



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür DOĞAN

KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK
GRUP İHTİVA EDEN YENİ BİR
FTALOSİYANİN SENTEZİ VE METAL
İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2015

**T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA
EDEN YENİ BİR FTALOSİYANİN SENTEZİ VE
METAL İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Özgür DOĞAN

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANİYE
TEMMUZ-2015**

TEZ ONAYI

KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA EDEN YENİ BİR FTALOSİYANİN SENTEZİ VE METAL İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özgür DOĞAN tarafından Doç. Dr. Halil Zeki GÖK danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Halil Zeki GÖK
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

Üye: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
Kimya Anabilim Dalı, KTÜ

Üye: Doç. Dr. İrfan ACAR
Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, KTÜ

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

(İmza)

Özgür DOĞAN

ÖZET

KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA EDEN YENİ BİR FTALOSİYANİN SENTEZİ VE METAL İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özgür DOĞAN
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Halil Zeki GÖK

Temmuz 2015, 83 sayfa

Bu çalışma, 18 üyeli karışık donörlü makrosikliklerin periferal olarak bağlı olduğu metalsiz ftalosiyanın ve metalli ftalosiyanın sentezini bildirmektedir. Makrosiklik ligