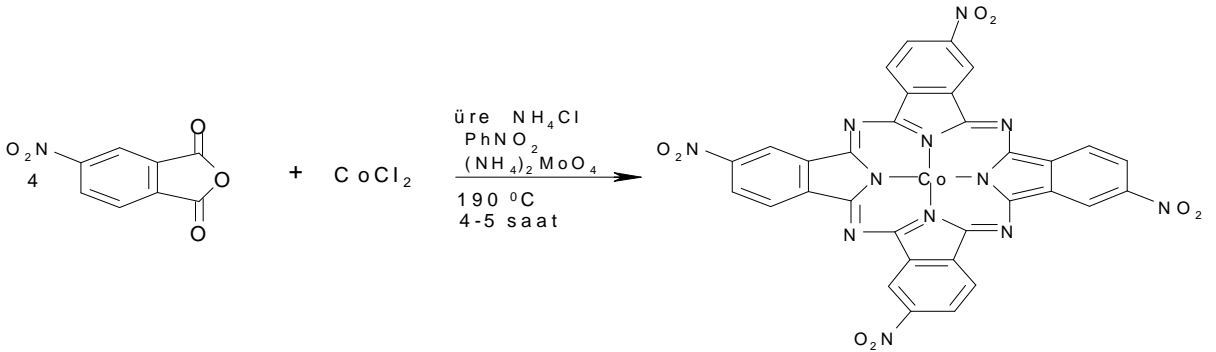


Şekil 24. 3-Fenilfthalik asit üzerinden ftalosiyanim sentezi

1.11.2. Ftalik Anhidrit Türevleri Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri de ftalosiyanimin oluşumu için tipik başlatıcılar değildirler. Bu tür maddelerin ftalosiyanimin reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir.

4-Nitroftalik anhidrid, üre ve CoCl₂ karışımı, katalizör olarak (NH₄)₂MoO₄ varlığında 190°C’de nitrobenzen içerisinde 4 saat karıştırıldı. Karışım, soğutulduktan sonra süzüldü ve metanol ile yıkandı. Ham ürün, ilk önce 1M HCl ve ardından 1M NaOH çözeltileri ile kaynatıldı ve süzüldü. Yıkama suları nötral oluncaya kadar su ile yıkandı. Daha sonra katı MeOH içerisinde karıştırıldı, süzüldü ve vakumda 6 saat 60°C’de kurutularak %60 verimle elde edildi [56].

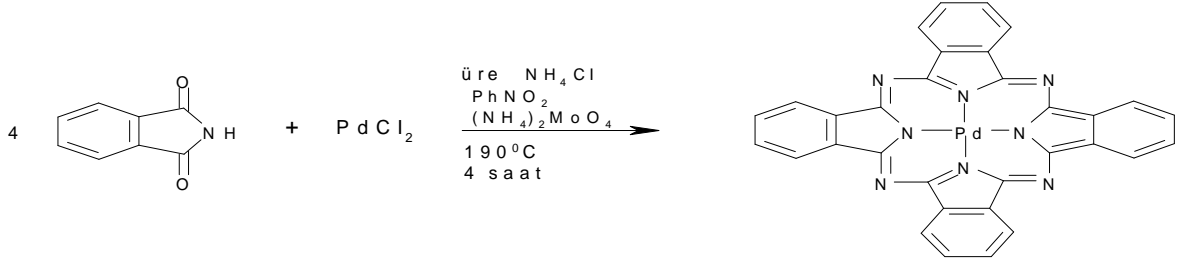


Şekil 25. 4-Nitroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanim sentezi

1.11.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

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

PdCl_2 , ftalimid ve üre karışımı katalizör olarak ftalimid miktarının %2'si kadar $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ varlığında, PhNO_2 içerisinde 4 saat reflaks edildi. Oluşan ürün sırasıyla propan-2-ol, %2-3'lük NaOH ve %2-3'lük HCl ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen PdPc , dört kez konsantre sülfürik asitten kristallendirildi [57].

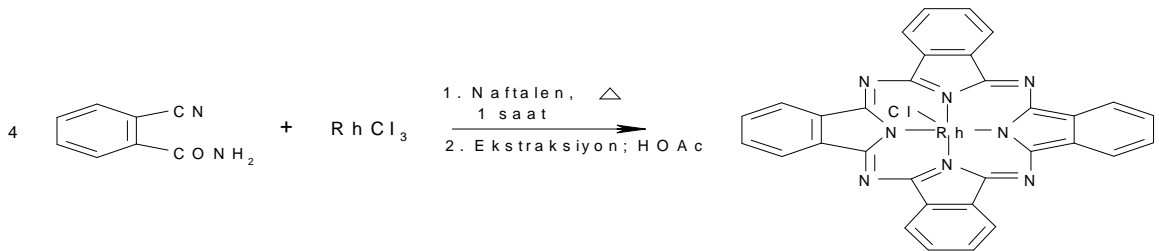


Şekil 26. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

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

RhCl_3 , 2-siyanobenzamid ve naftalen karışımı 1 saat ısıtıldı. Oluşan mavi katı, glasiyal asetik asit ile renksiz bir çözelti elde edilinceye kadar Soxhlet cihazında ekstrakte edildi. Asetikasit kalıntılarını uzaklaştırmak için 100°C 'de 12 saat kurutuldu [58,59].

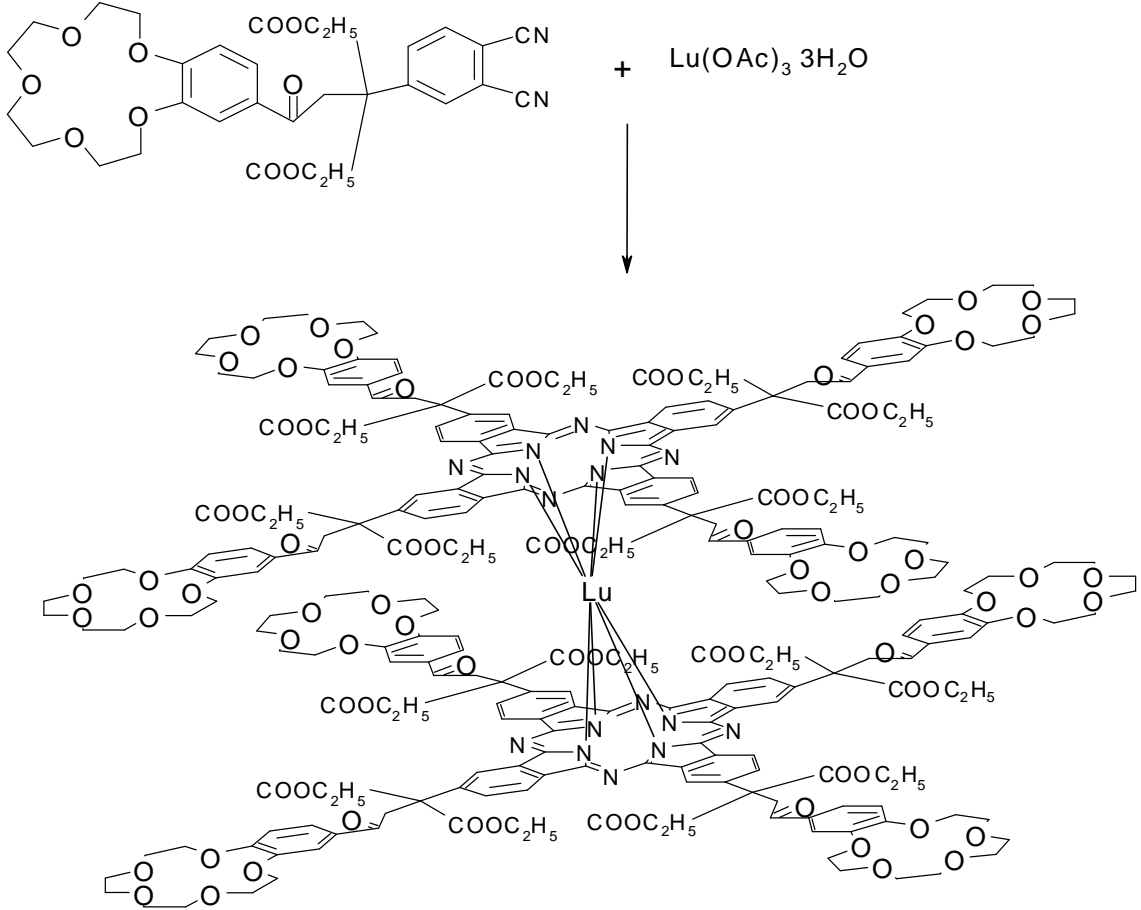


Şekil 27. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

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

Koçak ve arkadaşlarının sentezlediği iki katlı ftalosiyanim, ftalonitrillerden ftalosiyanim sentezine örnek verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi, $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde $170\text{-}175^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Uygulanan kolon kromatografisi ile istenilen çift katlı ftalosiyanim bileşiğine ulaşılmıştır [60].

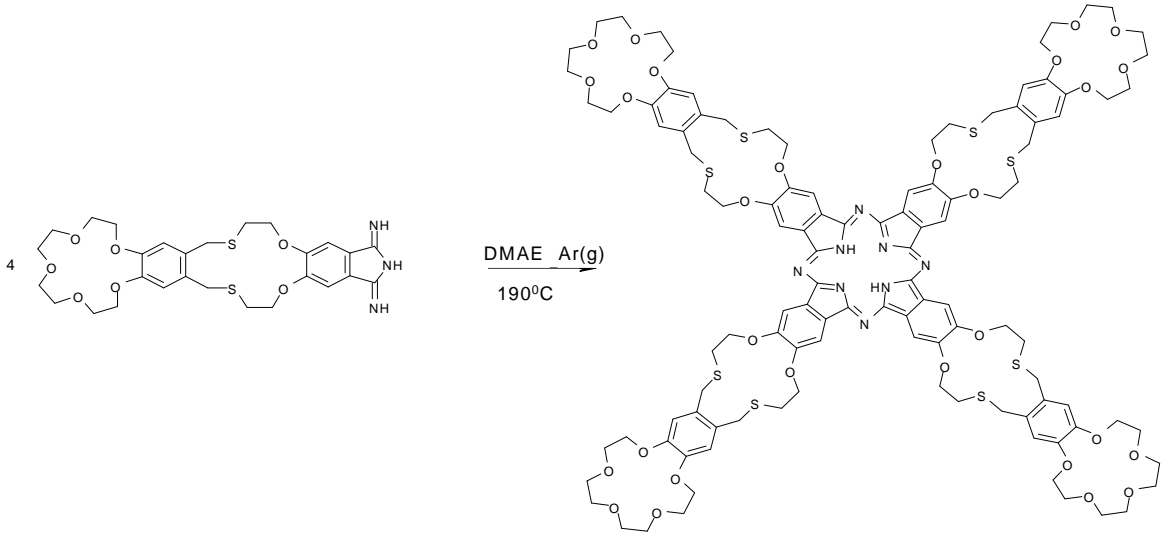


Şekil 28. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanimin sentezi

1.11.6. İzoidolindiimin Türevleri Üzerinden

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

5,6-Disubstitue diminoizoidol ve dimetilaminoetanol argon atmosferinde 48 saat reflaks edildi. Soğutulduktan sonra etil asetat ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı etil asetat, dietil eter ve etanolle yıkandı. Ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [61].



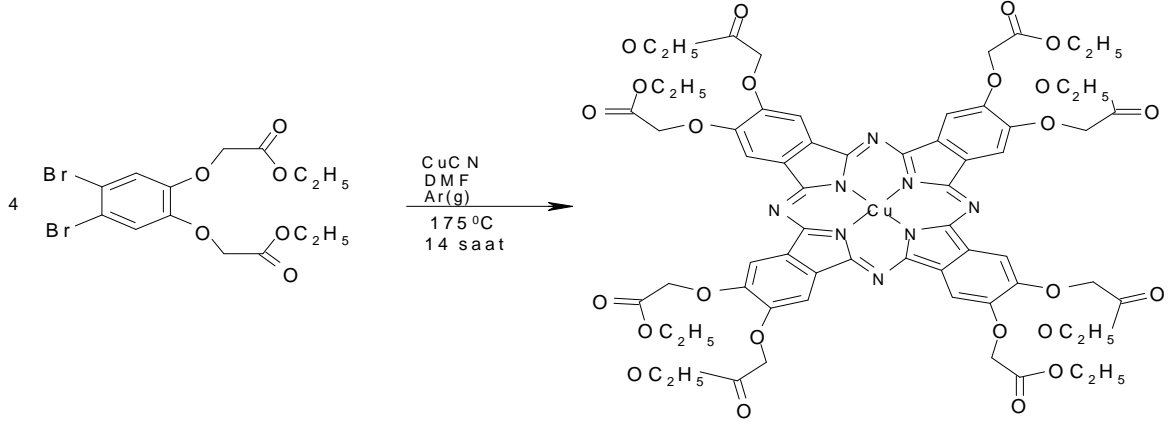
Şekil 29. İzoidolindiiminler üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.7. 1,2-Dibromobenzenden

Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile ftalonitrillerin sentezi sırasında, bazen bakır(II) ftalosiyanine doğrudan dönüşüm meydana gelir. Ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında çoğunlukla yan ürün olarak elde edilen bakır(II) ftalosiyaninler, büyük ya da tek ürünler olarak da elde edilebilirler.

1,2-Bis(etoksikarbonilmetoksi)-4,5-dibromobenzen bileşiği, CuCN ve DMF karışımı, katalitik miktarda piridin varlığında 14 saat karıştırılarak kaynatıldı. Ele geçen ürün 24 saat amonyak ile içerisinde hava geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra su-etanol içerisinde NaCN

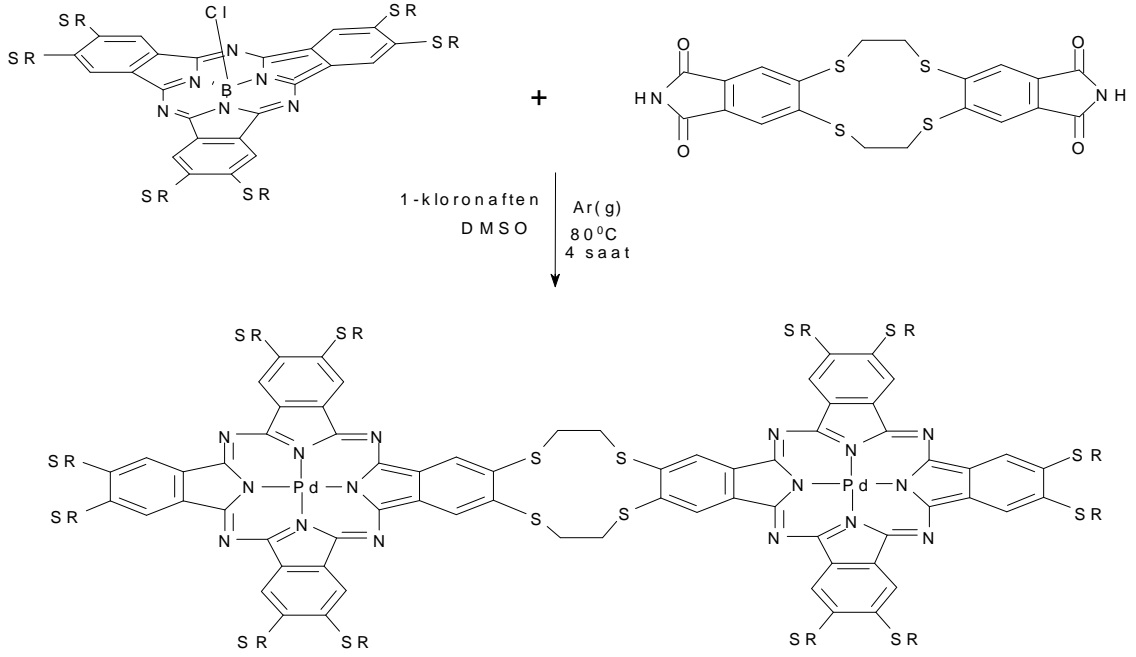
ile reflaks edilerek CuCN fazlası uzaklaştırıldı. Ürün, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucu elde edildi [62].



Şekil 30. 1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.8. Halka Büyümesiyle Subftalosiyanınlerden

Kloro[2,3,9,10,16,17-hekzakis(hekziltiyo)-7,12,14,19-diimino-2,5-nitrilo-5H-tri benzo[c,h,m][1,6,11]triazasiklopentadesinato-(2-)-N22,N23,N24]-(T-4)-boron(SubPc), izoindolin diimin bileşiği, susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80°C'de 4 saat ısıtıldı. Karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ile seyreltildi. Ayrılan mumsu çökelti etanol ile ısıtıldı ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlendi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [63].



Şekil 31. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.11.9. Halka Büzülmesiyle Superftalosiyeninlerden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş birimli superftalosiyenin makrosikliği, sırasıyla metalsiz ftalosiyenin ya da metalli ftalosiyeninler oluşturmak üzere büzülür. Bu reaksiyonun sentetik değerinden fazla bilimsel ilgisi vardır.

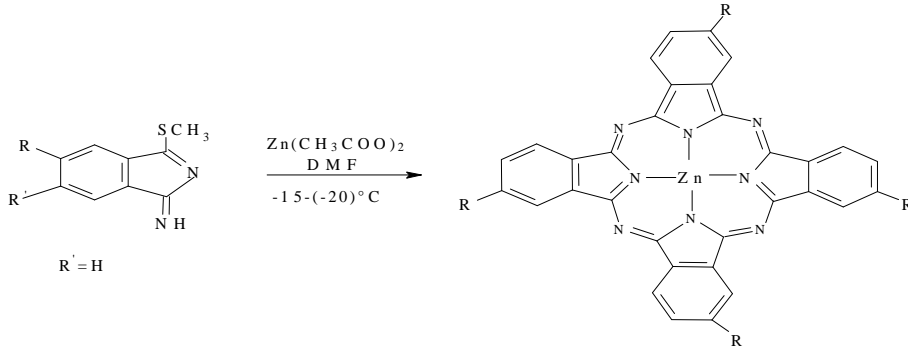


Şekil 32. Superftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi

Susuz DMF'deki susuz CuCl₂ çözeltisine, dioksouranyum (VI) superftalosiyenin ilave edildi ve karışım 120°C'de N₂ atmosferinde 3 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda, çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan katı su, aseton ve etanol ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Viyole renkli, mikrokristalin toz halinde bir madde elde edildi [64].

1.11.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20°C 'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin'in DMAE'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, %5-18'lik bir verimle elde edilir. İzomerlerinin karışımından oluşan bir üründür. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15 - $(-20)^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2, 9, 16, 23-tetraneopentoksiftalosiyaninato çinko(II) elde edilir [65].

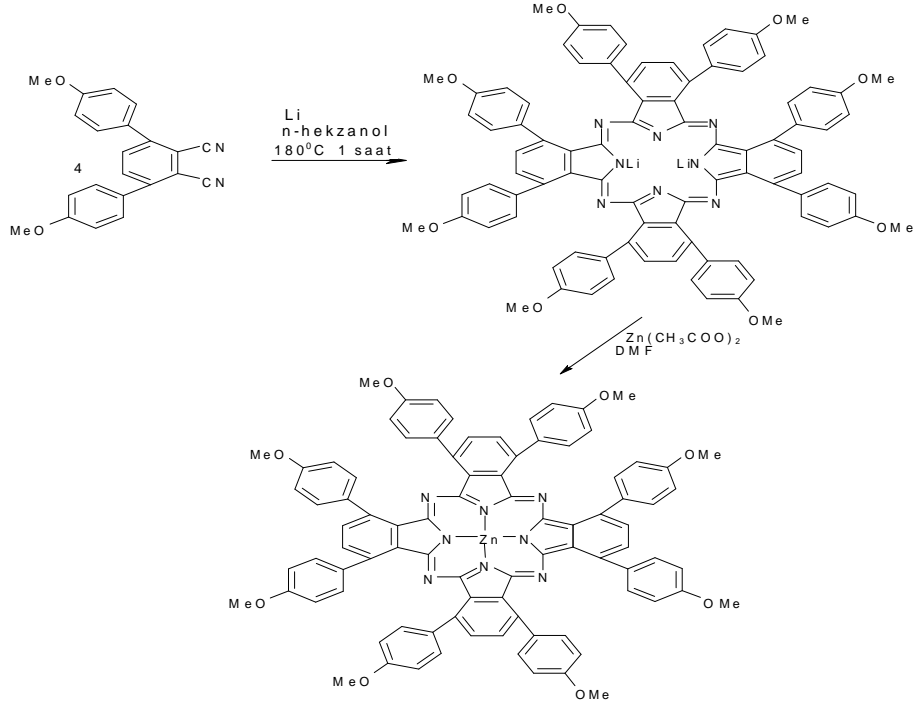


Şekil 33. 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.11. Metal/Metal Değişimiyle Alkali Metal Ftalosiyaninlerden

Alkali-metal, genellikle uygun ftalosiyanınin n-pentanol gibi bir alkolde lityum ile reaksiyonundan elde edilir. Reaksiyon süresince yüksek sıcaklıklar gerekliyse, kaynama noktası daha yüksek olan n-oktanol kullanılır. Reaksiyon karışımı, istenen metal atomunu içeren bir bileşik ile riflaks edilerek istenen metalli ftalosiyanın elde edilir.

Ftalonitril türevi ile lityum heksiloksitin 180°C 'de n-hekzanol içerisinde 1 saat ısıtılmasıyla alkali-metal ftalosiyanın elde edilir. Ham ürün asetik asit ile protonlandıktan sonra kolondan saflaştırılır. Ele geçen kahverengi ürün, 20 ekivalent susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile DMF içerisinde reaksiyona sokulur. Bir buçuk saat sonunda çözücü buharlaştırılıp kalıntı kolondan saflaştırılarak elde edilir [66].

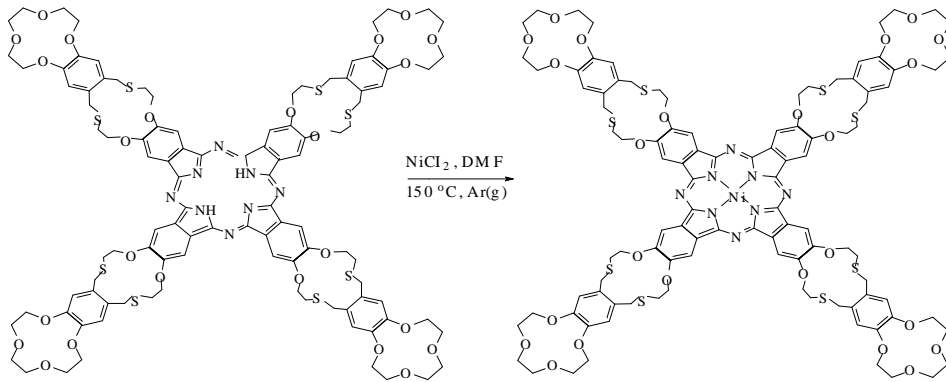


Şekil 34. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi

1.11.12. Metalsiz Ftalosiyaninlerden

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

Metalsiz ftalosiyanin ve NiCl₂'ün DMF'deki çözeltisi ile 150°C'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve içerisine dietil eter ilave edilerek ham ürün çöktürülür. Kısa alumina kolondan geçirilerek saflaştırılır ve vakumda kurutulurak elde edilir [61].



Şekil 35. Metalsiz ftalosiyanın üzerinden metal ftalosiyanın sentezi

1.12. Ftalosiyenin Çeşitleri

1.12.1. Metalsiz Ftalosiyeninler (H₂Pc)

Ftalonitrillerden, genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenebilir [67]. En fazla kullanılan çözücüler, n-pentanol ve 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücülerdir [68]. DBU gibi bazik bir katalizör ürün verimini artırmak için kullanılmaktadır. Lityum ya da sodyum alkoksit bazları kullanıldığında ise, alkali metal ftalosiyeninleri oluşur. Bu alkali metal ftalosiyenin bileşiğine su ya da asit eklenirse serbest baz olan metalsiz ftalosiyenin meydana gelir.

Çözücünün kullanılmadığı metalsiz ftalosiyenin eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200°C'de ısıtılır [69,70]. Bu yöntemlerden farklı olarak değişik metotlarla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenebilmektedir.

1.12.2. Metalli Ftalosiyeninler (MPc)

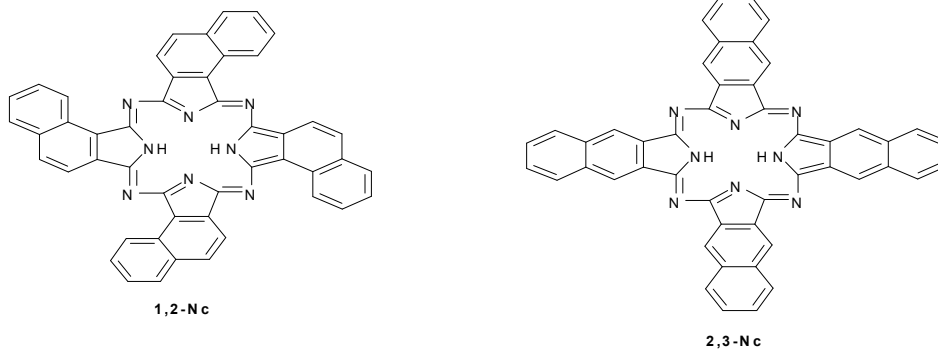
Ftalosiyeninlerin sentezinde gerekli olan şartlar, yapıya bağlanacak metalle moleküle bağlı yan grupların özelliklerine göre değişiklik gösterir. Sübstitue olmamış ftalosiyeninlerin sentezi, çözücüler sübstitue türevlerine kıyasla daha zor şartlarda gerçekleşir. Aynı zamanda reaktiflerin çözünürlük artışı ile sentezlenen ürünün reaksiyona olumlu etkileri olabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklık şartlarının düşürülmesini amaçlamaktadır [62]. Uygulanan işlemlerin çoğu, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu [5,10,48] ile Tomoda'nın yöntemiyle sentezlenmiştir [71,72]. Her iki reaksiyon türünde de, n-pentanol ya da benzer bir alkol çözücü olarak kullanılmaktadır. Tomoda'nın yönteminde bir baz olarak katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'in yöntemindeki lityum alkoksitler, farklı metal tuzları ilavesiyle diğer bir metalli ftalosiyenin çeşidine dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyenin ara ürününün oluşumuna sebep olur. Metalsiz ftalosiyenin bileşiği oluşturulmak istenirse sülfürik asitle muamele edilir.

Farklı merkez atomlar (H₂, Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, gibi) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde bu yöntemler kullanılırken, bütün metalli ftalosiyeninlerin sentezinde aynı sonuç elde edilemeyebilir.

1.12.3. Naftaftalosiyeninler (NPc)

İzoindol alt birimlerine benzo halkası eklenmesiyle naftaftalosiyeninler meydana gelir. Naftaftalosiyeninler, başlangıç naftaftalonitril bileşiğine bağlı olarak iki şekilde elde edilebilirler. Eğer 1,2-naftaftalonitril bileşiğinden başlanırsa, 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Nc), 2,3-naftaftalonitril bileşiği başlangıç maddesi olarak alınırsa 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Nc) elde edilir [73].

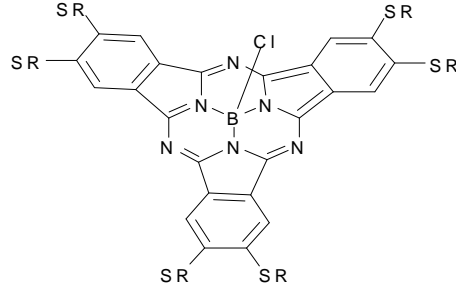
Ftalosiyeninlere benzer şekilde, UV-vis spektrumunda yaklaşık olarak 765-790 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon bandı verirler. Moleküllerindeki fazladan π elektron sistemiyle oldukça dikkat çekicidirler. Ftalosiyenin türü bileşiklerin uygulama alanlarının çokluğuna rağmen, naftaftalosiyeninler yeterli ilgiyi görmemişlerdir. Çözünürlüklerinin azlığı ve elde edilme süreçlerindeki zorluk buna etken oluşturmaktadır. Yapılarında bulunan ilave π elektronları sayesinde, bu bileşiklerin foto ve elektriksel iletkenlikleriyle katalitik aktiviteleri etkilenmektedir [74].



Şekil 36. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyenin

1.12.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

Subftalosiyeninler ilk kez Ossko ve Meller tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan 1972 yılında sentezlenmiştir [50]. Subftalosiyeninler, ftalosiyeninlerin en düşük homolog serisini oluşturan ve üç diiminoizoidolinin azot atomlarıyla bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase şeklindeki aromatik makrosikliklerdir [75]. Subftalosiyeninler aromatik halkaya delokalize olmuş 14π -elektron sistemine sahip bileşiklerdir ve bundan dolayı UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında Q bandına benzeyen kuvvetli absorpsiyon bandı verirler.

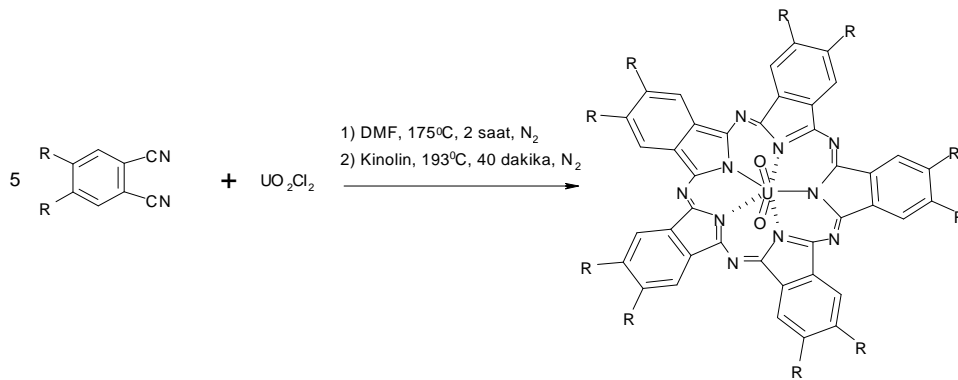


Şekil 37. Bir subftalosiyenin örneği

1.12.5. Süperftalosiyanimler

Yapısında beş tane siklik alt birimi bulunduran, 22π -elektron sistemine ($4n+2$) sahip bir pentakis (diiminoizindolin) kompleksi, süperftalosiyanimler olarak bilinirler. Bu ftalosiyanim bileşikleri uranyumun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşurlar. Süperftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 914 nm 'de yoğun band, 810 nm 'de bir omuz ve 420 nm 'de yoğun bir band daha gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanim türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır.

Süperftalosiyanim bileşikleri, kuru DMF'li ortamda süstitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'nin siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Reaksiyon verimi çok düşük olup, genellikle izomerlerin karışımı halinde bulunurlar [64].

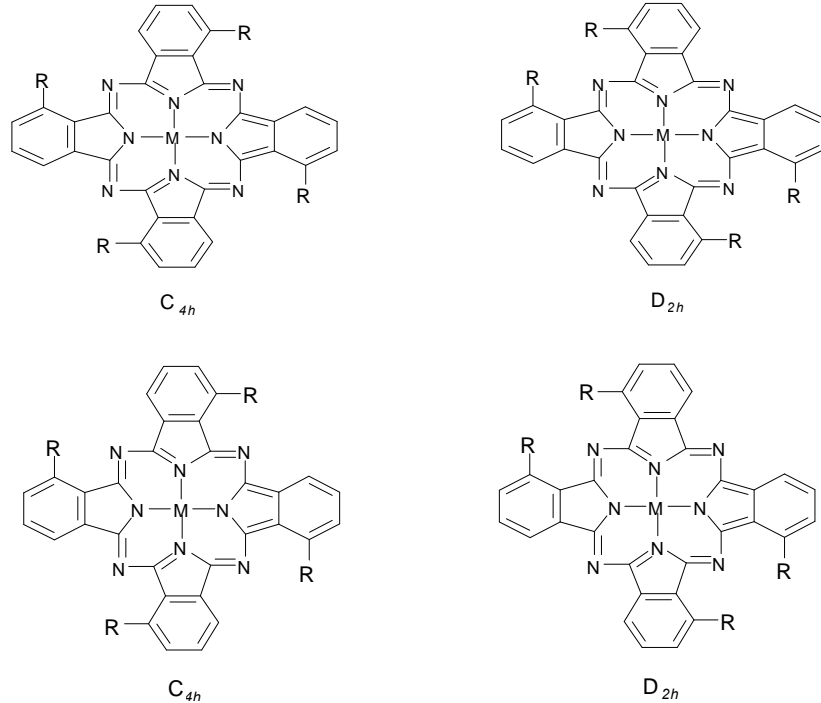


Şekil 38. Süstitüe süperftalosiyanim sentezi

1.12.6. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik sübstitue ftalonitril türevinden başlanarak (3-, 4-, 3,4, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-sübstitue) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak asimetrik ftalosiyanimler elde edilebilirler. Asimetrik monosübstitue ftalonitriller, tetrasübstitue ftalosiyanimlerin dört yapı izomerinin karışımını oluştururlar. Asimetrik sübstitue ftalosiyanimin herhangi bir izomerini ayırabilmek ya da saf olarak sentezleyebilmek için birçok deneme yapılmasına rağmen, sadece iki durumda karışım ayrıştırılabılmıştır [76]. Hacimli sübstituentlerin sterik engellemesinin kullanılması ile C_{4h} izomerinin sentezlenebilmesiyle beraber, ürün karışımlarının kromatografi yöntemiyle ayrılmaları da mümkün olabilmektedir. Son yıllarda düşük sıcaklıklarda, 3-sübstitue ftalonitrillerle hacimli sübstituentler kullanılarak bazı 1,8,15,22-sübstitue saf izomerleri sentezlenebilmiştir.

Aynı sübstituentleri taşıyan diiminoizoidolin birimlerine sahip ftalosiyanimler (tetra-ya da oktasübstitue)'in aksine, iki tür ftalonitril kullanılarak elde edilen düşük simetrlili ftalonitrillerin sayısı çok azdır.

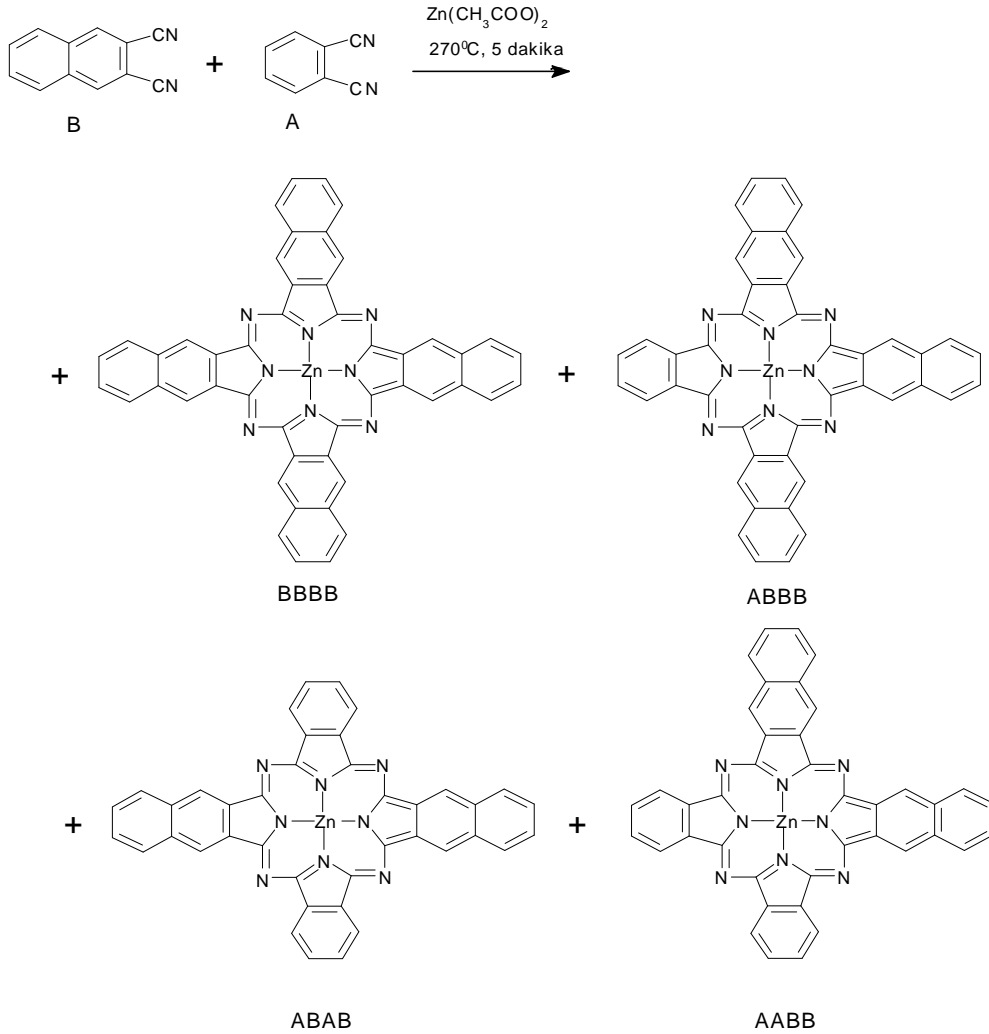


Şekil 39. Simetrik ftalosiyanimlerin dört yapısal izomeri

İki farklı izoindolin birimi içeren asimetrik ftalosiyanın sentezi için dört yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler:

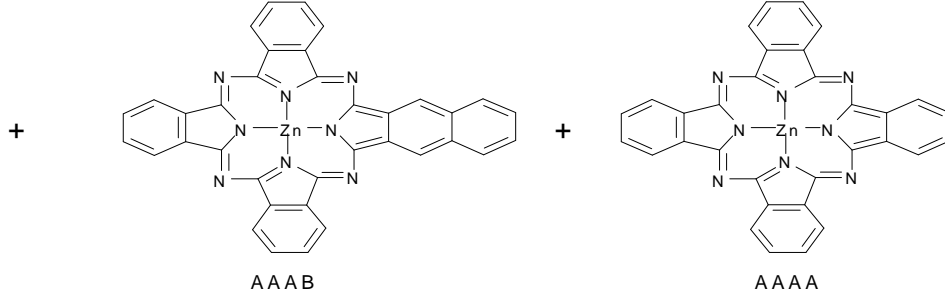
1. Polimer destek yöntemi [77],
2. Subftalosiyanın genişlemesi [78],
3. 1, 3, 3 - trikloroizoindolin ve izoindolindiimin reaksiyonu [65],
4. İstatistiksel kondenzasyonu takiben ürünlerin ayrılması [79].

İlk iki yöntemle yalnızca üç benzer ve bir farklı izoindolin biriminden oluşan tek bir ürün elde edilebilir. Üçüncü yöntemle, iki benzer izoindolin biriminden oluşan D_{2h} simetrisindeki doğrusal bir ürün sentezlemede kullanılır. Diğer bir asimetrik ftalosiyanın türü istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle sentezlenir. Bu tür bir kondenzasyonda iki ftalonitril kullanılarak, altı farklı ftalosiyanın sentezlenebilir.



Şekil 40. İki ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanın oluşumu

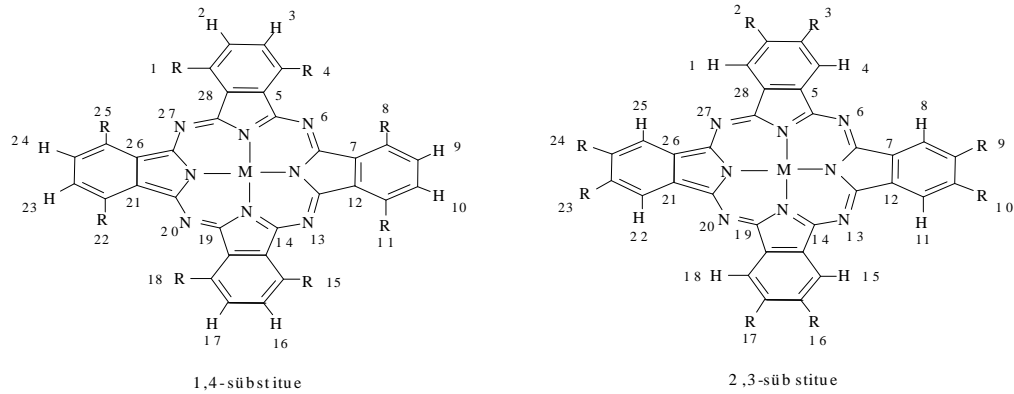
Şekil 40'ın devamı



1.12.7. Çözünür Ftalosiyaninler

Bir makrohalkanın çevresine uzun zincirli, büyük moleküllerin bağlanması ya da merkezi metal atomuna aksiyal ligandların eklenmesi, ftalosiyaninlerin organik çözücülerde daha iyi çözünmesini sağlayabilir [80]. 2,3,9,10,16,17,23,24- ya da 1,4,8,11,15,8,22,25- konumlarına sübstituentlerin bağlanması oktasübstitue ftalosiyaninleri oluşturur ve sırasıyla 2,3- ve 1,4- sübstitue ftalosiyaninler olarak isimlendirilirler.

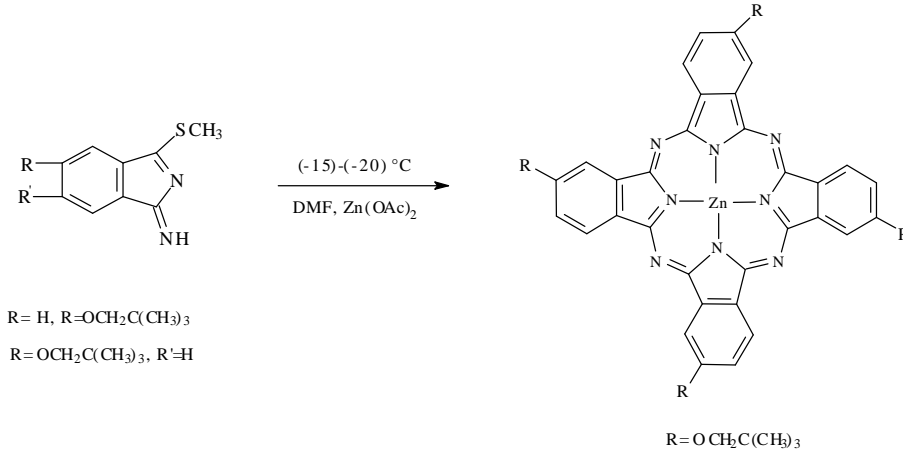
Tetrasübstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasübstitue yapılarına kıyasla genelde daha yüksektir. Tetrasübstitue ftalosiyaninlerin dört yapı izomerinin bir karışımı olarak elde edilmeleri [81], katı halde oktasübstitue ftalosiyaninlerle kıyaslandıklarında daha düşük düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olur. Bu düşük düzenlenme derecesi, makrohalkanın çevresinden kaynaklanan düzenlenmelerden dolayı, yapıyı daha yüksek bir dipol momente ulaştırır. Bu yapı izomerleri birbirlerinden ayrıştırılabildiği ispatlanmıştır [76].



Şekil 41. 1,4- ve 2,3-Sübstitue çözünür ftalosiyaninler

1.12.8. Düşük Sıcaklıkta Sentezlenen Ftalosiyanimler

1-İmino-3-metiltiyo-6-neopen- toksiiizoindolenin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopen- toksiiizoindolenin 25°C’de 2-(N,N-dimetilamino)etanol çözücü ortamında ısıtıldığında %5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanimin izomerlerinin bir karışımı olarak sentezlenmiştir. (-15)-(-20)°C’de çinko asetatla saf 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanimatoçinko %5-11 verimle sentezlenmiştir [82].



Şekil 42. 2, 9, 16, 23-Tetraneopentoksiftalosiyanimatoçinko bileşiği

1.12.9. Polimerik Ftalosiyanimler

Polimer ftalosiyanimlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili çalışmaların sayısı diğer ftalosiyanim türlerine göre daha az olmasına rağmen, özellikle son yıllarda polimerik ftalosiyanimlerle ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmektedir. Bu tip ftalosiyanimlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanim türlerine kıyasla oldukça büyüktür.

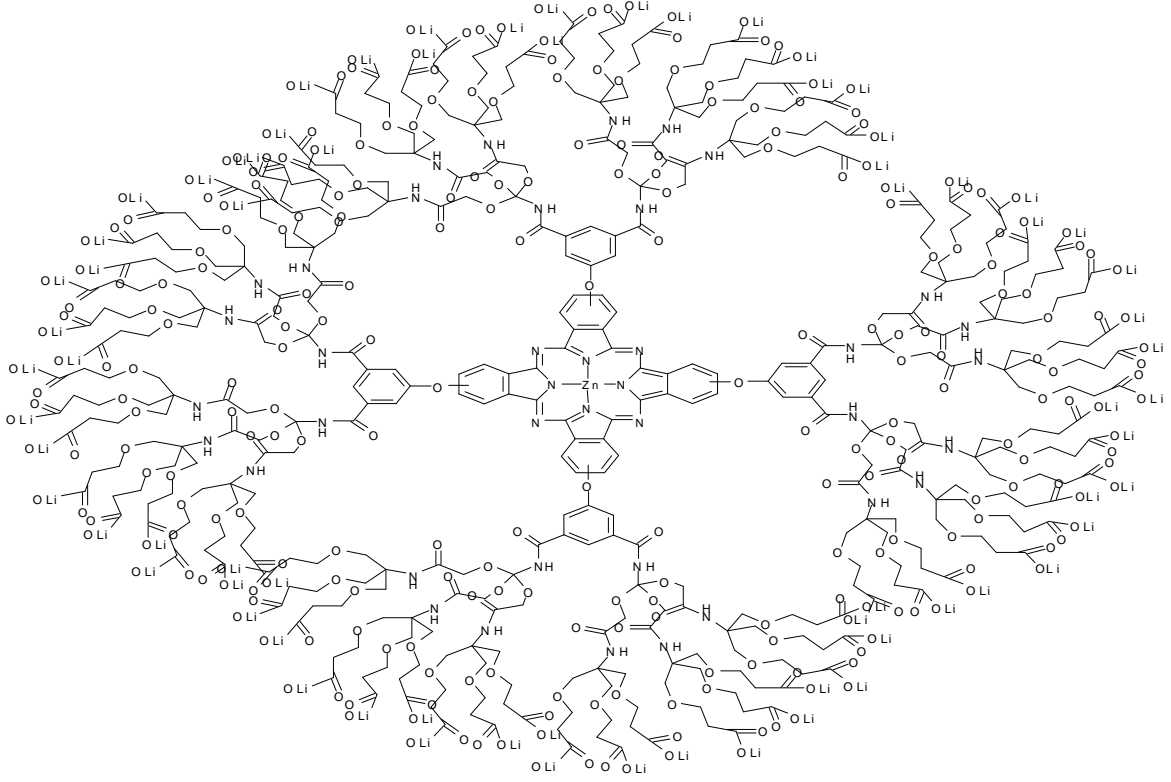
Farklı metotların kullanılması ile elde edilen polimer ftalosiyanimler, siyah, kahverengi veya mavi renkli bileşiklerdir. Siyah ve kahverengi renk, çoğunlukla safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Yapısal olarak tek tip olan polimerler, düşük molekül ağırlıklı analogları ile hemen hemen aynı renge sahiptirler. Co, Cu, Ni ve Al metali içeren polimerler H₂SO₄ ile muamale edilmeye kısa bir süre dayanırlarken Mg, Cd, Pb, Sn ve Fe içeren polimer ftalosiyanimler metalsiz polimer analoglarına dönüşmektedirler. Polimerler 500°C’ye kadar iyi termal kararlılık gösterirler. Polimer ftalosiyanimlerden yapılan ince

filmleri 10^{-2} ile 10^{-7} scm^{-1} aralığında iletkenlik gösterirler. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyanimler, bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu nedenle reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanim yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanimler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanim biriminin dianyonik formunu oluşturur [83].

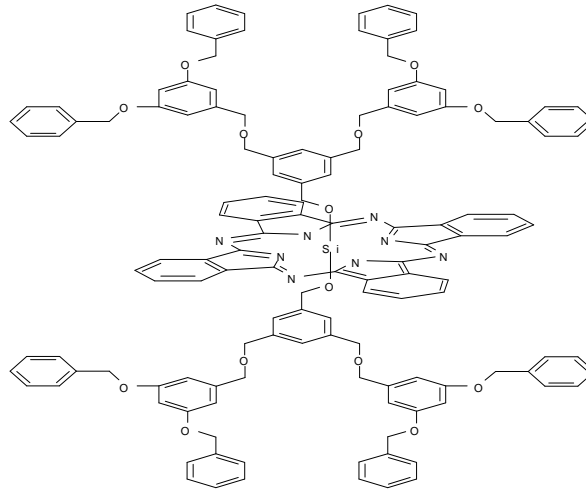
1.12.10. Dendritik Ftalosiyanimler

Sentezlenen ilk dendritik ftalosiyanim Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmiştir. İlk olarak [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyanim sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanim içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize uğratıldı. Bu reaksiyonun tekrar edilmesi ile ikinci jenerasyon dendrimer elde edilmiştir. İkinci jenerasyon dendrimerin hidroliz edilmesi ile, ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyanim olmuştur [84].



Şekil 43. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın

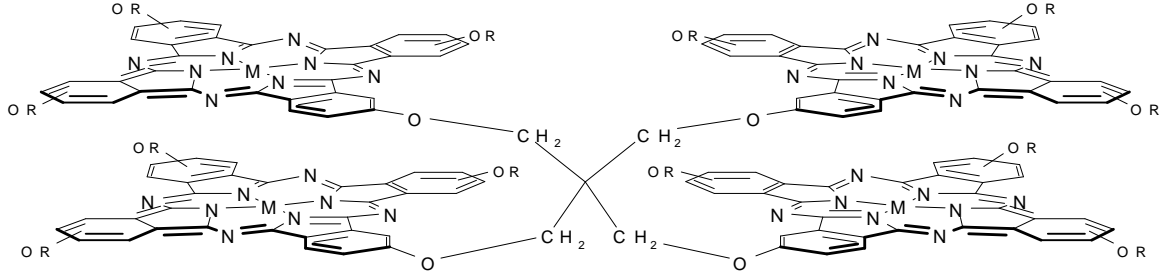
İkinci dendritik ftalosiyanın örneği silikon ftalosiyanıdır. Bu bileşik yukarıdaki dendritik ftalosiyaninden farklıdır. Burada dendritik substituentler direkt olarak ve aksiyal pozisyonlarda merkez atoma bağlanmışlardır [85].



Şekil 44. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın

1.12.11. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Metalliftalosiyaninler, genellikle bir fuel hücre katodunda oksijen indirgemedi kullanılmaktadırlar. Dimerik ve polimerik ftalosiyanin türevleri oksijen indirgemedi mono nükleer türevlerine göre daha etkilidirler. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanin türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili olarak kullanılabilceği düşünölmektedir. Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanin halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile polinükleer ftalosiyanin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 45). Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaertirol gurubunun ftalosiyanin merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da, her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyanin merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu düzenlenme sayesinde oksijen indirgenmesinde etkili olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)-Co(I) sistemi bu yapı içerisinde daha etkili olmaktadır [86].



Şekil 45. Çok çekirdekli ftalosiyanin

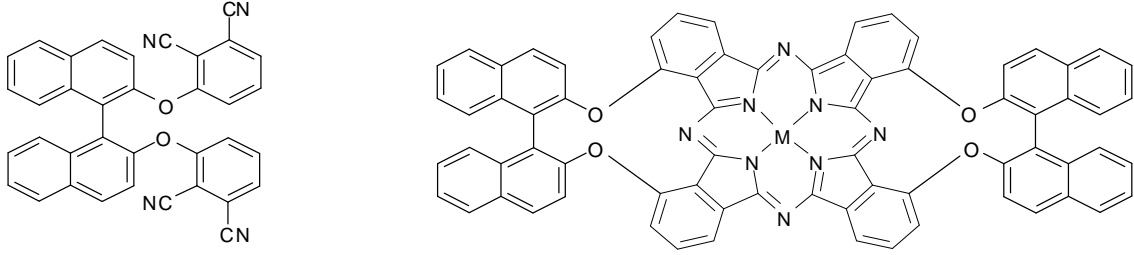
1.12.12. Kiral Ftalosiyaninler

Doğanın her yerinde optikçe aktiflik mevcuttur. Porphirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak incelenmesine rağmen ftalosiyaninlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyaninlerin genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmelerinin bir sonucu ftalosiyaninlerin moleküler yapılarını kontrol etmedeki güçlük olarak görölmektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda kiral ftalosiyaninler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyaninler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyaninlerin sirküler dikroizm oluşum

mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha kolaydır. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyanınlar üzerinde yoğunlaşmaktadır [87].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanın ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri bildirilmiştir. Bu bileşiklerin eldesinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan (Şekil 46) ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamaktadır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentezi şartlarında bu bileşik rasemik karışım ve istenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni tür kiral ftalosiyanınlar elde edilmektedir [88].

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



Şekil. 46. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın

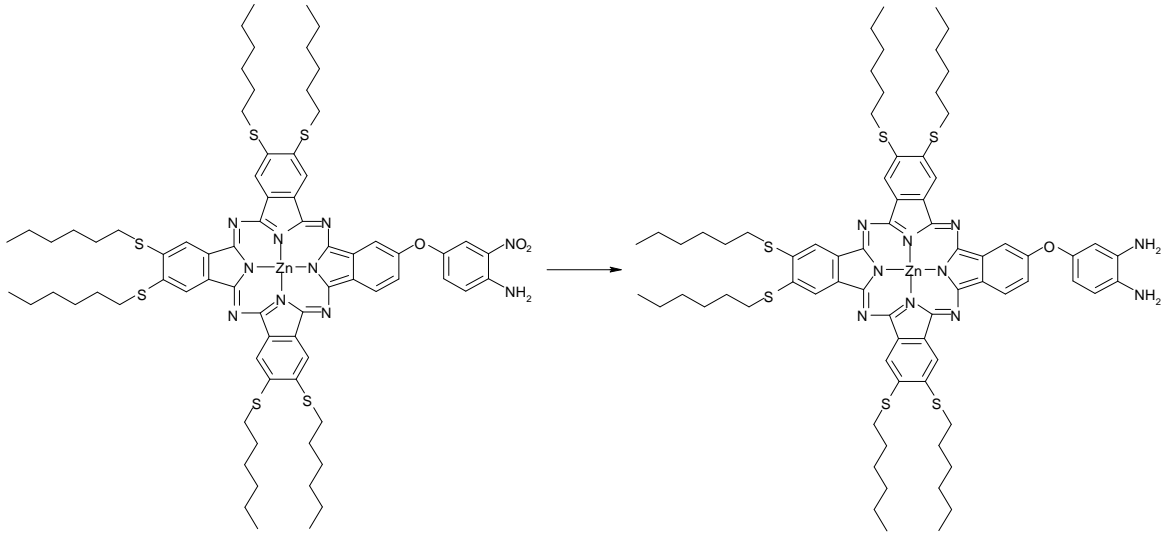
1.13. Ftalosiyanınların Reaksiyonları

Çok kararlı bileşikler olarak bilinen ftalosiyanınlar, kimyasal reaksiyonları sırasında makrosiklik yapılarını korurlar. Reaksiyonun gerçekleştiği şartlar makrosiklik yapının bozulmasına yol açacak kadar sert olursa, ürün verimi de beklenenden az olur. Genelde ftalosiyanınların reaksiyonları, diğer ftalosiyanınların sentezi gibi ifade edilebilir [89].

1.13.1. Sübstituentler ile Olan Reaksiyonlar

Yapılarındaki farklı fonksiyonel gruplu sübstituentlerden dolayı ftalosiyanimler, çeşitli reaksiyonlara maruz kalabilirler. Normalde yan gruplarla gerçekleştirilen reaksiyonlar, şayet arzulanan ürünler ftalik asit türevlerinden elde edilemiyorsa, ya da reaksiyonda ftalosiyanimi ferrosen ve C₆₀ gibi ikinci bir moleküle, bir polimer veya silikajel gibi anorganik bir substrata katmak için kullanıyorsa başarılılabilmektedir.

Bu reaksiyonlara örnek olarak Bekaroğlu ve çalışma arkadaşlarının 2-(4-amino-3-nitrofenoksi)-9, 10, 16, 17, 23, 24-hekza (hekziltiyo) ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin, hidrazin hidrat ve %10'luk Pd/C'nun 18 saat dioksan içinde kaynatılması ile ftalosiyanim bileşiğinin yan grubundaki NO₂'i NH₂ gurubuna indirgemişlerdir. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır [90].

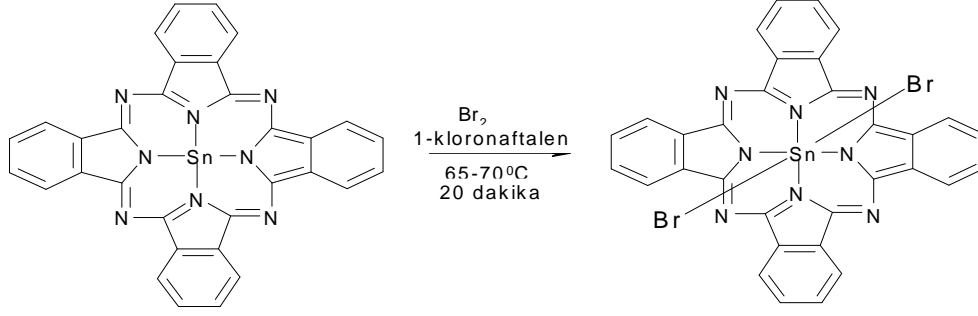


Şekil 47. Ftalosiyanimlerin sübstituentler ile olan reaksiyonu

1.13.2. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanimlerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi, hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Oksijen, tiyonil klorür, halojen ve siyanojen ile yükseltgenme sağlanabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel sübstitüentlere bağlı olarak yükseltgenme değişmektedir. Merkez iyonunun yükseltgenmesi sonucu Q

bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, SnPc(II) ve Br₂ karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70°C'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün SnPc(IV) elde edilir [91].



Şekil 48. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

1.13.3. Katalitik Reaksiyonlar

Sahip oldukları düzlemsel π -elektron sistemleri nedeniyle ftalosiyaninler, B₁₂ vitamini ve sitokrom P450'ye benzeyen bileşik sınıfındadırlar. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklerine olan ilgi artış göstermiştir. İlave aksiyal ligandları bağlama özelliği bulunan geçiş-metal (örnek olarak, demir, kobalt, rutenyum) ve metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri, oksijen taşıyıcıları olarak, epoksitlemelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenol ve triol bileşiklerinin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Düzlemsel yapılı kapsamlı elektron kabuğuna sahip platin ftalosiyaninlerde, katalitik özellik gösterirler [92,93,94].

1.13.4. Polimerik Reaksiyonlar

Ftalosiyanin ihtiva eden polimerleri sentezlemek için farklı alternatifler vardır. Bunlar içerisinde en kolay yöntem, bir yan grubun vasıtasıyla polistiren türündeki bir zincire ftalosiyanin bağlanmasıdır [95]. Sadece demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile bazı diğer geçiş metalleri sayesinde polimer oluşturulabilir [96]. Farklı bir metot ise

ftalosiyaninlerin düzlemsel makrohalka yoluyla polimerize edilmesidir. Üçüncü bir yöntem olarak, taç eter ya da makrohalka arasında köprü vasıtası olarak dioksi-para- fenilen gibi grupların kullanılmasıdır [97].

1.14. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitue olmamış ftalosiyaninlerin ticari açıdan önemli sayılan α ve β -kristal yapıları bulunmaktadır. Kristal yapısı, sentez özelliğine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu iki yapı arasında, çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkları mevcuttur. β -kristal şekli α -yapısına göre termodinamik yönden daha kararlı kabul edilmektedir. β -yapısında metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir ve sentez süresince organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Yapısı ise, sentez süresince polar çözücüler kullanıldığında ve ftalosiyanin molekülleri daha sıkı düzende istiflendiğinde meydana gelir. Derişik sülfürik asit içinde çözünen ftalosiyanin bileşiğinin hızlıca seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Aynı zamanda α -yapısı, 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında aromatik yapılı organik çözücülerle muamelesi sonucu β -yapısı elde edilir. α -Kristal yapısının öğütülmesi sonucu X-kristal şekli elde edilir. X-ışını kırınımı yöntemiyle bu yapılar birbirinden ayrılabilir.

1.15. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Metodları

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler, soğuk ve derişik H_2SO_4 içinde çözünmelerinin ardından buzlu suda tekrar çöktürülerek, ya da süblimasyon yöntemiyle saflaştırılabilirler. Ftalosiyanin bileşikleri 550°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara ve asitlere karşı kararlılık gösterdiklerinden, bu klasik yöntemler saflaştırma için uygun olmaktadır [98]. Süstitue ftalosiyaninler için, süstitue gruplar arasındaki muhtemel dipol etkileşmelerden dolayı süblimasyon yöntemi uygunluk göstermez [99].

Diğer yandan bazı ftalosiyaninler (örneğin tetra-t-butilftalosiyanin ve 2,3-naftaftalosiyanin) derişik H_2SO_4 içinde bozunurken, bazı ftalosiyaninlerin benzen halkaları sülfolanmakta veya çözünmektedirler. Bundan dolayı süstitue ftalosiyaninlerin derişik H_2SO_4 içinde çözünüp tekrardan çöktürülmesi işlemleri arzulanan sonuçları vermemektedirler [100].

Çözünme problemine sahip ftalosiyanınların kristallendirme ve kromatografi yöntemleriyle saflaştırılma olanakları yoktur. Çözünebilen ftalosiyaninlere ise kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemleriyle saflaştırma işlemleri uygulamak mümkündür.

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların eklenmesiyle ftalosiyanın bileşiklerine aşağıda belirtildiği gibi çeşitli saflaştırma metotları uygulanabilmektedir. Bu metotlar;

- Derişik sülfürik asitte çözüp, buzlu suda çöktürerek,
- Amino gruplu ftalosiyanınlar için derişik HCl'de çözüp seyreltik bazla çöktürerek,
- Alümina kolondan geçirip çözücü uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirerek,
- Silikajel doldurulan kolondan normal, flaş ya da vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla,
- Jel geçirgenlik yöntemi ile,
- Çözünmeyen ftalosiyanınları çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıklarının uzaklaştırılması yöntemiyle,
- Çözünür ftalosiyanın bileşiklerini çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon işlemini uygulayıp çözücünün buharlaştırılması ya da ekstrakte edilmiş ftalosiyanının yeniden kristallendirilmesiyle,
- Süblimasyon işlemiyle,
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi diğer tekniklerle saflaştırılabilirler.

Amino sübstitue ftalosiyanınlar, HCl asit içerisinde çözüldükten sonra seyreltik bazla tekrar çöktürülmesi süresince, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünür hale gelebilir hem de ftalosiyanınlar tekrardan çökebilir. Çözünür ftalosiyanın bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilir. Ftalosiyanınların kuvvetli agregasyon özelliklerinden dolayı kolon kromatografisi ile ayrılan band saf sübstitue ftalosiyanın yanında sübstitue olmayan diğer ftalosiyanınları de ihtiva edebilir. Sonuçta kolon kromatografisinden ya da TLC'den elde edilen tek bir leke saflık yönünden yeterli kabul edilmemektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle saflık derecesi belirlenmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemle ayrılan moleküller, jel geçirgenlik kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile beraber ayrılabilirler. Bu sebeple oluşan çok az safsızlıkları da uzaklaştırmak için silika ya da alümina kolondan tekrardan saflaştırılmaları gerekir [86].

Çözünmeyen sübstitue ftalosiyeninler, değişik çözücülerle muamele edilerek saflaştırılabilir. Ancak bu yöntemle çözünmeyen diğer safsızlıklar madde ile birlikte bulunur. Çözünür sübstitue ftalosiyeninlerde uygun çözücülerle muamele edilerek veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Bu işlem sürecinde safsızlıkların da ftalosiyenin bileşiği ile beraber çözünme ihtimali bulunmaktadır. Preparatif TLC yöntemiyle saflaştırmada maddenin geri kazanımının zorluğu yanında, çok az miktarlarla uygulama yapma ve verimin düşüklüğü dezavantaj olarak kabul edilmektedir.

1.16. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

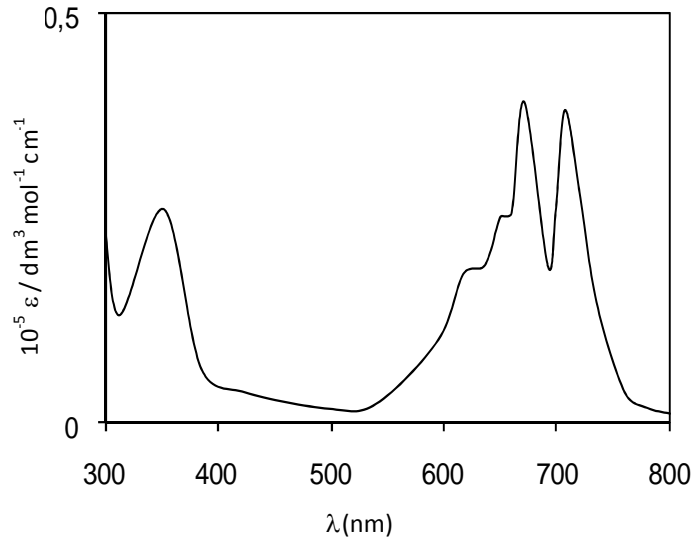
Ftalosiyeninler, görünen ışığı absorplarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopi açısından çok ilginç özellikler gösterirler. Ayrıca, bu bileşiklerin optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ile kristal özellikleri de ilginç olduğu kadar önemlidir.

1.16.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis elektronik spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Bu işlem basitçe ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşiğinin metallsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı veya Soret bandı adını alır. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. Ftalosiyeninler için UV-vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifikdir ve molar soğurma katsayısı genellikle $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir soğurma 340 nm civarındadır ve bu bant B (Soret) bandı olarak adlandırılır [101]. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumu 10^{-5} M 'lık çözeltileriyle alınır. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bantlar da gözlenebilir. Periferal substituent olarak 1,4- pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubunun bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede

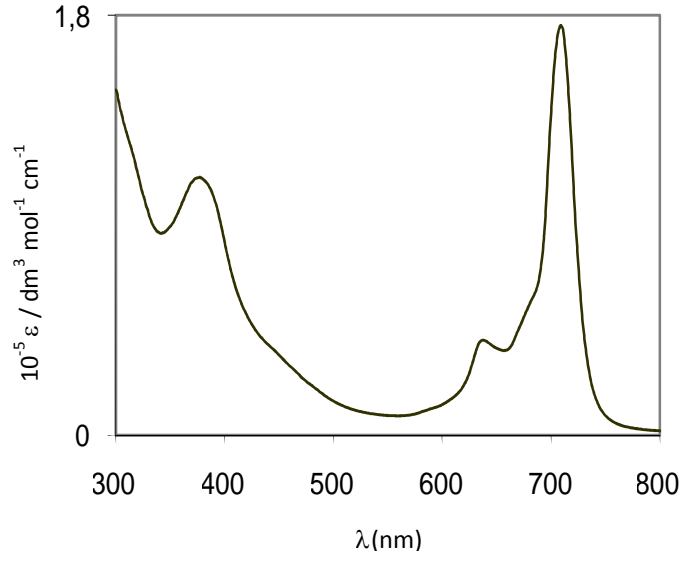
kaymalara neden olur [102]. Çeşitli bilimsel makale ve kitaplarda, ftalosiyanimlere ait kristal, ince film, çözelti ve buhar fazı deneylerinden elde edilmiş UV-vis spektrumlarına yer verilmiştir. Şimdi bu kaynaklardan elde edilen bilgiler ışığında, ftalosiyanimler ve metal kompleksleri için geçerli olan UV-vis spektrumlarını genel hatlarıyla açıklayalım.

Metalsiz ftalosiyanimler için, azalan D_{2h} molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu nedenle, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Tüm temel belirgin geçişler x veya y yönlerinde polarize olmaktadır. Şekil 49’da bu tür geçişlerin görüldüğü metalsiz ftalosiyanim türevleri için örnek UV-vis spektrumuna yer verilmiştir.



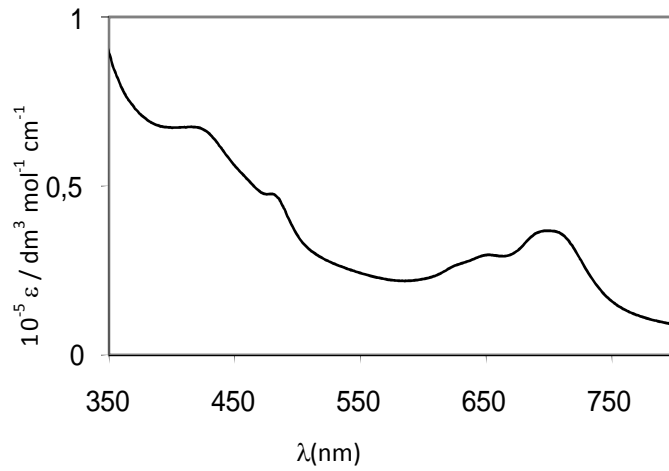
Şekil 49. Metalsiz ftalosiyanim için beklenen UV-vis spektrumu

D_{4h} simetrisindeki metalliftalosiyanim kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca π - π^* geçişlerinden meydana gelen bandlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir band ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki metal ftalosiyanimin spektrumunda yoğun Q bandı, E_u ($a_{1u}^1 e_g^1$) simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile A_{1g} (a_{1u}^2) temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir. π - π^* geçişine imkân sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır [102]. Bu tür ftalosiyanim komplekslerine ait örnek bir UV-vis spektrumu Şekil 50’de gösterilmektedir.



Şekil 50. D_{4h} simetrisindeki metalfthalosiyanın kompleksleri için beklenen genel UV-vis spektrumu

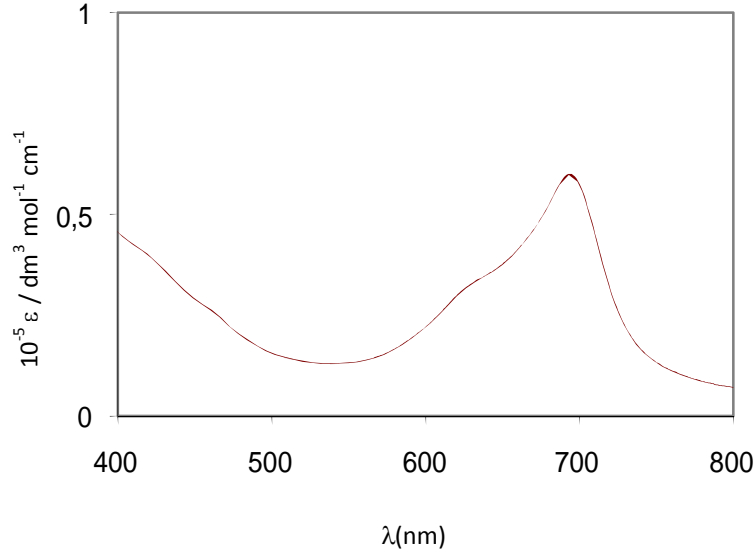
Genellikle yük transfer bandları olarak adlandırılan ve ftalosiyanın halkasının $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözleendiği bölgede gözlenen metal-ligand veya ligand-metal yük geçişlerine ait ilave bandları içeren UV-vis spektrumları da gözlenmiştir. Yük geçişlerinden meydana gelen bu bandlar daha çok 450-600 nm bölgesinde ortaya çıkmaktadır [101]. Yük geçişlerinin gözleendiği bir ftalosiyanın kompleksinin UV-vis spektrumu Şekil 51’de gösterilmektedir.



Şekil 51. İlave bandların gözleendiği UV-vis spektrumu

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

Ftalosiyanin türlerinin çözelti içerisinde dimerik türler oluşturduğu, alınan UV-vis spektrumunda 620 nm civarında gözlenen güçlü bir absorpsiyon ile karakterize edilmektedir. Bu iki π sistemi arasında meydana gelen etkileşim sonucu Q bandının maviye kayması ile ortaya çıkmaktadır. Çözeltideki dimerik türlerinin varlığını gösteren bir UV-vis spektrumu Şekil 52’de gösterilmektedir.



Şekil 52. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu

1.16.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumlarının, makrosiklik π -sistemi nedeniyle büyük diyamanyetik halka akım kaymaları gösterdiği bilinmektedir [103]. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlanmış ligandların protonları, yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterirler. Yüksek alana kayma, makrosiklikteki protonların ilgili durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik ¹H-NMR kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Son zamanlarda, düzlemsel ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumlarının, agregasyon olayı nedeniyle farklı

konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma gösterdiği belirlenmiştir [69]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligandlarla ya da 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenirse, bu etki azaltılabilir.

1.16.3. IR Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları, gözlenen titreşim bantlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının büyüklüğünden dolayı yorumlanmalarını zorlaştırır. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların IR spektrumları çok benzer olmasına karşın, metalsiz ftalosiyanınlarda 3280 cm^{-1} 'de zayıf bir (-NH) titreşim bandının gözlenmesi önemli bir fark olarak gösterilebilir. Farklı metalli ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumlarında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyanın bileşiklerinin α - ve β - yapıları arasında gözlenen farktan çok değildir.

1.17. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

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

Ftalosiyanınların agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bunlar: çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyanın metalsiz ya da metalliftalosiyanın oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyanınlar için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarıdır.

Ftalosiyanınlarla hazırlanan çözeltilerin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanınlar D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanınların monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_y ve Q_x olarak isimlendirilir ve 670

ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bandların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bandların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bandların pik yüksekliği azalmaktadır [104]. Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında absorpsiyon şiddetlerinde azalma ve bandların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır.

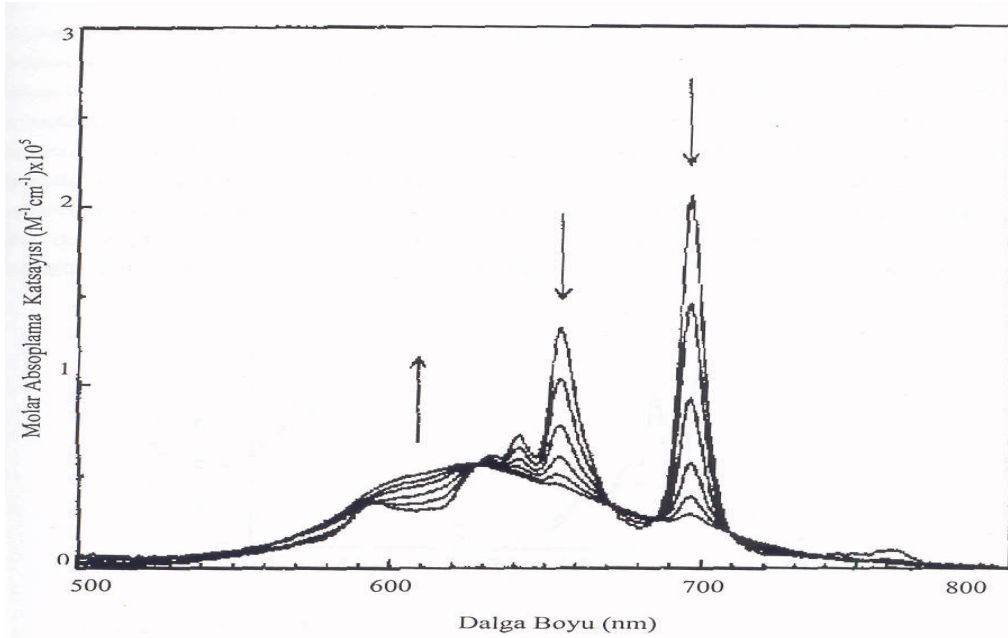
Metalliftalosiyanınlar genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalliftalosiyanınların elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalliftalosiyanınların daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [105].

Ftalosiyanınların agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [105,106]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vıs spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki band gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyanınların UV-vıs spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vıs spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınların 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı (broad) artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, -180°C 'ye soğuttuklarında bu bandları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [104].

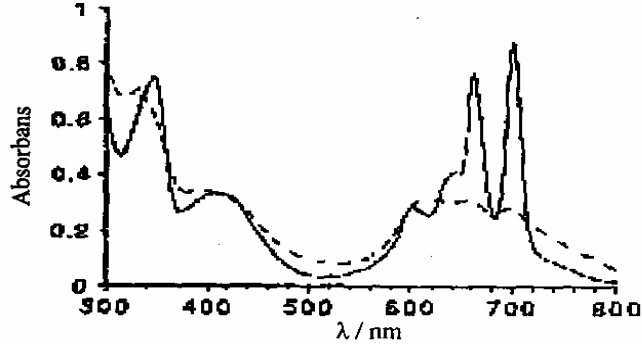
Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin; taç eter halkası gibi) ihtiva eden bazı ftalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanınların agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturularak agregasyona sebebiyet verir [70, 106, 67].

Yapılan deneysel çalışmalar konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanın'in (PcH_2) dodekan çözeltilisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu incelenmiştir (Şekil 53). Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyanın çözeltilisinin konsantrasyonu arttırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [107]. Bunun nedeni konsantrasyon artışı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır.



Şekil 53. H_2Pc 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir

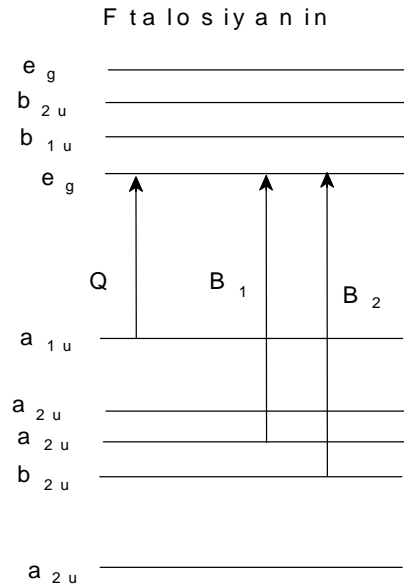
Bu konuyla ilgili diğer bir çalışma Nolte ve arkadaşlarınca yapılmıştır (Şekil 54). Yaklaşık 25°C 'de sentezledikleri maddenin Uv-Vıs spektrumunda 614 nm yayvan bir band gözlemişlerdir. Bu da maddenin dimer halinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra sıcaklığı 50°C 'ye çıkartarak tekrar Uv-Vıs spektrumu almışlar ve 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlemişlerdir. Bu da sıcaklık artışı zaman agregasyonun azaldığını ve monomer forma dönüştüğünü göstermektedir [108].



Şekil 54. H_2Pc 'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 $^{\circ}C$ 'de elektronik spektrumu

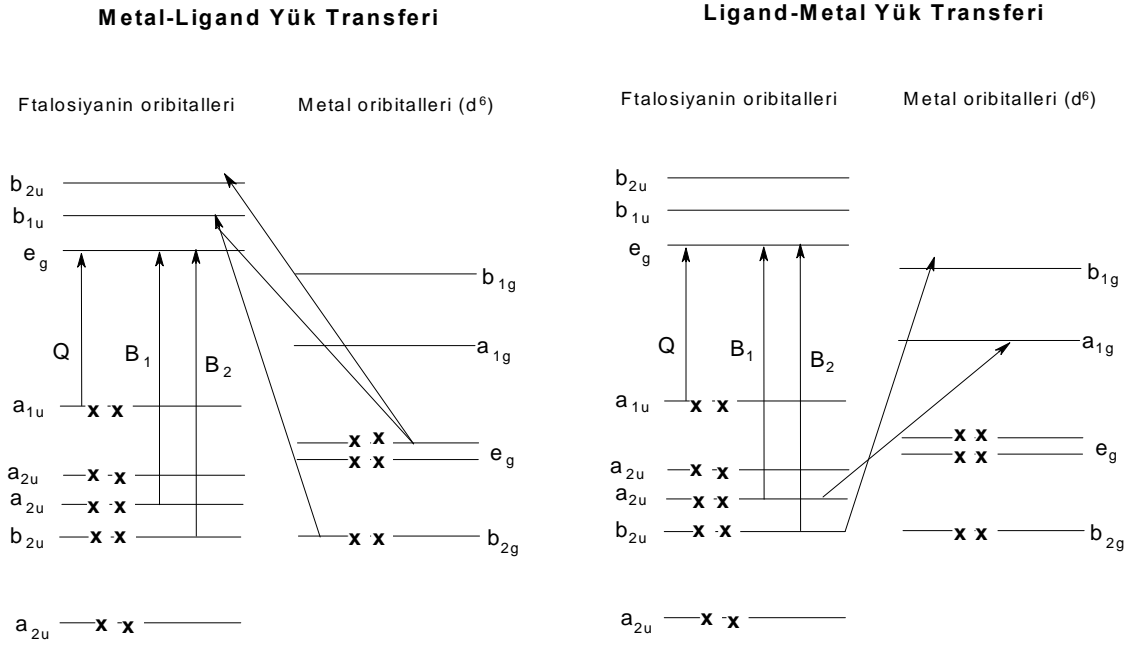
1.18. Ftalosiyaninlerde Elektronik Yapı

Ftalosiyanin bileşiklerinin moleküler orbitalleri için detaylı teorik hesaplamalar yapılmıştır [109]. Bu hesaplamalara göre, ftalosiyanin halkasının dejenere olmuş en yüksek enerjili dolu iki molekül orbitali a_{2u} ve a_{1u} , en düşük enerjili boş orbitali e_g olarak ifade edilmiştir (Şekil 55). Çözelti içerisindeki metal ftalosiyaninin spektrumunda yoğun Q bandı, $E_u (a_{1u}^1 e_g^1)$ simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile $A_{1g} (a_{1u}^2)$ temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir. $\pi-\pi^*$ geçişine imkân sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır.



Şekil 55. Ftalosiyanin halkasının moleküler orbital gösterimi

Metalli ftalosiyenin türevlerinde, d^0 ve d^{10} elektronik konfigürasyonu sahip metaller dışındaki tüm metal iyonları ile ftalosiyenin halkası arasında, metalden liganda veya ligandan metale bir yük transfer geçişi 200 ile 1000 nm arasında görülebilir [110]. Yük transfer bandlarının yönü ve enerjisi, metal atomunun hem oksidasyon basamağına hem de spinine bağlıdır. Metal ftalosiyenin türevlerinde görülebilecek muhtemel yük transfer geçişleri Şekil 56'da verilmektedir.

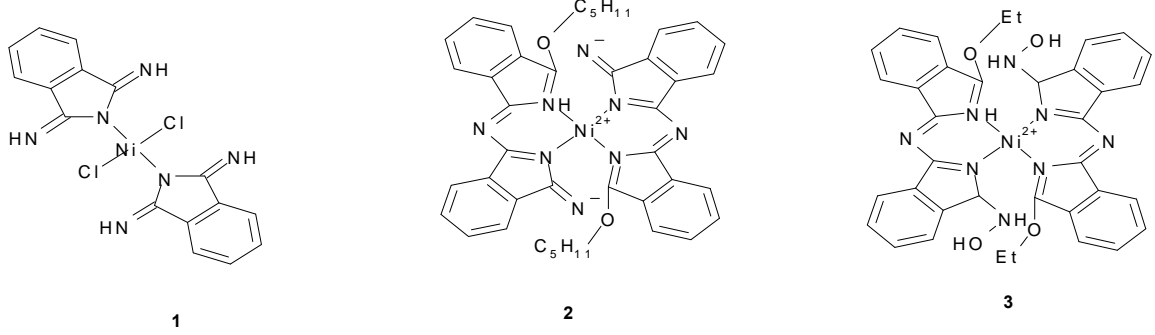


Şekil 56. Merkez metal iyonu ile ftalosiyenin halkası arasındaki muhtemel yük transfer geçişleri

1.19. Ftalosiyenin Oluşum Mekanizmaları

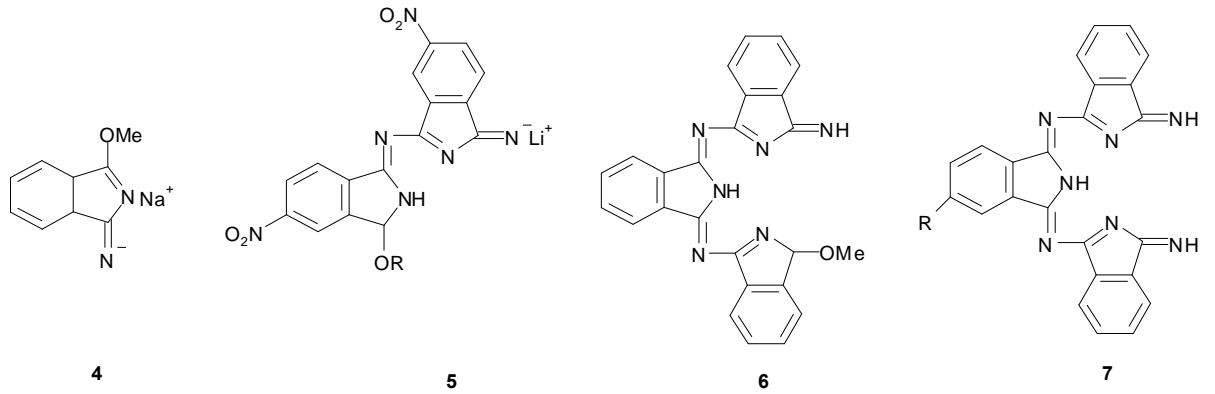
Başlangıç maddelerinin ve uygulanan reaksiyon şartlarının karmaşıklığı ve yüksek sıcaklık nedeniyle ftalosiyenin reaksiyon mekanizmalarını detaylı olarak aydınlatmak çok zordur. Üre ile ftalik anhidridin ftalonitril benzeri ftalik aside dönüşümü üzerinden yürüyen ftalosiyenin oluşumu mekanizması için yapılan bir öneri doğrulanmasına rağmen, tamamen anlayışamamıştır [111]. Ftalosiyenler çok farklı yöntemlerle elde edilebilir. Bu sentetik yöntemlerin bazıları bilinen ara ürünler üzerinden yürütülmesine rağmen; bütün yöntemlerin aynı mekanizma ile ilerlemesi gerekmez. Örneğin, izoindolindiimin ile nikel (II) klorürün n-pentanol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen 1 ve 2 ara ürünleri veya

elektrokimyasal metotlarla varlığı belirlenen 3 ara ürünü tüm sentezler için geçerli olmayabilir.



Şekil 57. Metalli ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Özellikle metallsiz ftalosiyanın oluşumunda, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metallsiz ftalosiyanın sentezi reaksiyonlarında herhangi bir template merkezi olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır [112]. Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden bazıları izole edilebilmiştir.



Şekil 58. Metallsiz ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Metallsiz ftalosiyanın ve metalli ftalosiyanın oluşum mekanizmaları arasındaki fark, ancak bunların sentezi sırasında uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında ftalosiyanın oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır [113]. Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir [53]. Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan

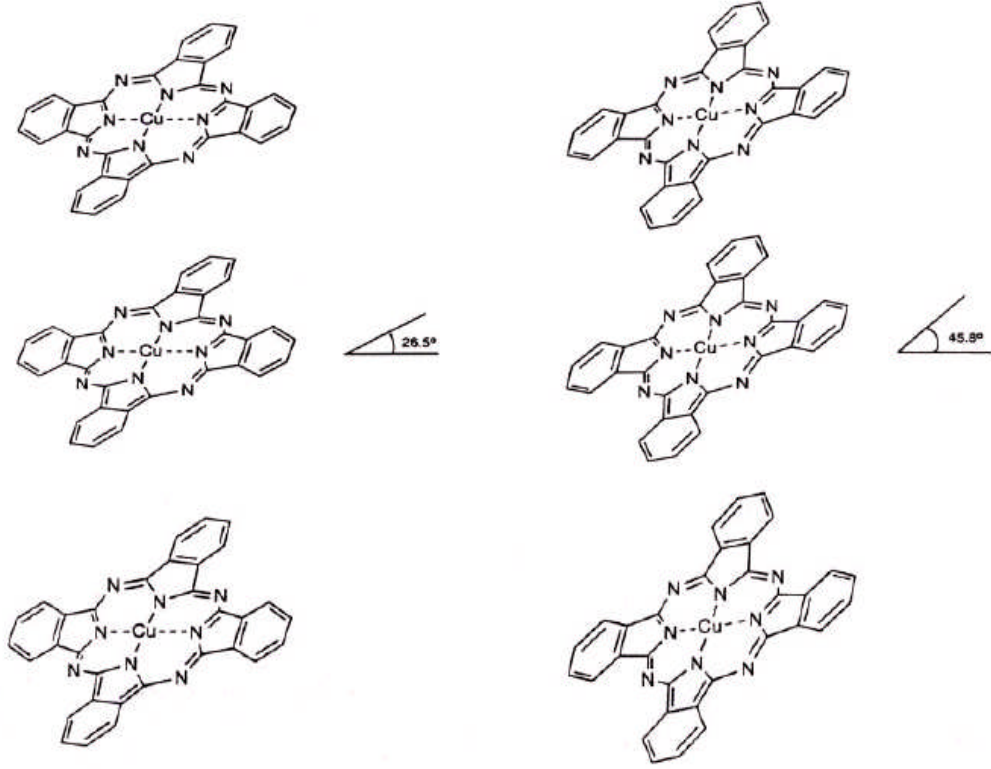
ilk dimer ara ürünü için koordinasyon merkezi olarak hareket ederek ftalonitril moleküllerine saldırır ve reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar. Template etki, ayrıca son zamanlarda, çok büyük substituentler içeren asimetrik ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyanın senteziyle oluşan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

1.20. Ftalosiyanın Kristal Yapıları

Çoklu düzen, bir kimyasal bileşiğin birden daha fazla kristal düzeninde bulunması olarak tanımlanmaktadır. Organik molekül kristallerinde, molekülü etkileşimler oldukça zayıftır. Bu nedenle, aynı enerji düzeyinde birden fazla molekül düzenlenmesi mümkün olmaktadır. Metalsiz ftalosiyanın yapısının belirlendiği andan beri, bu organik moleküle ait on farklı kristal düzenlenmesi ortaya çıkarılmıştır. Bunlar α , β , γ , π , ϵ , η , τ , η , ι ve χ formlarıdır. Metalsiz ftalosiyanın polimorfik yapıları vakumla biriktirme, direkt sentez, öğütülme ve organik solvent muamelesi farklı yöntemler ile hazırlanabilmektedir. Metalsiz ftalosiyanın molekülünün çeşitli organik çözücüler ile muamelesi sonucu polimorfik formların birbirine dönüşümünün mümkün olduğu gözlenmiştir [114]. Metalsiz ftalosiyanın direkt sentezi ile termodinamik yönden en kararlı β -formları elde edilmektedir.

Metalsiz ftalosiyanın α -formu, β -formu içerisinde dimorfik değişimle elde edilir. Bu form değişikliği ısı veya çözücü etkisiyle kolayca gerçekleştirilebilir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin sülfürik asit, izopropanol veya 2-dimetiletanolamin içerisinde yeniden çöktürülmesi ile α -formunun elde edildiği görülmüştür [115].

Farklı geçiş metalli ftalosiyanın tekli kristalleri ile ilgili X-ışını kırınım çalışmaları, β -formunun kolonlardaki moleküler istiflenme ile molekül düzlemleri, kolon eksenleri boyunca eğilmiş olduğunu göstermektedir. Eğilmenin yönü, pek çok aromatik halkanın bulunduğu çapraz bir düzenleme için kolondan kolona değişmektedir. Ftalosiyanın halkası düzleminin normali ile kolon eksenine yaklaşık 45.8° lik bir açı oluşturur. α -Formu için bu açı 26.5° olarak hesaplanmıştır. PcCu'nun α - ve β -formu Şekil 59'da gösterilmiştir.



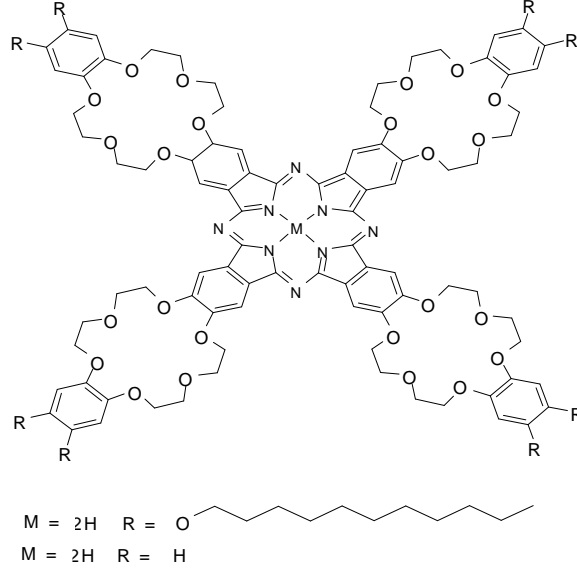
Şekil 59. Bakır(II) ftalosiyenin bileşiğinin α -formu ve β -formu

1.21. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

Moleküler ftalosiyanın malzemelerin dizilimi, çeşitli uygulama alanları için aydınlatılmalıdır. Bu amaçla ftalosiyanın moleküllerine taç eter eklenmesi, alkali metal iyonlarının katılması veya polimerleştirme işlemleri uygulanır. Diğer bir yaklaşım Simon ve arkadaşlarınca 1982 yılında ortaya atılmıştır [116]. Bu çalışmada ftalosiyanın molekülüne, sıvı kristal dizilimine imkân sağlayan sekiz tane alkoksümetil zinciri periferik olarak bağlanmıştır. O günden beri alkil, alkilkarboniloksi ve alkoksi zincirleri ihtiva eden çeşitli sıvı kristal ftalosiyanın türevleri sentezlenmektedir (Şekil 60).

148°C'den bozunma sıcaklığı olan 320°C kadar mezofaz gösteren, çok geniş sıcaklık aralığında bir sıvı kristal taç eter ftalosiyanın hazırlanabilir. [117,118]. Hazırlanan bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın molekülleri birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyonundadır. Mezofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmişlerdir. Ayrıca ilginç bir özellik olarak bu ftalosiyanın bileşiği kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek

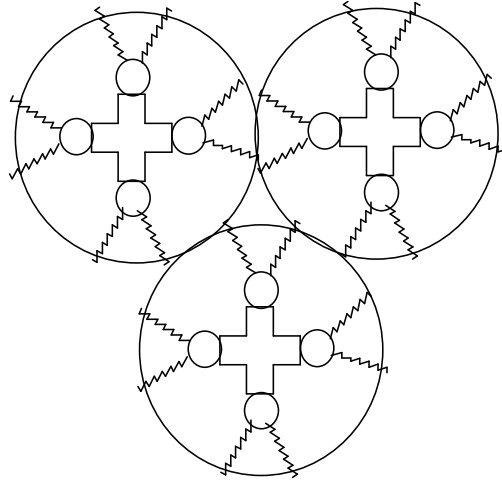
kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluşturarak kendiliğinden düzenlenmektedir.



Şekil 60. Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyenin örnekleri

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde kloroformlu ortamda bu agregatların birbirine karışmış çok uzun lifler olduğu tespit edilmiştir. Oluşan fiber ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durum, büyük ftalosiyenin diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel bir dengeyin sonucudur.

Oluşum ısısı -125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sadece π - π istiflenmesine dayanan etkileşimler için bu değer oldukça büyüktür. Aynı bileşiğin hidrokarbon zincirleri içermeyen türevi, organik çözücülerde çözünmemektedir. Hidrokarbon zinciri içeren bileşikte solfobik etkileşimlerin kuvvetli agregasyona katkı sağladığını desteklemektedir [119]. Ftalosiyenin molekülüne periferal olarak ekstra aromatik grupların eklenmesi agregasyonu arttırmaktadır. Bu etki, benziloksietoksi grupları ihtiva eden ftalosiyenleri kullanarak O'Brien ve arkadaşları da gösterilmiştir. Bu bileşik ekstra π - π etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar [120].

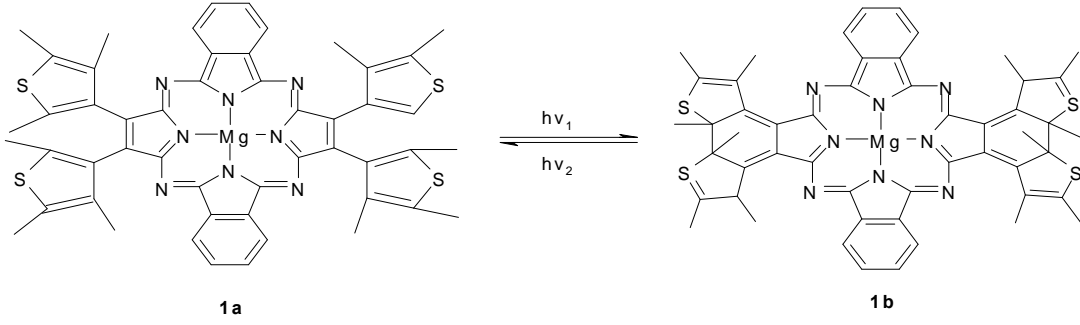


Şekil 61. Alkoksizincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi

1.22. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları

İlk zamanlarda sadece boyar madde olarak bilinen ftalosiyanınler, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Hızlı veri transferi ve yüksek kapasiteli bilgi depolama gibi ileri teknoloji uygulamalarında fotokromik maddeler oldukça önemlidir. Fotokromik maddeler uyarıldıklarında oluşan her izomer kendine özgü ve eşsiz spektroskopik özellikler göstermektedir. Gösterdikleri bu özelliklerden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde, veri okuma, yazma ve silmede kullanılmaya başlanmıştır. Fakat bu maddelerin izomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları zaman zaman girişim yapabilmektedir. Bu durum ileri teknoloji uygulamalarında istenmeyen bir durumdur. Fotokromik maddelerin ışın spektrumunun ultraviyole ve görünür bölgesinde absorpsiyon yapabilen ftalosiyanın molekülleri ile birleştirilmesi sonucu, izomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları arası etkileşim yapmayacak kadar açılabilir. Bu tür uygulamaya yönelik yapılan bir çalışmada, fotokromik bir bileşik olan bistienilenen bileşiği bir ftalosiyanın ile birleştirilerek, yeni bir ftalosiyanın ve hibrid türleri elde edilmiştir (Şekil 62).



Şekil 62. Işığa duyarlı bistienileten magnezyum ftalosiyanın bileşiği

Elde edilen bistienileten magnezyum ftalosiyanın bileşiği ışık ile uyarıldığında fotosiklizasyon reaksiyonu göstermektedir. Bileşik dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarılmadan önce 1a formunda 609 ve 702 nm’de yarılmış Q bandına sahip iken, dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarıldığında halka kapanması meydana gelmekte ve bileşik 1b formuna dönüşmektedir. Bu bileşiğin UV-vis spektrumunda, 730 nm’de şiddetli başka bir absorpsiyon bandı daha gözlenirken 609 nm’deki absorpsiyon bandının şiddetinin yaklaşık 3 kat azaldığı tespit edilmiştir. 1b formu tekrar dalga boyu 730 nm olan ışık ile uyarıldığı zaman halka açılması meydana gelerek bileşik 1a formuna tekrar dönüşmüştür. Daha sonra bu bileşiğin ince filmi hazırlanarak aynı özellikleri gösterip göstermediği test edilmiş ve film formunda sadece UV-vis bandlarında ufak kaymalar dışında bileşiğin aynı özellikleri taşıdığı gözlenmiştir. Film halinde alınan UV-vis spektrumunda 609 nm’deki band 619 nm’ye 730 nm’deki band 759 nm’ye kaymıştır. Bileşiğin bu şekilde sırası ile 365 ve 730 nm’lik dalga boyundaki ışık ile 30’ar kez uyarılmış ve her seferinde bileşiklerin UV-vis spektrumları tekrar incelendiğinde aynı özelliği gösterdiği ve hiçbir girişimin olmadığı tespit edilmiştir. 365 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma silme, 780 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma yazma ve 609 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma okunma komutu olarak kullanılmaktadır [121].

Bir maddedeki renk değişiminin görsel sinyaller vermesi bir gözlemci için oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Özellikle görüntü teknolojisinde renk değişimlerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Lutesyum bis(ftalosiyanın) ince filminin elektrokromik özellik göstermesinin keşfinden beri, metal ftalosiyanınlar elektrokromik özellikleri incelenmeye başlamıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin uygulanan potansiyellere bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesi, bu bileşiğin birçok protatip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Yapılan denemeler

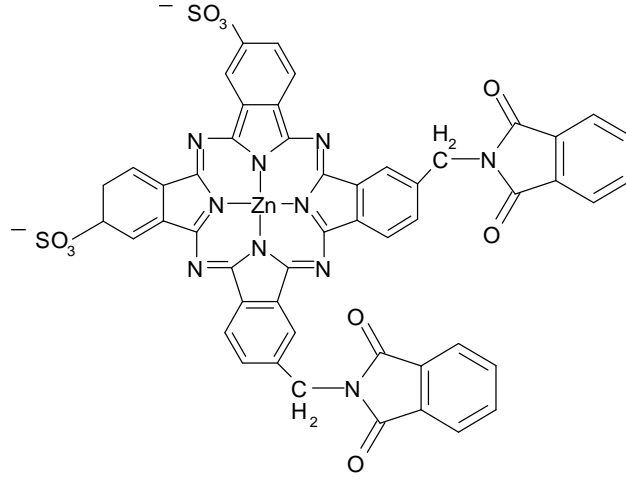
sonunda lutesyum bis(ftalosiyenin) bileşiminin elektrokromik özelliğinin dönüşümlü olduğu, hızlı cevap zamanı ve 5×10^6 döngüden sonra çok az bir bozulma gösterdiği belirlenmiştir. Elektrokromik etki gösteren ftalosiyeninlerin ticari olarak bulunduğu uygulama alanları araba aynaları, ışık yansımalarını engelleme, pil ömrü göstergeleri, elektrokromik güneş gözlükleri, kamuflaj malzeme üretimi olarak sıralanabilir [122].

Ftalosiyenin bileşiklerinin mikroelektronik cihazlarda kullanılabilmesi için genellikle bu bileşiklerin ince filmlerinin üretilmesi gerekmektedir. Birçok film üretme tekniğinin arasında, teknolojik uygulamalarda oldukça sık kullanılan bir teknik Langmuir-Blodgett film yapımı tekniğidir. Bu teknikte, ampifilik ftalosiyenin uçucu bir solventin içerisinde çözülerek su yüzeyine serpilir ve uçucu çözücünün evapore olması beklenir. Daha sonra oluşan ince film tabakası yüzen bariyerler ile tek tabaka oluşturacak şekilde sıkıştırılır. Oluşan tek tabakalı katman bir substrat yüzeyine, daldırma, kaldırma veya döndürme teknikleri kullanılarak tutturulur. Çok tabakalı katmanlar bu işlemlerin tekrarlanması ile elde edilmektedir [123].

Ftalosiyeninlerin tıp alanında oldukça önemli uygulamalarda da yeri vardır. Özellikle kanserli hücrelerin tedavisinde de kullanılan fotodinamik tedavide (PDT) kullanımı gittikçe artmaktadır. Fotodinamik tedavi iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda ışığa karşı hassasiyet gösteren ftalosiyenin gibi maddeler kanserli hücre içerisine veya etrafına yerleştirilmeye çalışılmaktadır. Daha sonra bu alan görünür bölge ışığına maruz bırakılarak buradaki zararlı hücre ölümünün gerçekleşmesi sağlanmaktadır. PDT’de kullanılan ilk jenerasyon moleküller olan hemotoporfirinlerin dezavantajı, bu moleküller maksimum absorpsiyonlarını 400 nm civarında yapmaktadır. Bu da enjeksiyon sonrası hastanın güneş ışığından 10 haftaya yakın kendisini korumasını gerektirmektedir. Bu nedenle yeni tür ışığa duyarlı moleküller araştırılmaya başlanılmıştır. Bu noktada ftalosiyeninler PDT’de ikinci jenerasyon molekülleri olarak kullanılır. Ftalosiyeninler, porfirin sistemine benzediklerinden porfirinden ftalosiyenin molekülüne geçilirken meydana gelen yapısal değişim molekülün absorpsiyon bandının 400 nm’den 650-700 nm arasına kaymasına neden olur. Ftalosiyeninlerde gözlenen 300-400 nm’deki absorpsiyon bandının daha düşük olması PDT çalışmaları için ayrıca bir avantaj olmuş ve bu sayede hastaların derilerinin ışığa karşı gösterdikleri hassasiyet azalmıştır [124].

Klinik gelişmelere paralel olarak PDT için geliştirilmiş ikinci nesil ftalosiyeninlerin biyolojik özellikleri geniş bir biçimde araştırılmaktadır. İlaç geliştirme çalışmalarına yönelik olarak, son zamanlarda Peng ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve patent alınan

2,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyenin çinko-di-potasyum tuzunun S₁₈₀ kanser türüne karşı farelerde yapılan ilaç testi denemelerinden %90 oranında hastalıklı bölgeyi iyileştirdiği görülmüştür (Şekil 68). Bu çalışmalardan hidrofobik ve hidrofilik grupları yapısında bulunduran ftalosiyenin türevlerinin PDT’de daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [125].



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

Ftalosiyenin halkasının merkezinde bulunan metal iyonu, bileşiğin fotofiziksel özelliklerini oldukça etkilemektedir. Çinko metalinin ışığa duyarlı madde geliştirilmesinde en uygun metallerden biri olduğu gözlenmiştir. Çinko metali kullanmanın diğer avantajları ise singlet oksijen üretebilmesi ve sadece +2 oksidasyon basamağında bulunmasıdır. Böylece yapı kesin olarak bilinebilmektedir [113].

Günümüzün modern endüstrisi günlük yaşantımız için oldukça iyi imkânlar sunmakla birlikte beraberinde problemleri de getirmektedir. Özellikle çevresel kalite bakımından hava kirliliğinin kontrol altında tutulabilmesi ve sürekli olarak değişimlerin hassas bir şekilde izlenebilmesi alınacak tedbirler bakımından oldukça önemlidir. Özellikle son yıllarda atmosferde zehirli gazların oranı gittikçe artmaktadır. Büyük şehirlerde kış aylarında yaşanan hava kirliliklerinin sebeplerinden olan bu zehirli gazların düzeylerinin tespiti ve sürekli izlenebilmesi için bu gazların tespitine yönelik hassas sensörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Metalliftalosiyenler bu açıdan oldukça önem taşımaktadır. Bu sınıf bileşikler birçok zehirli gaza karşı oldukça hassas ve seçimli

olabilmektedirler. Ayrıca bu bileşiklerin diğer bir avantajı, metal atomunun veya substitüenlerin değiştirilmesi ile istenilen özelliklere sahip moleküllerin sentezine olanak sağlamaktadırlar. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, nikel ftalosiyanimlerden üretilen ince filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ozon'a karşı iyi bir sensör olarak davranabildiğini ortaya koymuştur [126].

Ftalosiyanim bileşiklerinin film şekline getirildikten sonra sensör geliştirmede kullanılmasına ilişkin diğer önemli gelişmeler de tıp alanındadır. Metalliftalosiyanimlerin bazı gaz moleküllerine karşı gösterdikleri hassasiyet ve seçicilik, bazı hastalık türlerinin teşhisinde önemli olmaktadır. Özellikle insan nefesinde var olan uçucu gazların konsantrasyonlarının ppb seviyesindedir. Bu gazlar biyo-işaretçiler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu gazların konsantrasyonlarının hassas bir şekilde tayini ile bazı hastalıkların teşhisi konulabilmektedir. Normal sağlıklı bir insanın nefesinde aseton 5 ppm ve azot monoksit 5-8 ppb arasında iken, şeker hastası bir kişide aseton seviyesi 300 ppm ve astım hastası bir kişide azot monoksit seviyesi 50-80 ppb arasında olmaktadır [127].

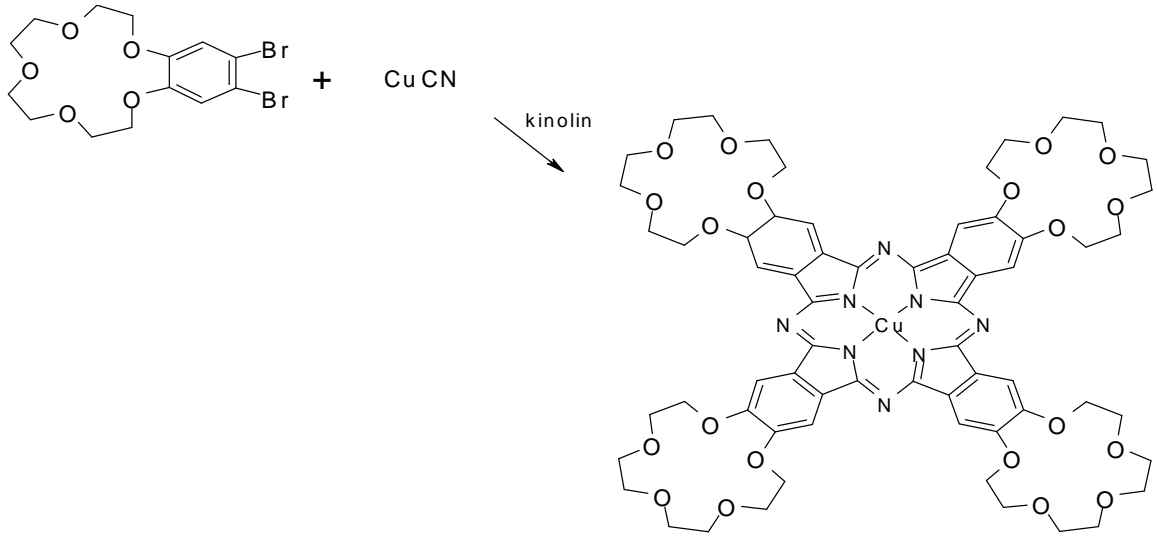
Organik ışık veren malzemelerin (OLED) düz ekran ya da plazma teknolojisinde kullanımı oldukça önemli olan bir diğer gelişmedir. Organik ışık veren malzemeler çoklu tabaka olarak yapılandırılırlar. Bu malzeme içerisinde ftalosiyanim molekülü yük taşıyıcı olarak görev yapmaktadır. Ftalosiyanim bileşiklerinin bu tür malzeme içerisinde kullanılması ile giriş voltajının düşmesi sağlanmış, sistemde ilerleyen akım kararlılığı sağlanmış ve en önemlisi cihazların kullanım ömrünün artışı sağlanmıştır [128].

Ftalosiyanimlerin kullanım alanı bulduğu diğer uygulamalar:

- Sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılırlar.
- Demir, bakır, nikel, kobalt ve palladyum ftalosiyanimler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanimler, yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidirler.
- Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel ve platin ftalosiyanimler hidrojenleme katalizörü olarak kullanılırken, bakır ftalosiyanim ile diklorotitanyum ftalosiyanim polimerizasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır.
- Metalliftalosiyanimler, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar [44].

1.23. Ftalosiyanimlerle İlgili Son Gelişmeler

Makrosiklik taç eterlerin ftalosiyanimlerle birleştirilerek ilk örneklerinin verilmesi Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yapılmıştır [129]. Çözünebilir taç eter substitue bakır(II) ftalosiyanimin bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-taç-5 ile CuCN'ün kinolin içerisinde 8 saat kaynatılması ile elde edildi (Şekil 64). O zamandan beri bu bileşik sınıfı üzerine artan bir ilgi olmuş ve günümüze kadar birçok özellikleri araştırılmış ve sentezleri olanca hızıyla sürmüştür.



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

Ftalosiyanimin türevi bileşiklerinin önemi günümüzde oldukça artmakta ve bu bileşiklerin sentezleri için alternatif sentez yöntemleri geliştirilmektedir. Bunlardan bir tanesi de mikrodalga ışın kullanılarak ftalosiyanim sentezidir.

Mikrodalga, yaygın olarak ısıtma ile reaksiyon ortamına enerji verilmesidir ve mikrodalgalar bu enerji girişine alternatiflerdir. Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölge kırmızı ötesi ve radyo dalgaları arasında kalan bölgededir. Bu aralık 1cm ve 1m dalga boyu aralıklarındadır. Evsel ya da endüstriyel mikrodalga sistemleri ya 12.2 cm (2.45 GHz) ya da 33.3 cm (900 MHz) dir. Mikrodalga dielektrik ısıtma, sıvı ve katı fazlar için uygun olmakla birlikte gaz fazlar için uygun değildir. Bunun yerine gaz fazında mikrodalga spektroskopik etkileri uygundur [130]. Mikrodalga ile ısıtma olayı polar moleküllerin elektrik alandaki davranışlarından türetilmektedir. Genel olarak, dipoller

hiçbir noktaya yönelemez fakat bir elektrik alan uygulandığında dipoller kendilerini alanla birlikte düzene sokmak isterler. Bir elektrik alan titreşiminde dipoller alanla birlikte yönlerini sürekli olarak değiştirirler. Yönün sürekli değişmesi moleküller arasında çarpışmaya ve karışmaya neden olur ve bunun sonucunda homojen iç ısıtma gerçekleşir [130].

Mikrodalga altında çözücülerin kaynama noktalarının normal değerlerinden 13-26°C artmasına süper ısıtma adı verilir. Saf bir çözücüde süper ısıtma sıcaklığı mikrodalga uygulandığı sürece muhafaza edilir. Örneğin su kaynamaya 100 yerine 105°C de başlar.

Bu durum enerji kaynağının türünün farklılığıyla açıklanabilir. Normal ısıtmadaki enerji transferi camdaki kusurlardan etkilenebilir çünkü baloncuk oluşabilir. Normal ısıtmada kap çeperleri ısıtıcılar yardımıyla doğrudan ısıtılır ve kaynama er ya da geç gerçekleşir (kap çeperlerinden başlayarak). Mikrodalga ısıtmada kap çeperleri hava akımıyla soğutulur. Mikrodalga ile ısıtmada direkt olarak çözücünün bütünü ısıtılır, burada çekirdeklenme noktaları yoktur ve enerji transferi kap çeperlerine yayılmamaktadır. Bu sayede çözücü baloncuk oluşana yani kaynayana kadar daha yüksek sıcaklığa ulaşır. Şuna dikkat edilmelidir ki süper ısıtma olayı karıştırıcılar ya da kaynama taşı veya düşük mikrodalga gücü varlığında kaybolmaktadır. Birçok araştırmacı süper ısıtma etkisinin birçok mikrodalga destekli organik reaksiyonların hızının artışının nedeni olduğuna inanmaktadır [130].

Mikrodalga ışının etkisi bir kimyasal reaksiyonda reaksiyon hızını %100'e kadar arttırmasıdır. Tam artışın miktarı ise hala tartışma konusudur.

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

Arhenius kinetik kanununa göre;

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

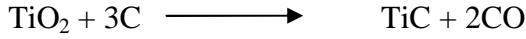
Reaksiyon hızına etki eden üç faktör vardır: sıcaklık T (termal etki), üstel faktör A ve serbest aktivasyon enerjisi $\Delta G'$ (termal olmayan etki).

a- Arrhenius kanuna göre, sıcaklığın her 10 °C artması durumunda reaksiyon zamanı yarıya inmektedir. Örneğin 90°C de 6 saatte gerçekleşen bir reaksiyon 160°C de sadece 3 dakikada gerçekleşir.

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

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

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



c- ΔG aktivasyon enerjisindeki azalma aynı zamanda reaksiyon zamanında da azalmaya neden olabilir. Eğer sadece serbest aktivasyon enerjisi bileşenlerini (entalpi ve entropi) dikkate alırsak, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, mikrodalga destekli bir reaksiyonda moleküllerin düzenlenmesiyle (dipolar polarizasyon) entropik faktörde meydana gelecek artış serbest aktivasyon enerjisinde düşmeye neden olmaktadır. Bu teoriyle ilgili deneysel veriler Lewis [131] tarafından poliamik asidin mikrodalga destekli imidizasyon reaksiyonunda gösterilmiştir. Termal olmayan etki çözücüsüz reaksiyonlarda da olabilir ve transisyon halinin doğasına bağlıdır. Loupy son yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli bir reaksiyonda $\Delta G'$ yi özellikli mikrodalga etkisi hakkında görüşlerini açıklamıştır [132].

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

Mikrodalga destekli reaksiyonlarda farklı metotlar uygulanabilir. Mikrodalgayı direkt absorblayan polar çözücülerin reaksiyonları daha hızlıdır. Enerji çözücüden reaksiyon karışımına transfer edilir. Polar çözücüler düşük molekül ağırlıkları ve yüksek dielektrik sabitiyle kısa zamanda yüksek sıcaklıklara ulaşırlar. Apolar çözücüler mikrodalgaları absorblayamazlar, fakat mikrodalga ile etkileşebilen materyaller içinde doğrudan ısıtılabilirler. Mikrodalga kimyasında kullanılan tipik çözücüler su, metanol, DMF ve

asetondur. Reaksiyonlar geri soğutucu altında kaynatmayla veya basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleşebilir [133]. Birçok makalede katı-hal reaksiyonlarda mikrodalganın kullanıldığı yayınlanmıştır. Çözücüsüz yöntem farklı koşullarla uygulanabilir [134]. Katı mineral taşıyıcı üzerindeki reaksiyonlarda reaktantlar alimuna veya silika gibi katı taşıyıcı içerisine bırakılır. Sonunda ürünü süzülerek ve elüe edilerek taşıyıcıdan uzaklaştırılır. Isıtma hızı ve sıcaklık homojenliği sayesinde katı taşıyıcı mikrodalgayı absorblar. Sonuç ise son ürünün düşük sıcaklıkta hızlı reaksiyonudur [135].

Çözücüsüz reaksiyonda (taşıyıcı veya kataliz) reaksiyon temiz reaktantlar arasında olur. Bu durumda, mikrodalga reaksiyonu ile etkileşebilmek için bir reaktif polar olmak zorundadır. Literatürde bulunan mikrodalga aktivasyon üzerinden çözücüsüz reaksiyonların birçok örneği vardır [135]. Reaksiyon güvenle uygulanabilir. Klasik kimyasal yöntemlerle atık ürünler indirgenir.

Mikrodalga ışınların yararları şunlardır;

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

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

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 NMR Spektrofotometresi (K.T.Ü Kimya Bölümü)
UV-vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV- VIS Spektrofotometresi (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS / MS (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

4,5-dikloroftalik asit, asetik anhidrit, sodyum hidroksit, di etil eter, magnezyum sülfat, fosfor pentaoksit (P_2O_5), amonyak (%25'lik), tiyonil klorür, metil alkol, 2-merkaptotanol, piridin, sodyum karbonat, sodyum sülfat, mavi bant süzgeç kağıdı, siyah bant süzgeç kağıdı, kloroform, benzen, petrol eteri, sodyum iyodür, potasyum karbonat, asetonitril, n-pentanol, 1,1'-binaftalen-2,2'-diol, 2-kloro etanol, etil alkol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 2-(dimetilamino)-etanol, kuru çinko(II) asetat, kuru bakır(II) klorür, kuru kobalt(II) klorür, kuru nikel(II) klorür, preparatif TLC. Kullanılan çözücüler standart yonteme göre saflastırılmıştır [136].

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Bileşiğinin Sentezi

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 4,5-dikloro-ftalik asit (50 g, 212 mmol) ve asetik anhidrit (116.6 ml) konuldu ve balonun ağzına geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üstüne CaCl_2 tüpü takıldı. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında karıştırılarak 20 saat dikkatlice kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzildikten sonra petrol eteri ile yıkandı. Ele geçen yeşilimsi katı madde vakumda desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n. 184-186°C. Verim: 43 g (%93) [68].

2.3.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Bileşiğinin Sentezi

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (43 g, 198 mmol) ve HCONH_2 (59.82 ml) ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak süzüldü. Elde edilen katı su ile yıkanıp vakumlu etüvde P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n.: 217-218°C. Verim: 42.5 g (%99) [137].

2.3.3. 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Bileşiğinin Sentezi

İki litrelik bir erlene, 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (42.5 g, 195 mmol) ve %25'lik 582 ml NH_4OH ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bu sürenin sonunda %32'lik 196 ml NH_3 ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü. Ele geçen katı, yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60°C'de P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n.: 245-247°C. Verim: 38.08 g (83%) [68].

2.3.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Bileşiminin Sentezi

Çift cidarlı bir kriyostat hücresi 0°C'ye soğutularak yeni destillenmiş SOCl₂ (134.2 ml) ve 190.4 ml kuru DMF ilave edilerek argon gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda üzerine 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (38.08 g, 163 mmol) küçük kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 0-5 °C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında argon gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 1500 ml'lik bir erlene aktarılıp üzerine 700 g çok ince kırılmış buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Karışım süzülüp su ile yıkandı. Elde edilen madde metil alkol üzerinden iki kez kristallendirildi. E.n.: 180°C. Verim: 30 g (%93) [68].

2.3.5. 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiminin Sentezi

Üç boyunlu bir litrelik bir balona, 2-merkaptotanol (11.74 g, 150.53 mmol), 89 ml kuru DMF ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (13.18g, 66.9 mmol) ilave edilerek argon gazı atmosferinde 50°C'de 15 dakika karıştırıldı. Düzenli bir şekilde karıştırılan bu çözeltiye iyice ezilip toz haline getirilmiş kuru Na₂CO₃ (24.82 g, 234.15 mmol) küçük kısımlar halinde 2 saati aşan bir sürede ilave edildi. Reaksiyon karışımının oksijeni giderildikten sonra, argon gazı atmosferinde 50°C'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan kırmızı-kahverengi karışım oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Çökelek 50 ml diklorometanla yıkandı. Süzüntü düşük basınçta buharlaştırıldı. Elde edilen yağimsi maddeye 15 ml diklorometan ilave edilip bir gece buzdolabında bekletildi. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metil alkol üzerinden kristallendirilip vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n.: 165-166°C. Verim: 13 g (%61) [63].

2.3.6. 1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiminin Sentezi

Çift cidarlı bir kriyostat hücresine 1,2-bis-(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.2 g, 47.14 mmol) konularak argon atmosferinde 57 ml kuru DMF'de çözüldü. Bu çözelti 0°C'ye soğutularak tiyonil klorür (16.82 g, 141.42 mmol) bir damlatma hunisinden damla damla yarım saatte ilave edildi. Tiyonil klorür ilavesi tamamlanınca oda sıcaklığında iki saat

daha karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği 110 g buz üzerine döküldü ve 110 ml saf suyla seyreltildi. Oluşan çökelek süzöldükten sonra sırasıyla, doygun sodyum bikarbonat çözeltisiyle, suyla ve etil alkol ile yıkandı. Metil alkol ile yeniden kristallendirildi. E.n.: 118-120°C. Verim: 13.10 g (%88) [63].

2.3.7. 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Bileşiğinin Sentezi

Bir litrelik tek boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.10 g, 41.32 mmol), kuru NaI (24.8 g, 165.3 mmol) ve 360 ml kuru aseton konularak argon atmosferinde sistemin çözünmüş oksijeni giderildi. Daha sonra 72 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon TLC kloroform/petrol eteri/metil alkol (7:2:1) çözücü sistemi ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan tuz mavi banttı süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geriye kalan kalıntı 200 ml kuru diklorometanda çözülerek yeniden mavi banttı süzöldü. Diklorometan vakumda uzaklaştırıldı ve oluşan ham ürüne 25 ml metil alkol ilave edilerek bir gece buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzöldü ve P₂O₅ yanında vakumda kurutuldu. E.n.: 152-153°C Verim: 16 g (%77) [137].

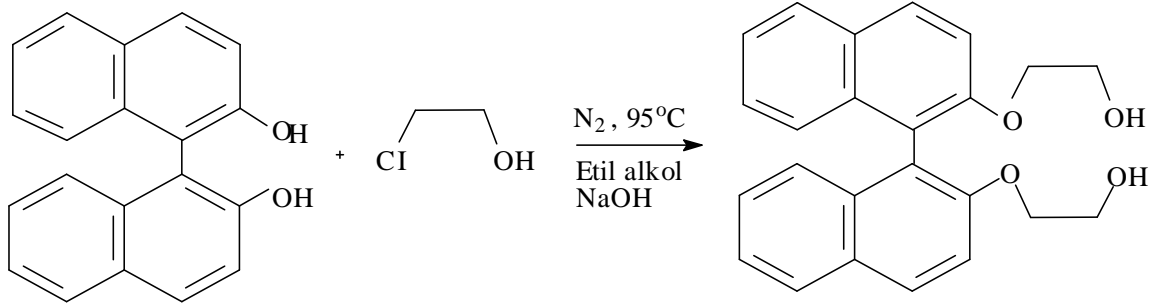
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 2,2'-[1,1'-Binaftalen-2,2'-diil bis(oksi)]dietanol Bileşiğinin Sentezi (1)

Üç boyunlu bir balona 1,1'-binaftalen-2,2'-diol (10 g , 35 mmol) konularak üzerine 60 ml etil alkol ve NaOH (35 g, 87.5 mmol) ilave edildi, balonun diğer ucuna bir damlatma hunisinde 2-kloroetanol (6 ml, 87.4 mmol) ve 17 ml etil alkol konuldu. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderilerek reaksiyon sıcaklığı 50°C 'ye çıkarıldı ve azot atmosferindeki çözelti üzerine 15 dakikada damlatıldı. Damlatma sona erdikten sonra reaksiyon sıcaklığı 95°C'ye çıkarıldı ve 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/ metil alkol (9.5:0.5) çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan krem renkli reaksiyon karışımı mavi banttı süzülerek oluşan tuzlar uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 200 ml kloroformda çözülüp 20 ml'lik kısımlar halinde % 10 luk NaOH ve saf su ile yıkandı.

Kloroform fazı $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında tamamen uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen katı madde etil alkol ile kristallendirilerek krem renkli katı madde elde edildi. E.n.: 100-102°C. Verim: 7 g (% 54).

Elementel Analiz	: $C_{24}H_{22}O_4$
Hesaplanan(%)	: C: 77.01 ; H: 5.88.
Bulunan (%)	: C: 77.20; H: 5.76.
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3516-3240 (OH), 3055(Ar-H), 2917 (Alif. C-H), 1619, 1456, 1242 (Ar-O-C), 1141- 1047(-OCH ₂), 972.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	: 8.06-7.87 (m, 4H, ArH), 7.47-7.11 (m, 8H, ArH), 4.19-4.03 (m, 4H, O-CH ₂), 3.57 (br s, 4H, O-CH ₂), 2.29 (s, 2H, OH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	: 155.03, 134.02, 130.12, 129.87, 127.66, 126.92, 124.44, 123.69, 117.84, 111.14, 71.96, 61.46.
MS (m/z)	: 374 [M] ⁺ .



(1)

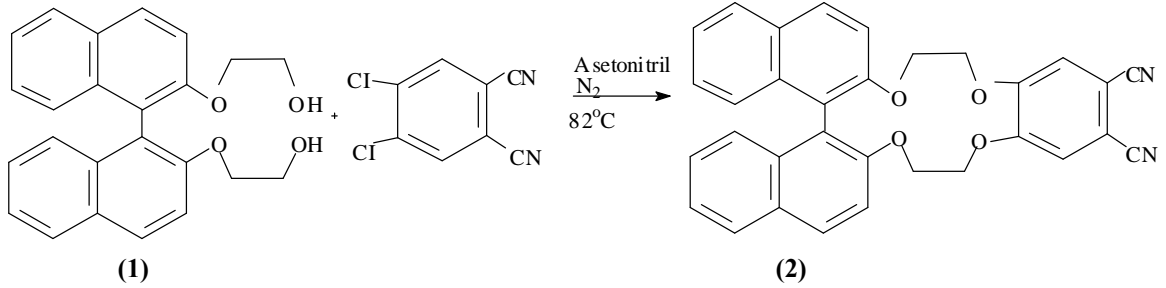
Şekil 65. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. 6,7,22,23-Tetrahidrobenzo[e]dinaftol[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10] tetraoksa siklotetradecin-2,3-dikarbonitril Bileşiğinin Sentezi (2)

Tek boyunlu bir balona (1) bileşiği (3 g ,8.16 mmol) , 192 ml kuru asetonitril, kuru K_2CO_3 (5.58 g, 40.08 mmol), kuru NaI (6.12 g, 40.08 mmol) ve 4,5-dikoro-1,2-disiyanobenzen (1.6 g, 8.16 mmol) konuldu. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni Schlenk sistemi kullanılarak giderilip, reaksiyon sıcaklığı 82°C 'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı 7 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/ metil alkol (9.5:0.5) çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan sarı renkli reaksiyon karışımı mavi banttı süzülerek oluşan tuzlar uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar

buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 200 ml kloroformda çözülüp 20 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etil alkol ile kristallendirilerek sarı renkli katı madde elde edildi. E.n.: 94-96°C. Verim: 2.4 g (%60).

Elementel Analiz	: $C_{32}H_{22}N_2O_4$
Hesaplanan(%)	: C: 77.10; H: 4.41; N: 5.62.
Bulunan (%)	: C: 77.00; H: 4.37; N: 5.58.
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3057 (Ar-H), 2924-2854 (Alif. C-H), 2235 ($C\equiv N$), 1211(Ar-O-C), 1144- 1015(-OCH ₂), 809.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	: 8.15-7.71 (m, 5H, ArH), 7.60-7.11 (m, 9H, ArH), 4.28-4.08 (m, 4H, O-CH ₂), 3.99-3.66 (m, 4H, O-CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	: 157.09, 153.21, 131.07, 130.96, 129.59, 128.10, 126.78, 124.95, 123.44, 116.11, 114.48, 113.23, 110.64, 108.34, 71.70, 70.24.
MS (m/z)	: 537 [M+K] ⁺ .



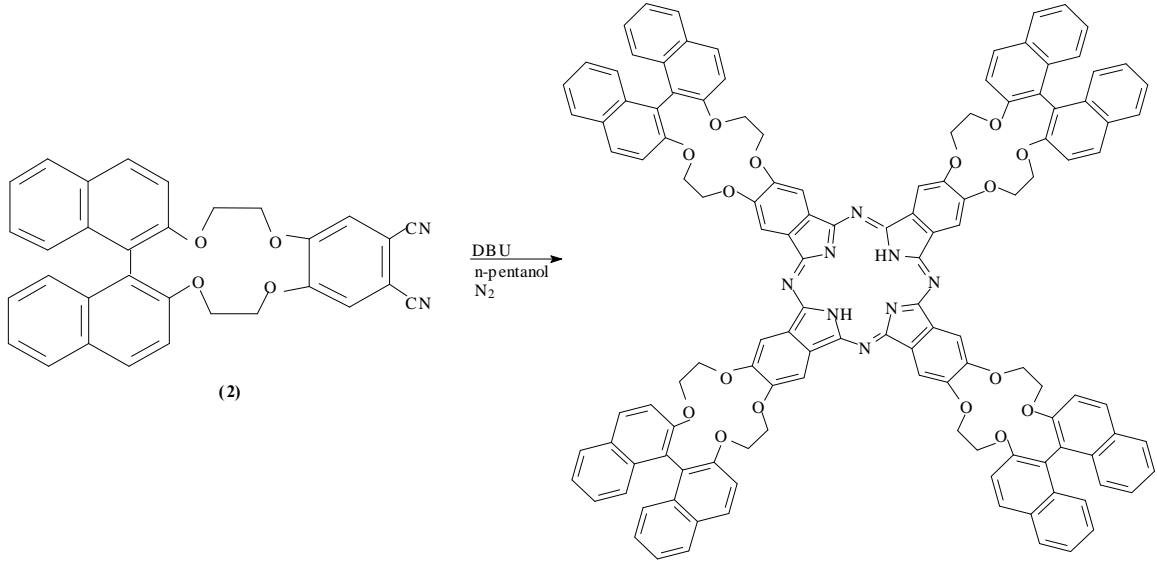
Şekil 66. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) (3) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (2) bileşiği (0.5 g, 1 mmol), 5 ml n-pentanol ve 3-5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) koyulup reaksiyon içeriğinin çözünmüş oksijeni azot gazı atmosferinde Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160°C'de 24 saat karıştırıldı. Yeşil renkli reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 40 ml etanol ilave edildi ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülme ve sırasıyla su, etil alkol, dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Elde edilen ürün, kloroform/ metil alkol (9.5:0.5)

çözücü sistemi ile preparatif ince tabaka kromatografi kullanılarak (TLC) saflaştırıldı.
Verim: 0.19 g (%38).

Elementel Analiz	: C ₁₂₈ H ₉₀ N ₈ O ₁₆
Hesaplanan(%)	: C: 77.03; H: 4.51; N: 5.62.
Bulunan (%)	: C: 77.08; H: 4.43; N: 5.66.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3285 (N-H), 3060 (Ar-H), 2923-2853 (Alif. C-H), 1610 (N-H, bükül.), 1260 (Ar-O-C), 1122- 1022 (-OCH ₂), 1022, 807.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.44-7.38 (m, 18H, ArH), 7.22-7.20 (m, 18H, ArH), 6.95 (m, 18H, ArH), 3.93-3.89 (m, 16H, O-CH ₂), 3.79-3.76 (m, 16H, O-CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 155.06, 153.73, 134.06, 131.32, 130.24, 130.11, 128.54, 128.41, 127.68, 127.02, 126.90, 125.25, 124.41, 123.68, 71.96, 71.38.
UV-vis (kloroform)	: 710 (5.10), 677 (5.05), 644 (4.80), 338 (5.09), 290 (5.10).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2015 [M+3H+H ₂ O] ⁺ .



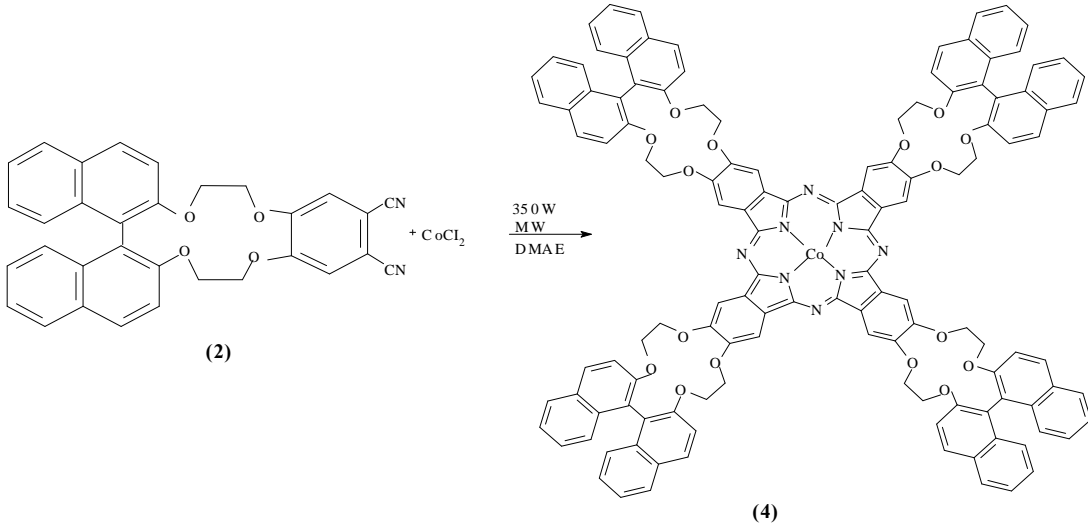
Şekil 67. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.4. Kobalt (II) Ftalosiyanın (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (2) bileşiği (0.5 g, 1 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru CoCl₂ (0.065 g, 0.5 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175°C'de 8 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Daha sonra reaksiyon içeriği oda sıcaklığına

soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülüp, su, etil alkol, dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün kloroform: etil alkol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.225 g (%44).

Elementel Analiz	: C ₁₂₈ H ₈₈ N ₈ O ₁₆ Co
Hesaplanan(%)	: C: 74.89; H: 4.29; N: 5.46.
Bulunan (%)	: C: 74.55; H: 4.34; N: 5.40.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3049 (Ar-H), 2923-2851 (Alif. C-H), 1593, 1434, 1248 (Ar-O-C), 1088-1073 (-OCH ₂), 806.
UV-vis (kloroform)	: 680 (5.36), 623 (5.14), 326 (4.76), 296 (4.83).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2087 [M+2H ₂ O] ⁺ .



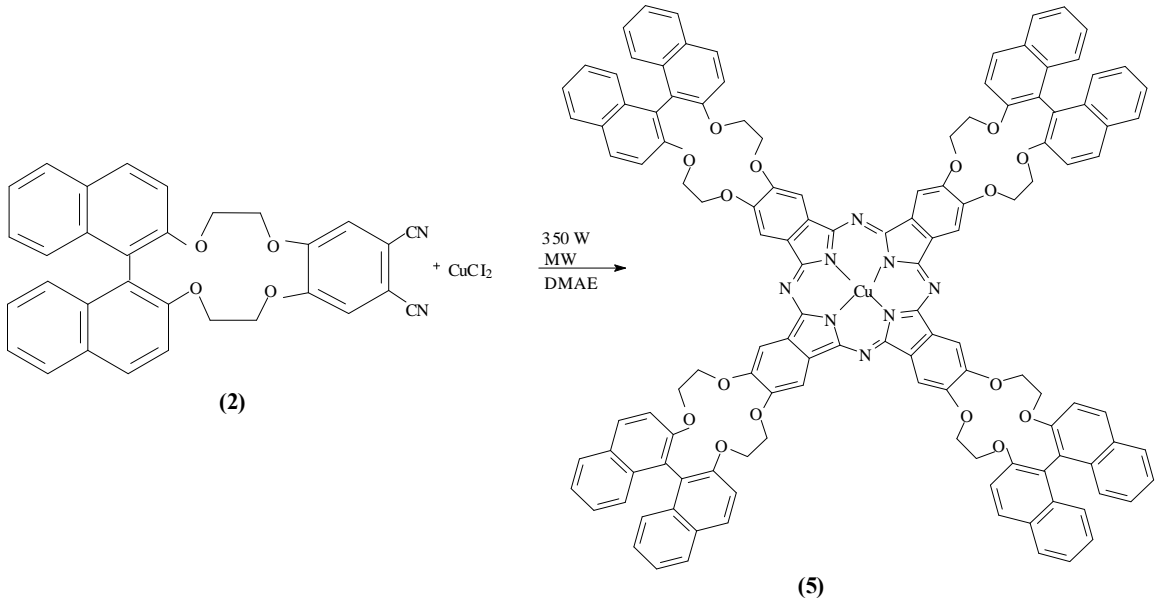
Şekil 68. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Bakır (II) Ftalosiyenin (5) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (2) bileşiği (0.5 g, 1 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru CuCl₂ (0.067 g, 0.5 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 C'de 6 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülüp, su, etil alkol ve dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün etil

asetat:metil alkol (9.5:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı.
Verim: 0.205 g (%40).

Elementel Analiz	: C ₁₂₈ H ₈₈ N ₈ O ₁₆ Cu
Hesaplanan(%)	: C: 74.80; H: 4.28; N: 5.45.
Bulunan (%)	: C: 74.87; H: 4.18; N: 5.56.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3054 (Ar-H), 2924-2840 (Alif. C-H), 1428, 1332, 1248(Ar-O-C),1072-1069(-OCH ₂), 888.
UV-vis (kloroform)	: 689 (5.07), 626 (4.93), 338 (4.83), 284 (4.95).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2073 [M+H ₂ O] ⁺ .

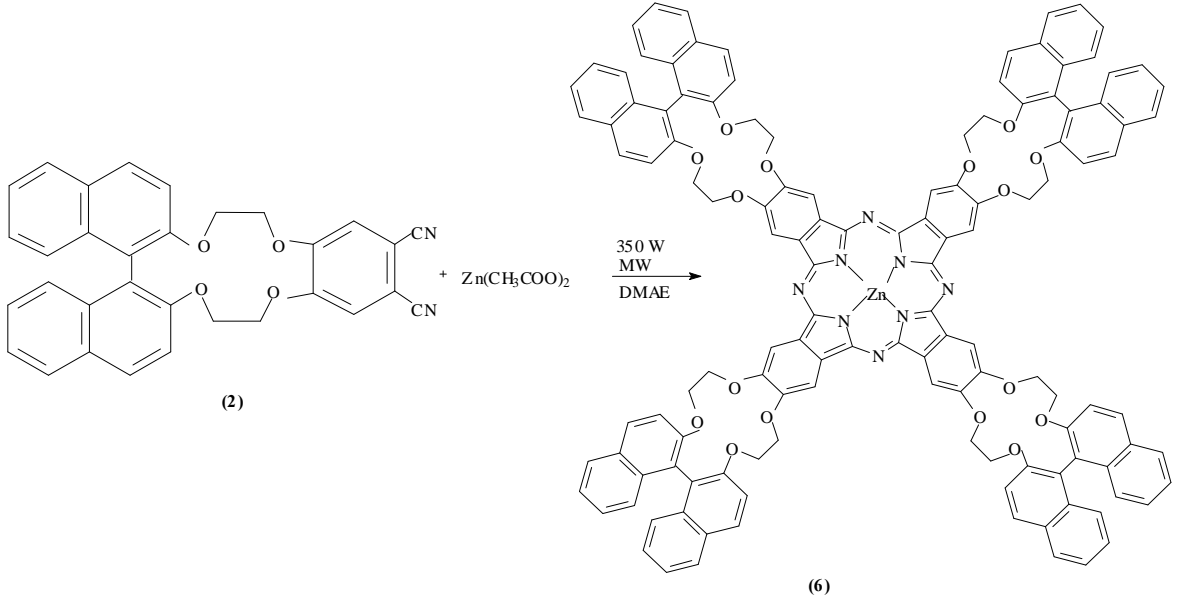


Şekil 69. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Çinko (II) Ftalosiyanın (6) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (2) bileşiği (0.5 g, 1 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru Zn(CH₃COO)₂ (0.091 g, 0.5 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C'de 6 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülüp, su, etil alkol, dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün kloroform:aseton (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim:0.277 g (%53).

Elementel Analiz	: C ₁₂₈ H ₈₈ N ₈ O ₁₆ Zn
Hesaplanan(%)	: C: 74.67; H: 4.28; N: 5.44.
Bulunan (%)	: C: 74.58; H: 4.16; N: 5.48.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3049 (Ar-H), 2924-2851 (Alif. C-H), 1427, 1247(Ar-O-C), 1087-1069(-OCH ₂), 806.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.72-7.68 (m, 28H, ArH), 7.55-7.35 (m, 28H, ArH), 4.86-4.52 (m, 16H, O-CH ₂), 3.66-3.42 (s, 16H, O-CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 134.12, 133.40, 132.53, 131.19, 130.65, 129.08, 127.42, 126.36, 121.35, 114.26, 115.72, 108.96, 106.43, 105.34, 73.82, 68.40.
UV-vis (kloroform)	: 689 (5.42), 620 (4.95), 347 (5.28), 284 (5.27).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2057 [M] ⁺ .



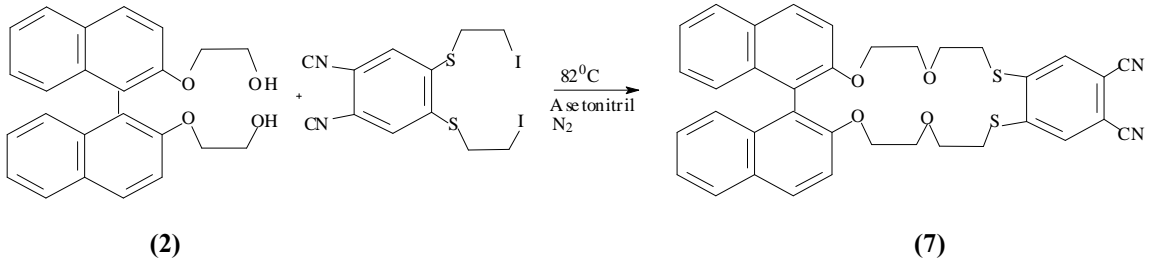
Şekil 70. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.7. 6,7,9,10,25,26,28,29-Oktahidrobenzo[h]dinaftol[1,2-s:2',1'-α][1,4,13,16,7,10] tetraoksaditiyasiklokosin-2,3-dikarbonitril (7) Bileşiğinin Sentezi

Tek boyunlu bir balona 1,1'-binaftalen-2,2'-diil (3 g ,8.02 mmol), 192 ml kuru asetonitril, kuru K₂CO₃ (5.58 g, 40.08 mmol), kuru NaI (6.12 g, 40.08 mmol) ve 1,2- bis (2-iyodoetil merkapt)-4,5-disiyanoobenzen (4.08 g, 8.16 mmol) konuldu. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderilerek reaksiyon sıcaklığı 82⁰C 'ye ayarlandı.

Reaksiyon karışımı 7 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/metil alkol (9.5:0.5) çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan sarı-turuncu renkli reaksiyon karışım mavi banttı süzülerek oluşan tuzlar uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 200 ml kloroformda çözülüp 20 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında evaporatörde 10 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı, soğutuldu, oluşan katı süzüldü. Elde edilen katı madde etil alkolden kristallendirilerek sarı renkli madde elde edildi. E.n.: 124-126°C. Verim: 4.27 g (% 66).

Elementel Analiz	: C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂
Hesaplanan(%)	: C: 69.90; H: 4.85; N: 4.53.
Bulunan (%)	: C: 70.00; H: 4.81; N: 4.46.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3065(Ar-H), 2923-2852 (Alif. C-H), 2231 (C≡N), 1619, 1462, 1260 (Ar-O-C), 1120-1085(-OCH ₂), 749.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8.05-7.87 (m, 6H, ArH), 7.55-7.15 (m, 8H, ArH), 4.22-4.02 (m, 12H, O-CH ₂), 3.34-3.19 (m, 4H, S-CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 153.74, 142.85, 138.35, 134.05, 130.97, 129.89, 128.43, 127.02, 124.43, 123.53, 120.53, 117.61, 115.42, 112.82, 71.95, 71.33, 70.41, 32.70.
MS (m/z)	: 618 [M] ⁺ .



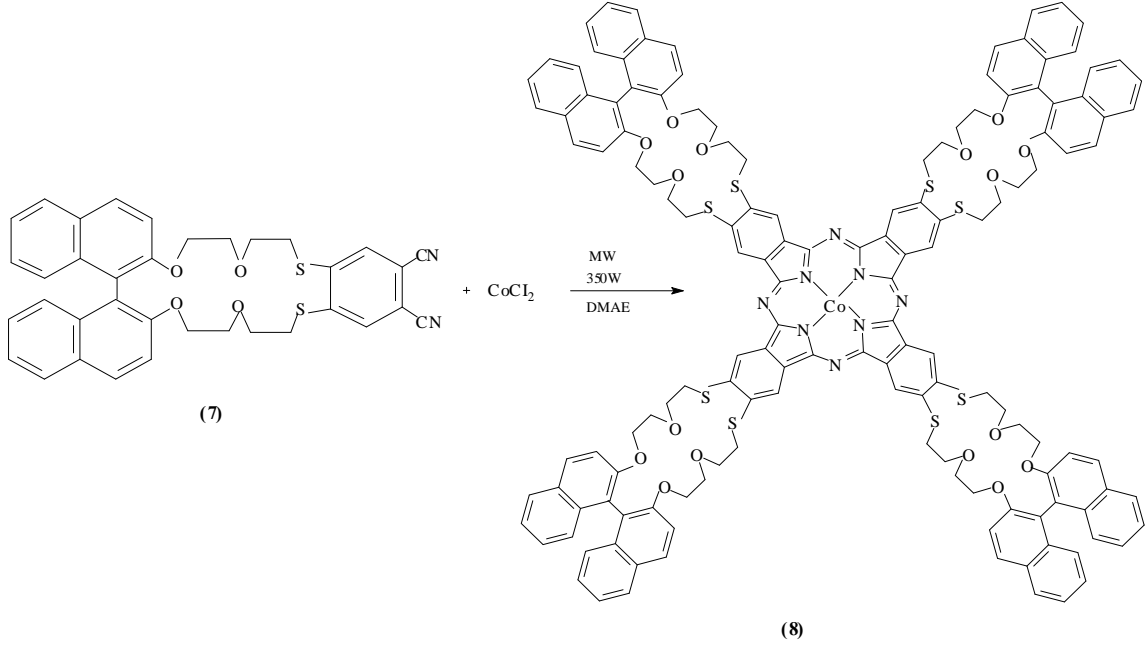
Şekil 71. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.8. Kobalt (II) Ftalosiyenin (8) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (7) bileşiği (0.5 g, 0.8 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru CoCl₂ (0.052 g, 0.4 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175°C'de 6 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 50 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün

sıcakken süzülüp, su, etil alkol, dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün etil alkol:etil asetat (10:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.26 g (%51).

Elementel Analiz	: C ₁₄₄ H ₁₂₀ N ₈ O ₁₆ S ₈ Co
Hesaplanan(%)	: C: 68.27; H: 5.10; N: 4.43.
Bulunan (%)	: C: 68.31; H: 5.16; N: 4.40.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3035 (Ar-H), 2922-2851 (Alif. C-H), 1464, 1266(Ar-O-C), 1121-1071(-OCH ₂), 964, 751.
UV-vis (kloroform)	: 701 (5.20), 656 (5.00), 320 (5.12), 239 (5.06).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2553 [M+Na-H] ⁺ .



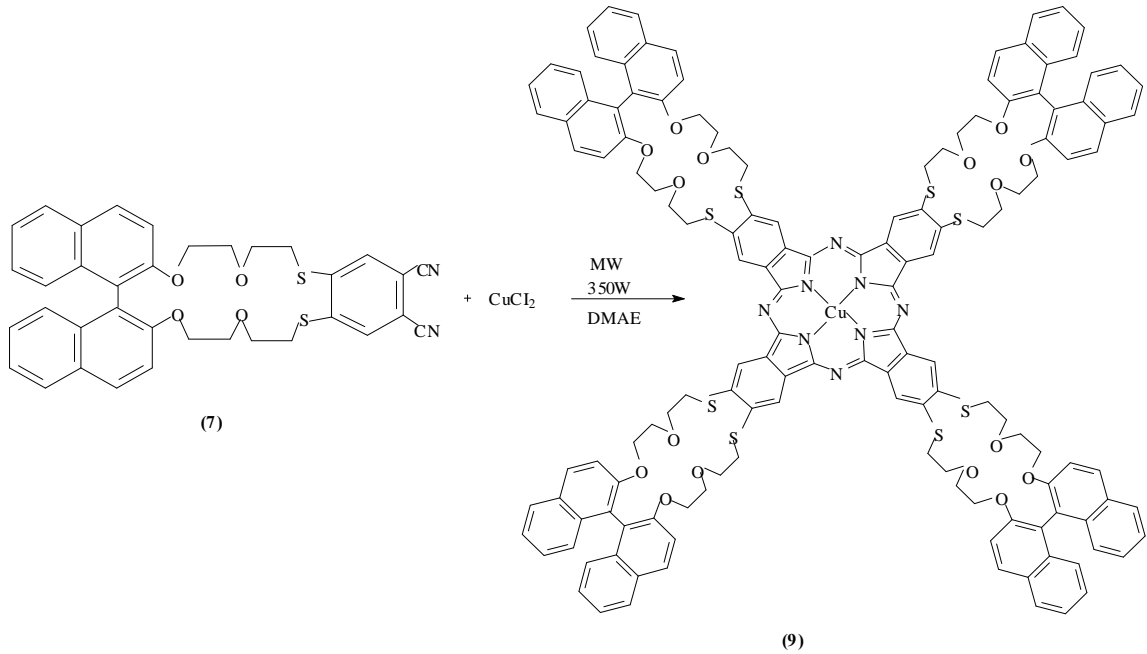
Şekil 72. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.9. Bakır (II) Ftalosiyenin (9) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (7) bileşiği (0.5 g, 0.8 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru CuCl₂ (0.054 g, 0.4 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175°C'de 7 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 50 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülüp, su, etil alkol, dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün

kloroform:metil alkol (7:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.21 g (%41).

Elementel Analiz	: C ₁₄₄ H ₁₂₀ N ₈ O ₁₆ S ₈ Cu
Hesaplanan(%)	: C: 68.15; H: 4.73; N: 4.42.
Bulunan (%)	: C: 68.02; H: 4.75; N: 4.50.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3043 (Ar-H), 2918-2862 (Alif. C-H), 1378, 1283(Ar-O-C),1075-1068(-OCH ₂), 745.
UV-vis (kloroform)	: 713 (5.27), 659 (5.03), 341 (5.02).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2535 [M] ⁺ .



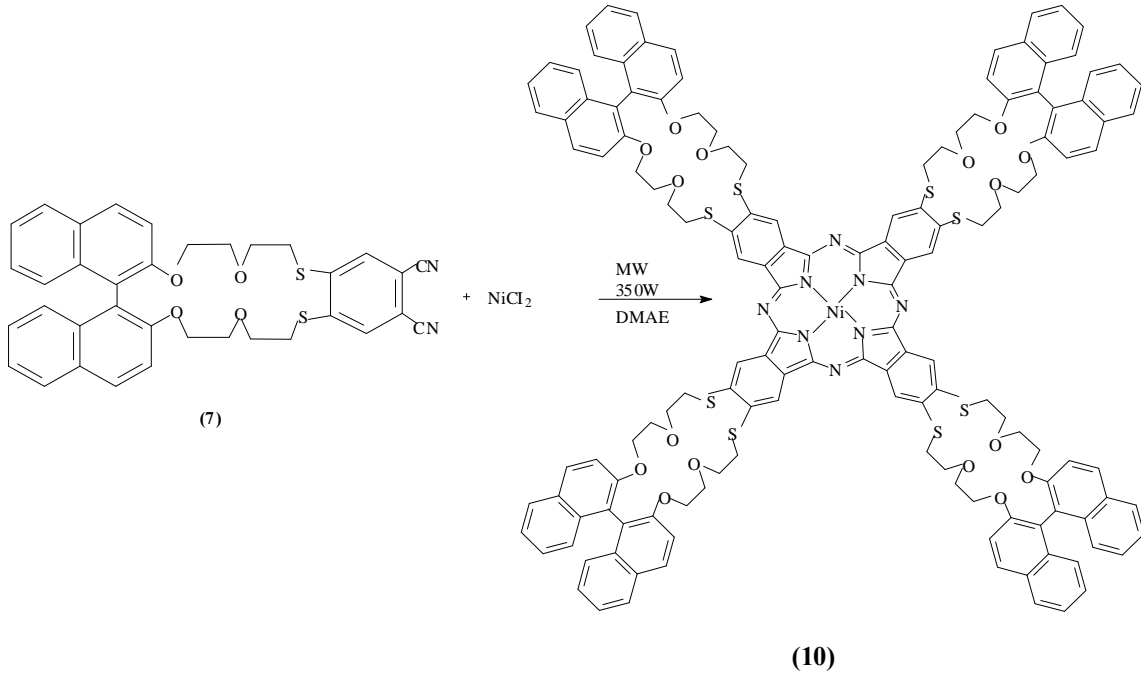
Şekil 73. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.10. Nikel (II) Ftalosiyenin (10) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (7) bileşiği (0.5 g, 0.8 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve kuru NiCl₂ (0.051 g, 0.4 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175°C'de 8 dakika bekletildiğinde yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 50 ml etil alkol ilave edildi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülüp, su, etil alkol, dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün

kloroform:aseton (8:2) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı.
Verim: 0.18 g (%35).

Elementel Analiz	: C ₁₄₄ H ₁₂₀ N ₈ O ₁₆ S ₈ Ni
Hesaplanan(%)	: C: 68.27; H: 4.74; N: 4.43.
Bulunan (%)	: C: 68.19; H: 4.70; N: 4.38.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3087 (Ar-H), 2919-2875 (Alif. C-H), 1413, 1268(Ar-O-C), 1126-1072(-OCH ₂), 743.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.68-7.64 (m, 28H, ArH), 7.49-7.30 (m, 28H, ArH), 4.03-4.00 (m, 48H, O-CH ₂), 3.73-3.66(m, 16H, S-CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 167.94, 152.53, 144.99, 133.87, 132.58, 131.18, 130.01, 129.08, 124.56, 122.04, 118.89, 111.14, 105.00, 101.28, 72.03, 70.98, 69.40, 32.87.
UV-vis (kloroform)	: 707 (4.96), 650 (4.89), 314 (5.04).
λ _{max} (logε)(nm)	
MS (m/z)	: 2570 [M+K] ⁺ .



Şekil 74. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 10 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, kütle verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform ve piridin kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlardaki karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

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

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(1)	77.01 (77.20)	5.88 (5.76)	-
(2)	77.10 (77.00)	4.41 (4.37)	5.62 (5.58)
(3)	77.03 (77.08)	4.51 (4.43)	5.62 (5.66)
(4)	74.89 (74.55)	4.29 (4.34)	5.46 (5.40)
(5)	74.80 (74.87)	4.28 (4.18)	5.45 (5.56)
(6)	74.67 (74.58)	4.28 (4.16)	5.44 (5.48)
(7)	69.90 (70.00)	4.85 (4.81)	4.53 (4.46)
(8)	68.27 (68.31)	5.10 (5.16)	4.43 (4.40)
(9)	68.15 (68.02)	4.73 (4.75)	4.42 (4.50)
(10)	68.27 (68.19)	4.74 (4.70)	4.43 (4.38)

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H, bükül.})$	$\nu(\text{CH}_2\text{-O})$	$\nu(\text{Ar-O-C})$
(1)	3516-3240	-	3055	2917	-	-	1141-1047	1242
(2)	-	-	3057	2924-2854	2235	-	1144-1015	1211
(3)	-	3285	3060	2923-2853	-	1610	1122-1022	1260
(4)	-	-	3049	2923-2851	-	-	1088-1073	1248
(5)	-	-	3054	2924-2840	-	-	1072-1069	1248
(6)	-	-	3049	2924-2851	-	-	1087-1069	1247
(7)	-	-	3065	2923-2852	2231	-	1120-1085	1260
(8)	-	-	3035	2922-2851	-	-	1121-1071	1266
(9)	-	-	3043	2918-2862	-	-	1075-1068	1283
(10)	-	-	3087	2919-2875	-	-	1126-1072	1268

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂	S-CH ₂	OH
(1)	8.06-7.87 (4H), 7.47-7.11 (8H)	4.19-4.03 (4H), 3.57 (4H)	-	2.29 (2H)
(2)	8.15-7.71 (5H), 7.60-7.11 (9H)	4.28-4.08(4H),3.99-3.66 (4H)	-	-
(3)	7.44-7.38 (18H), 7.22-7.20 (18H), 6.95 (18H)	3.93-3.89(16H),3.79-3.76(16H)	-	-
(6)	7.72-7.68 (28H), 7.55-7.35 (28H)	4.86-4.52(16H),3.66-3.42(16H)	-	-
(7)	8.05-7.87 (6H), 7.55-7.15 (8H)	4.22-4.02 (12H)	3.34-3.19 (4H)	-
(10)	7.68-7.64 (28H), 7.49-7.30 (28H)	4.03-4.00 (48H)	3.73-3.66 (16H)	-

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	O-CH $_2$	S-CH $_2$
(1)	155.03, 134.02, 130.12, 129.87, 127.66, 126.92, 124.44, 123.69, 117.84, 111.14	-	71.96, 61.46	-
(2)	157.09, 153.21, 131.07, 130.96, 129.59, 128.10, 126.78, 124.95, 123.44, 116.11, 114.48, 110.64, 108.34	113.23	71.70, 70.24	-
(3)	155.06, 153.73, 134.06, 131.32, 130.24, 130.11, 128.54, 128.41, 127.68, 127.02, 126.90, 125.25, 124.41, 123.68	-	71.96, 71.38	-
(6)	134.12, 133.40, 132.53, 131.19, 130.65, 129.08, 127.42, 126.36, 121.35, 114.26, 115.72, 108.96, 106.43, 105.34	-	73.82, 68.40	-
(7)	153.74, 142.85, 138.35, 134.05, 130.97, 129.89, 128.43, 127.02, 124.43, 123.53, 120.53, 117.61, 112.82	115.42	71.95, 71.33,	70.41, 32.70
(10)	167.94, 152.53, 144.99, 133.87, 132.58, 131.18, 130.01, 129.08, 124.56, 122.04, 118.89, 111.14, 105.00, 101.28	-	76.02, 72.03	69.40, 32.87

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{max} (log ϵ)				
(3)	710 (5.10)	677 (5.05)	644 (4.80)	338 (5.09)	290 (5.10)
(4)	-	680 (5.36)	623 (5.14)	326 (4.76)	296 (4.83)
(5)	-	689 (5.07)	626 (4.93)	338 (4.83)	284 (4.95)
(6)	-	689 (5.42)	620 (4.95)	347 (5.28)	284 (5.27)
(8)	701 (5.20)	656 (5.0)	-	320 (5.12)	239 (5.06)
(9)	713 (5.27)	659 (5.03)	-	341 (4.02)	-
(10)	707 (4.96)	650 (4.89)	-	314 (5.04)	-

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

Bileşik	Mol kütlesi(g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	374	374	%54
(2)	498	537	%60
(3)	1994	2015	%38
(4)	2051	2087	%44
(5)	2055	2073	%40
(6)	2057	2057	%53
(7)	618	618	%66
(8)	2531	2553	%51
(9)	2535	2535	%41
(10)	2528	2570	%35

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen[76,81,147,148] ve 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen[76,81,147,148] literatürlerinde belirttiği şekilde sentezlenmiştir.

2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(oksi)]dietanol (1); 1,1'-binaftalen-2,2'-diol ve 2-kloroetanol 95°C'de etil alkollü ortamda azot atmosferindeki reaksiyonu sonucu %54 verimle (e.n.: 100-102°C) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektral verileri ve elementel analiz sonuçları kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen (1) bileşiğinin (Ek Şekil 1) IR spektrumunda başlangıç bileşiği 1,1'-binaftalen-2,2'-diol' ün IR spektrumunda görülen 3486-3402 cm⁻¹ de OH grubu gerilim titreşimlerinin katılma reaksiyonundan sonra 3516-3240 cm⁻¹'ye kaydığı görülmüştür. Ayrıca O-CH₂ grubuna ait titreşim frekansının 1141-1047 cm⁻¹ 'de ortaya çıkması yapıyı desteklemektedir. Başlangıç bileşiği 1,1'-binaftalen-2,2'-diol' e ait δ=5.00 ppm'de görülen OH protonuna ait singlet pik (1) bileşiğinde (Ek Şekil 2) δ=2.29 ppm'de görülmüş ve bu protona ait singlet pik (Ek Şekil 3) D₂O ilavesiyle kaybolmuştur. Aromatik protonlara ait piklerin 8.06-7.87 (m, 4H, ArH), 7.47-7.11 (m, 8H, ArH) ppm'de ve alifatik protonlara ait 4.19-4.03 (m, 4H, O-CH₂), 3.57 (br-s, 4H, O-CH₂) ppm'de gözlenmesi yapının oluşumunu desteklemektedir. (1) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 4) δ=71.96 ve δ=61.46 ppm'de görülen karbon rezonansları O-CH₂ gruplarının varlığına işaret eder. Bunlara ilave olarak (1) bileşiğinin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 5) karakteristik moleküler iyon piki m/z=374 [M]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (1) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

6,7,22,23-tetrahidrobenzo[e]dinaftol[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10]tetraoksasiklotetradecin-2,3-dikarbonitril (2) bileşiği; (1) bileşiğinin 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen, K₂CO₃ ve NaI varlığında asetonitrilli ortamda reaksiyonundan sentezlenmiştir. Etil alkolde kristallendirme yapıldıktan sonra %60 verimle (e.n.: 94-96°C) sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen (2) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 6), (1) bileşiğinin 3516-3240'daki OH gerilim titreşimine ait frekansın kaybolması ve C≡N gerilim titreşiminin 2235 cm⁻¹'de gözlenmesi (2) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda

(Ek Şekil 7), (1) bileşiğinin OH protonuna ait $\delta=2.29$ ppm'deki singlet pik kaybolmuştur. Hedeflenen (2) bileşiğinin aromatik protonlarına ait pikler beklendiği gibi 8.15-7.71 (m, 5H, ArH), 7.60-7.11 (m, 9H, ArH) ppm'de alifatik protonlara ait piklerin 4.28-4.08 (m, 4H, O-CH₂), 3.99-3.66 (m, 4H, O-CH₂) ppm'de ortaya çıkması reaksiyonunun oluştuğunu işaret etmektedir. (2) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 8) $\delta=113.23$ ppm'de görülen karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik karbonlara ait rezonanslar 157.09, 153.21, 130.07, 130.96, 129.59, 128.10, 126.78, 124.95, 123.44, 116.11, 114.48, 110.64, 108.34 ppm'de, alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 71.70, 70.24 ppm'de gözlenmiştir. LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 9) karakteristik moleküler iyon pikleri $m/z=537$ [M+K]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Metalsiz ftalosiyanın (3); (2) bileşiğinin bir Schlenk tüpünde n-pentanol, DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 160°C'de kaynatılması sonucu (3) bileşiği elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ürün (3) kloroform: metil alkol (9.5:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılmasıyla %38 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (2) 2235 cm⁻¹'de gözlenen C≡N gruplarına karşılık gelen gerilim titreşiminin metalsiz ftalosiyanın bileşiği (3) için alınan IR spektrumlarında (Ek Şekil 10) gözlenmemesi, buna karşın ftalosiyanın halkasında 3285 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu ilgili yapının oluştuğunu göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (3) ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 11) aromatik protonlar sinyaller 7.44-7.38 (m, 18H, ArH), 7.22-7.20 (m, 18H, ArH), 6.95 (m, 18H, ArH) ppm'de, alifatik protonlara ait sinyaller ise 3.93-3.89 (m, 16H, O-CH₂), 3.79-3.76 (m, 16H, O-CH₂) ppm'de görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (3) ¹H-NMR spektrumunda metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H protonlarının gözlenmemesi agregasyon sebebiyle olabilir [117]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (3) ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) başlangıç bileşiği (2) C≡N grubuna ait $\delta=113.23$ ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların $\delta=155.06$, 153.73, 134.06, 131.32, 130.24, 130.11, 128.54, 128.41, 127.68, 127.02, 126.90, 125.25, 124.41, 123.68, 71.96, 71.38 ppm'de ortaya çıkması önerilen (3) yapısını desteklemektedir. (3) Bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 13) moleküler iyon pikinin $m/z=2015$ [M+3H₂O]⁺ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (3) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroformda alınan

UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 14), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları için $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 710 (5.10), 677 (5.05), 644 (4.80) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyonlar ise $338 (5.09), 290 (5.10) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. D_{2h} simetrisine sahip monomerik metallsiz ftalosiyanınların 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bantları vermeleri karakteristik özelliklerindedir. UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bantlarının belirlenmesi bileşiğin simetrisinin D_{2h} olduğunu göstermektedir [105].

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (4); (2) bileşiğinin kuru CoCl_2 ve 2-(dimetilamino) etanol varlığında mikrodalga fırında $175^\circ\text{C}'de$ 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil renkli ürün sırası ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ürün kloroform: etil alkol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %44 verimle elde edildi. Co(II) ftalosiyanın bileşiği (4) IR spektrumunda (Ek Şekil 15) başlangıç dinitril bileşiğinin (2) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubuna ait 2235 cm^{-1} 'deki ortaya çıkan gerilim titreşiminin kaybolması, siklotramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (4) bileşiği paramanyetik Co(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. (4) Bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 16) moleküler iyon pikinin $m/z=2087 [\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$ 'da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (4) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Kobalt (II) ftalosiyanın bileşiğinin (4) oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 17) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\max} (\log \epsilon)=680 (5.36) \text{ nm}'de$ şiddetli bir absorpsiyon $623 (5.14) \text{ nm}'de$ zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalliftalosiyanınlar için karakteristik bir özelliktir [139]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir [140]. Kobalt(II) ftalosiyanın (4) bileşiği için Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 326 (4.76), 296 (4.83) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. (4) nolu bileşik için elde edilen UV-Vis spektrumu, metalliftalosiyanınlar için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşiği (5); (2) bileşiğinin kuru CuCl_2 ve 2-(dimetilamino) etanol mikrodalga fırında $175^\circ\text{C}'de$ 350W'da 6 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil renkli ürün sırası ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve etil asetat:metil alkol; (9.5:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %40 verimle elde edildi. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 18) başlangıç dinitril bileşiğinin (2) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel gruplarına ait 2235 cm^{-1} deki gerilim titreşiminin

gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bakır(II) ftalosiyanın (5) bileşiği paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. (5) Bileşiğinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 19) moleküler iyon piklerinin $m/z=2073 [\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^{+}$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (5) yapısı ile uyum içerisinde. Bu bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 20) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q bandı $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)=689(5.07)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 626 (4.93) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon ise $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)=338(4.83), 284(4.95)$ nm'de ortaya çıkmıştır. (5) Bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalliftalosiyanınlar için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu ve D_{4h} simetrisine sahip olduğu görülmektedir [138,139].

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (6); (2) bileşiğinin kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 2-(dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında 175°C 'de 350W'da 6 dakika ısıtılmasıyla elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ürün (6) sırası ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve (kloroform:aseton) (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %53 verimle elde edildi. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 21), başlangıç dinitril bileşiğinin (2) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubuna ait 2235 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır. (6) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait (Ek Şekil 22) aromatik gruplardaki protonlara ait sinyaller 7.72-7.68 (m, 28H, ArH), 7.55-7.35 (m, 28H, ArH) ppm'de, alifatik protonlar ait olanlar 4.86-4.52 (m, 16H, O-CH₂), 3.66-3.42 (s, 16H, O-CH₂) ppm'de ortaya çıkmıştır. Çinko (II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki karbon atomlarına ait rezonanslar (Ek Şekil 23) 134.12, 133.40, 132.53, 131.19, 130.65, 129.08, 127.42, 126.36, 121.35, 114.26, 115.72, 108.96, 106.43, 105.34, 73.82, 68.40 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 24) $m/z=2057 [\text{M}]^{+}$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 25) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)=689(5.42)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 620 (4.95) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalliftalosiyanınların karakteristik özelliklerindedir [138].

Gözlenen singlet Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir [139]. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{max}(\log \epsilon)=347$ (5.28), 284 (5.27) nm'de gözlenmiştir. Bileşiğin UV-Vis spektrumu metalliftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir. .

Deneysel kısımda sentezi verilen 6,7,9,10,25,26,28,29-oktahidrobenzo[h]dinaftol[1,2-s:2',1'- α][1,4,13,16,7,10]tetraoksaditiyasikloikosin-2,3-dikarbonitril (7); 2,2-[1,1'-binaftalen-2,2'-diil bis(oksi)]dietanol (2) ve 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen, K_2CO_3 ve NaI asetonitrilli ortamda kaynama sıcaklığında %66 verimle sentezi gerçekleştirildi. Burada K_2CO_3 template reaktif olarak kullanıldı. (2) Bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 26), 3516-3240 daki OH titreşimine ait pikin frekansının kaybolması, $C\equiv N$ gerilim titreşiminin 2231 cm^{-1} de gözlenmesi ve 1H -NMR spektrumunda (Ek Şekil 27), (1) bileşiğinin OH protonuna ait $\delta=2.29$ ppm'deki singlet pik kaybolması (7) oluşumunu desteklemektedir. Bu durum reaksiyonun gerçekleştiğine atfedilebilir. Bu bileşiğin (7) 1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar beklenildiği gibi 8.05-7.87 (m, 6H, ArH), 7.55-7.15 (m, 8H, ArH) ppm'de, alifatik protonlar 4.22-4.02 (m, 12H, O- CH_2), 3.34-3.19 (m, 4H, S- CH_2) ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek şekil 28) $\delta = 115.426$ ppm'de görülen karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik karbonlar 153.74, 142.85, 138.35, 134.05, 130.97, 129.89, 128.43, 127.02, 124.43, 123.53, 120.53, 117.61, 115.42, 112.82 ppm'de, ait alifatik karbonlar 71.95, 71.33, 70.41, 32.70 gözlenmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplananlarla uyum içindedir. LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 29) moleküler iyon piklerinin $m/z = 618 [M]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (8); (7) bileşiğinin kuru $CoCl_2$ ve 2-(dimetilamino) etanol varlığında mikrodalga fırında $175^\circ C$ 'de 350W'da 6 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil renkli ürün (8) sırası ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutulup (etil alkol:aseton) (10:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %51 verimle elde edildi. Co (II) ftalosiyanın bileşiği (8) IR spektrumunda (Ek Şekil 30) başlangıç dinitril bileşiğinin (7) $C\equiv N$ fonksiyonel grubuna ait 2231 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt (II) ftalosiyanın (8) bileşiği paramanyetik Co(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınmamıştır. (8) Bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 31) moleküler iyon pikinin $m/z=2553 [M+Na-$

HJ⁺'da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (8) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 32) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 701 (5.20) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $656 (5.0) \text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalliftalosiyanın için karakteristik bir özelliktir [138,139]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin için Soret bandına ait absorpsiyon $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 320 (5.12), 239 (5.06) \text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. (8) nolu bileşik için elde edilen UV-Vis spektrumlarının, metalliftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşiği (9); (7) bileşiğinin kuru CuCl_2 ve 2-(dimetilamino) etanol varlığında mikrodalga fırında 175°C 'de 350W'da 7 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil renkli ürün sırası ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve (kloroform:metil alkol) (7:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %41 verimle elde edildi. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 33) başlangıç dinitril bileşiğinin (7) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel gruplarına ait 2231 cm^{-1} deki gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bakır (II) ftalosiyanın (9) bileşiği paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınmamıştır. (9) Bileşiğinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 34) moleküler iyon piklerinin $m/z = 2535 [\text{M}]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (9) yapısı ile uyum içerisindedir. Bakır(II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 35) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerin den kaynaklanan Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 713 (5.27) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $659 (5.03) \text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon ise $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 341 (5.02) \text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. (9) bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalliftalosiyanın için elde UV-Vis spektrumu ile uyumlu ve D_{4h} simetrisine sahip olduğu görülmektedir [139,140].

Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (10); (7) bileşiğinin susuz NiCl_2 ve 2-(dimetilamino) etanol varlığında mikrodalga fırında 175°C 'de 350W'da 8 dakika ısıtılarak elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ürün (10) sıra ile su, alkol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve (kloroform:aseton) (8:2) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak

saflaştırılıp %35 verimle sentezlendi. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (10) IR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 36) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen 2231 cm^{-1} 'de şiddetli gerilim titreşimlerinin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterir. (10) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait (Ek Şekil 37) aromatik gruplardaki protonlara ait sinyaller $7.68\text{-}7.64$ (m, 28H, ArH), $7.49\text{-}7.30$ (m, 28H, ArH) ppm'de, alifatik protonlara ait sinyaller ise $4.03\text{-}4.00$ (m, 48H, O-CH₂), $3.73\text{-}3.66$ (m, 16H, S-CH₂) ppm'de ortaya çıkmıştır. Nikel (II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki karbon atomlarına ait rezonanslar (Ek Şekil 38) 167.94 , 152.53 , 144.99 , 133.87 , 132.58 , 131.18 , 130.01 , 129.08 , 124.56 , 122.04 , 118.89 , 111.14 , 105.00 , 101.28 , 72.03 , 70.98 , 69.40 , 32.87 ppm'de gözlenmiştir. (10) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 38), $[M]^+$ piki $m/z=2570$ $[M+K]^+$ 'da ortaya çıkmış olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, önerilen (10) nolu bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Nikel(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 39) Q bandı, $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon)=707$ (4.96) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 650 (4.89) nm'de omuz şeklinde zayıf bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Metalliftalosiyanınlar için singlet Q bandı ve bunların metalsiz türlerinde yarılmış Q bandının gözlenmesi karakteristik özelliklerindedir. Sübstitue ve sübstitue olmamış metalliftalosiyanınlerde tekli Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir [138, 139]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (10) UV-Vis spektrumlarında gözlenen şiddetli tekli Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisine sahip olduğunun göstergesidir. Soret bandında gözlenen absorpsiyon bandı ise $(\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 314$ (4.04) nm'de ortaya çıkmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kaydı bulunmayan 10 yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(oksi)]dietanol (1); 1,1'-binaftalen-2,2'-diol ile 2-kloroetanol ve NaOH 'in etil alkollü ortamda azot atmosferindeki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Daha sonra 6,7,22,23-tetrahidrobenzo[e]dinaftol[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10] tetraoksasiklotetradecin-2,3-dikarbonitril (2) bileşiği; 2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diil bis(oksi)]dietanol (1) ile 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen K_2CO_3 varlığında asetonitrilli ortamda sentezlenmiştir. 6,7,9,10,25,26,28,29-oktahidrobenzo[h]dinaftol[1,2-s:2',1'- α][1,4,13,16,7,10]tetraoksaditiyasikloikosin-2,3-dikarbonitril (7) bileşiği; 2,2'-[1,1'-binaftalen-2,2'-diil bis(oksi)]dietanol (1), 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen ve K_2CO_3 kullanılarak asetonitrilli ortamda sentezi gerçekleştirilmiştir. 6,7,22,23-tetrahidrobenzo[e] dinaftol[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10]tetraoksasiklotetradecin-2,3-dikarbonitril (2), nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonuyla (2) bileşiğinin n-pentanollü ve katalitik miktarda piridinli ve DBU'lu ortamda (3) nolu metallsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferi altında 24 saat $160^\circ C$ 'de karıştırılarak kaynatılması sonucunda elde edilmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (4) ve (8), bakır(II) ftalosiyanın (5) ve (9), çinko(II) ftalosiyanın (6), nikel(II) ftalosiyanın (10) bileşikleri sırasıyla kuru $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ ve $CuCl_2$ tuzlarının mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak $175^\circ C$, 350 W'da 6-7-8-9 dakika bekletilmesi sonucunda elde edildiler.

Ftalosiyanınların uygulama alanlarının genişliği, sentez ve ticari önemlerini her geçen gün artırmaktadır. Fotodinamik terapide (PDT) kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde, enerji santrallerinde fotovoltaiik hücre elemanı olarak, okunan-yazılan disklerde (CD) veri depolanmasında, katalizör olarak benzinin oktan sayısını artırmada, düşük sıcaklıklarda hidrokarbonların yükseltgenmesinde, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde kullanılmaları gibi teknolojik kullanım alanlarına uygulanabilmeleri büyük bir hızla artmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanınlar, benzindeki kükürdün uzaklaştırılmasında ve ham petrol içindeki zehirli kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Sentezi gerçekleştirilen yeni kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin bu amaçlar için kullanılabileceği düşünülmektedir. Günümüzde renklendirici olarak bakır ftalosiyanınlar kullanılmaktadır. Sentezlenen yeni bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin boyar

madde sanayinde kullanılmalarının mümkün olabileceği düşünölmektedir. Ftalosiyenin 600-700 nm civarında maksimum absorbands vermeleri sayesinde, havadaki toz, bakteri ve virüs gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizör görevi görürler. Sentezlen yeni ftalosiyenin bileşiklerinin bu bölgede maksimum absorbands vermeleri, sözü edilen alanlarda kullanılmaları imkânını bulabilirler. Aynı zamanda sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler, bu alanda sentezi gerçekleştirilecek bileşikler için model bileşikler olarak kullanılabilirleri düşünölmektedir.

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. Kettle, S.F.A., Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Pres, New York, 1998.
4. Smith, P.A.S. ve Benjamin, W.A., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Voi. II, Second Edition, New York, 1966.
5. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
6. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.
7. Lindoy, L. F. ve Busch, D.H., Preparative Inorganic Reactions, 6, Interscience, New York, 1971.
8. Kyba, E.P., Hegelson, R.C., Madan, K., Gokel, G.W., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D.J., Host-guest Complexation Concept and Illustration, J. Am. Chem. Soc., 99(1977)2564-2571.
9. Cram, D.J., The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes, Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
10. Lehn, J.M., Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Reseptör Molecules, Püre and Appl. Chem., 50 (1978) 871 -892.
11. Lehn, J.M., Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules and Molecular Devices, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 89-112.
12. Lehn, J. M., Supramolecular Chemistry, VCH, New York, 1995.
13. Schill, G., Catenanes, Rotaxanes and Knots, Academic Press, New York, 1971.
14. Agam, G., Grovier, D. ve Zilkha, A., Studies on the Formation of Topological Isomers by Statistical Methods, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 5206-521.
15. Agam, G. ve Zilkha, A., Synthesis of a Catenane by a Statistical Double-Stage Method, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 5214-5216.

16. Shen, Y.X., Xie, D. ve Gibson, H.W., Polyrotaxanes Based on Polyurethane Backbones and Crown Ether Cyclics. 1. Synthesis, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 537-548.
17. Martinez-Diaz, M.V., Rodriguez-Morgade, M.S., Feiters, M.C., Van Kan, P.J.M., Nolte, R.J.M., Stoddart, J.F. ve Torres, T., Supramolecular Phthalocyanine Dimers Based on the Secondary Dialcylammonium Cation / Dibenzo-24-crown-8 Recognition Motif, Org. Lett., 2 (2000) 1057-1060.
18. Izatt, R.M., Cherislensen, J.J., John Wiley ve Sons, Synthesis of Macrocycles, 1987.
19. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands In Situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
20. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of the Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
21. Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds First Edition Plenum Press, London, 1980.
22. Pedersen, C.J., New Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., 92, 2 (1970) 391-394.
23. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P. ve Blanzat, J., Synthesis and Properties Physiques de Systemes Diaza-Polyoxa-Macrobicycliques, Tetrahedron, 29 (1973) 1629-1645.
24. Parker, D., Lehn, J.M. ve Rimmer, J., Mono and Di Nuclear Rhodium and Palladium Complexes of Macrocyclic Ligands Containing the 2,6-di(thiomethyl) Pyridine Sub-Unit, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., (1985) 1517-1521.
25. Dann, J.R., Chiesa, P.P. ve Gates, J.W., Sulfur-Containing Large-Ring Compounds The Preperation of 4,7,13,16-tetraoxa-1,10-dithiaacyclooctadecane and Related Compounds, J. Org. Chem., 26 (1961) 1991-1995.
26. Pelissard, D. ve Louis, R., Ligands Macrocycliques Pentedendates, Tetr. Letters, 13 (1972) 4589-4592.
27. Dunitz, J.D, Dobler, M., Seiler, P. ve Phizacke, R.P., Crystal-Structure Analyses of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane and Its Complexes With Alkali Thiocyanates, Acta Cryst. Sec. B-Struc. Sci. B., 30 (1974) 2733-2738.
28. Kimura, K., Maeda, T. ve Shono, T., Extraction of Alkali-Metal Picrates With Poly(crown ether) and Bis(crown ether), Talanta, 26, 10 (1979) 945-949.

29. Bush, M.A, ve Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers Crystal-Structures of dibenzo-30-crown-10 (2,3-17,18-dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaoxacyclotriaconta-2,17-diene) and of Its Complex Potassium Iodide, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 3 (1972) 345-348.
30. Mallinso, P.R, ve Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers 1-2 Complex Formed Between Potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclo-pentadecin (benzo-15-crown-5), J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 12 (1972) 1818.
31. Herceg, M. ve Weiss, R., The Structure of a Macrocyclic Copper II Complex; dichloro-(1,7,10,16-tetraoxa-4, 13-diazacyclooctadecane) Copper II, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6(1970) 435.
32. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36, 2 (1971) 254-257.
33. Baudoul, F., Borcy, A., Mommerency, S., Vanderwegen, P. ve Jannes, G., The Influence of Water On Cyanide Displacement of 1-Halobutanes Using 18-crown-6 Ether As Phase Transfer Catalyst, J. Mol. Cat A: Chem., 107 (1996) 351-358.
34. Montanari, F., Landini, D. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalyzed-Reactions, Topics in Current Chemistry, 101 (1982) 147-200.
35. An, H., Bradshaw, J.S. ve Izatt, R.M., Macropolycyclic Polyethers (Cages) and Related Compounds, Chem. Rev., 92 (1992) 543-572.
36. Bell, T.W. ve Firestone, A., Torands: Rigid Toroidal Macrocycles. Calcium Sequestration by a Member of This New Ligand Class, J. Am. Chem. Soc., 108(25) (1986) 8109-8111.
37. Ransohoff, J.E.B. ve Staab, H., En Route To Hexaaza-Kekulene, Tetrahedron Letters, 26, 50 (1985) 6179-6182.
38. Gutsche, C.D. ve Muthukrishnan, R., Calixarenes 1. Analysis of the Product Mixtures Produced by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with Para-substituted Phenols, J. Org. Chem., 43, 25 (1978) 4905-4906.
39. Gutsche, C.D., Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, 1, Stoddart, J.F., ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
40. Vicens, J. ve Böhmer, V., Calixarenes : A Versatile Class of Macrocyclic Compounds, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1991.
41. Tabatabai, M., Vogt, W. ve Böhmer, V, Calix[4]arenes with Resorcinol Units Incorporated in 2,6-position, Tetrahedron Lett., 31 (1990) 3295-3298.
42. De Diesbach, H. ve Von Der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.

43. Dandridge, A. G., Drescher, H.A. ve Thomas, J., British Patent., Dyes, 322 (1927) 169.
44. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., VCH, New York, Phthalocyanines : Properties and Applications, 4, 1996.
45. Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1934) 1027-1031.
46. Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. The Structure of the Phthalocyanines, J. Chem., (1934) 1033-1037.
47. Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1935) 615-619.
48. Mc Keown, N.B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres., 1998.
49. Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
50. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
51. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., Large Metal Ioncentered Template Reactions Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.
52. Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., Large Metal Ioncentered Template Reactions Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
53. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes. J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
54. Rollman, L.D. ve Iwamoto, R.T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper and Metal-Free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
55. Weber, J.H. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands, XIX Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4^I , 4^{II} , 4^{III} , Tetrasulfophthalocyanine, Inorg Chem., 4 (1965) 469-471.
56. Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato) Iron and Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, Inorg. Chem., 23 (1984) 1065.

57. Kempa, A. ve Dobrowolski, J., Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Forms Can. J. Chem., 66 (1988) 2553.
58. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1994) 1359.
59. Farrel, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. ve James, B.R., Phthalocyanine Complexes of Ruthenium (II), Inorg. Chim. Acta., 28 (1978) 144-146.
60. Koçak, M.B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., A New Double-Decker Lu(III) Diphthalocyanine with Eight Peripheral Benzo(15-crown-5) Units, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33 (2003)1527–1533.
61. Bilgin, A., Bertem B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18, 4 (2006) 361-369.
62. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of Novel Copper (II), Polyhedron, 16 (1997) 2335-2339.
63. Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., Tetrathia Macrocycle-Bridged Dimeric with Hekzaxis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 227-237.
64. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions Chemical and Spectral Studies of The “Superphthalocyanine” Dioxocyclopentakis (1 imino isoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
65. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
66. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-Planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907-2909.
67. 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.
68. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-di substituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
69. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.

70. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, 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.
71. Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S., Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1980) 1277-1280.
72. Tomado, A., Saito, S. ve Shiraishi, S., Synthesis of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1983) 313.
73. Kobayashi, N., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. (Eds.), 2 (Chapter 3), VCH, New York, Phthalocyanines-Properties and Applications, 1992.
74. Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and The Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1994) 1419-1423.
75. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
76. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3),9(10),16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
77. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Synthesis of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
78. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
79. Linben, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
80. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Möessbauer Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
81. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., In Phthalocyanines Properties and Applications, 4 (1996) 1-18.
82. Greenberg, S., Lever, A.B.B. ve Leznoff, C.C., Can. J. Chem., 66 (1958) 3879.
83. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.

84. Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H. ve Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of a Zinc (II) Phthalocyanine [8]³-arborol., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1998) 1215–6.
85. Brevis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M. ve Mckeown, N.B., Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, Angew. Chem. Int Ed., 37 (1998) 1092–4.
86. Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M. Leznoff, C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity and Redox Properties of a Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem., 26 (1987) 891-899.
87. Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 219-221(2001) 99-123.
88. Kobayashi, N., Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 345–353.
89. Gök, H.Z., Kaşık Donörlü Makrosiklik Grup İçeren Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
90. Özer, M., Altındal, A., Özkaya A.R, Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical, Elektrochemical and Gas Sensing Properties of a Novel Cyclic Borazine Derivative Containing Three Phthalocyaninato Zinc (II) Macrocycles, Synthetic Metals, 155 (2005) 221-231.
91. Kroenke, W.J. ve Kenney, M.E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251.
92. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2 (1993) 197-222.
93. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
94. Cohen, T. ve Myers, M., Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53(1988) 460-462.
95. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., In Properties and Applications, 2 (1993) 1-42.
96. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., In Comprehensive Supramolecular Chemistry, 9 (1996) 283-312.

97. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol. Chem., 189 (1988) 2533-2534.
98. Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Coordinating Group General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719.
99. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287.
100. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles Part XXVIII. Adducts from Diiminozindoline 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.
101. Stilmann, M. J. ve Thomson, A. J., Assignment of the Charge-Transfer Bands In Some Metal Phthalocyanines Evidence For The $S=1$ State of Iron (II) Phthalocyanine In Solution, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70 (1974) 790-804.
102. Minor, P.C., Gouterman, M. ve Lever, A.B.P., Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, Inorg. Chem., 24 (1985) 1894.
103. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
104. Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705.
105. Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.M.J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
106. Monohan, A.R., Brado, J.A. ve De Luca, A.F., The Dimerization of a Copper (II)-Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene, J. Phys. Chem., 76 (1972) 446-449.
107. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6074.
108. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.

109. Hale, P.D., Pietro, W.J., Ratner, M.A., Ellis, D.E. ve Marks, T. J., On the Electronic Structure of Substituted Phthalocyanines: A Hartree-Fock-Slater Study of Octacyano and Octafluoro-Substituted(Phthalocyaninato)Silicon Dihydroxide, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5943-5947.
110. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
111. Gaspard, S. ve Maillard, Ph., Structure Des Phthalocyanines Tetra Tertio-Butylees Mechanisme De La Synthese, Tetrahedron, 43 (1987) 1083-1090.
112. Oliver, S.W. ve Smith, T.D., Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxide Anion, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (1987) 1579-1582.
113. Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. ve Van Lier, J.E., The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- tetrahydroxyphthalocyanines, Can. J. Chem., 72 (1994) 1990-1997.
114. Zhang, Q.,Chen, H.,Liu, Y. ve Huang, D., Study on The Transformation of Metal-Free Phthalocyanine Polymorph Crystals by Organic Solvent Treatment, Dyes and Pigments, 63 (2004) 11-16.
115. Ebert, Jr. A.A. ve Gottlieb, H.B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
116. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
117. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J. ve Nolte, R.J.M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2173-2175.
118. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Luquid Crystalline Crow Ether-Substituted Phthalocyanines; Towad Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
119. Engelkamp, H. ve Nolte, R.J.M., Molecular Materials Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
120. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D.F. ve Armstrong, N.R., Highly Ordered Thin Films of Octasubstituted Phtbalocyanines, J. Am. Chem., 121 (1999) 8628-8636.

121. Luo, Q., Tian, H., Chen, B. ve Huang, W., Effective Non-Destructive Readout of Photo Chromic Bisthiényleneephthalocyanine Hybrid, Dyes and Pigments, 73 (2007) 118-120.
122. Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, 27 (2006) 2–18.
123. George, R.D., Phthalocyanines As Thin Film Chemical Sensors, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
124. Bencj, B.A., The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
125. Penga, Y., Linb, Z., Huangb, J. ve Chenb, N., Synthesis, Separation and Characterization of Amphiphilic 2,10-di-sulfonato-18,26-di-phthalimidomethyl Phthalocyanine Zinc Di-Potassium Salt by Template Reaction, Dyes and Pigments, 67 (2005) 145-151.
126. Chaabane, R.F., Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Film Transistors; The Effects of Ozone , Mat. Sci. Eng. C., 26 (2006) 551-554.
127. Fleischer, M., Simon, E., Rumpel, E., Ulmer, H., Harbeck, M., Wandel, M., Fietzek, C., Weimar, U. ve Meixner, H., Detection of Volatile Compounds Correlated to Human Diseases Through Breath Analysis with Chemical Sensors, Sensors and Actuators, B, 83 (2002) 245-249.
128. Hohnholza, D., Steinbrecherb, S. ve Hanack, M., Applications of Phthalocyanines in Organic Light Emitting Devices, J. Mol. Struct., 521 (2000) 231–237.
129. Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties., J. Chem. Soc., (1986) 932-933.
130. Langa, F. ve Barra, E., Contemp. Org. Synth., (1997) 373-386.
131. Lewis, D.A. ve Summers, J.D., J. Polym. Sci., 30 (1992) 1647-1653.
132. Fini, A. ve Breccia, A., Pure Appl. Chem., 71 (1999) 4573-4579.
133. Coquerel, Y. ve Rogriguez, J., Eur. J. Org. Chem., (2008) 1125-1132.
134. Whittaker, A.G., Michael, D. ve Mingos, P., J. Chem. Soc., (1995) 2073-2079.
135. Loupy, A., Hamelin, J. ve Mathe, D., Synthesis, (1998) 1213-1217.
136. Perrin, D. ve Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1989.

137. Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D. ve Değirmenciöğlu, İ., Synthesis and Characterization of New Metal-Free Phthalocyanine Substituted with Four Thiamacrobicyclic Moieties, J. Chem Soc. Chem. Commun., (2001) 285-286.
138. Pullen, A.E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., Syhthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substitued Dinitriles and Porphyrazines, Eur.J.Inorg. Chem., (1999) 269.
139. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69.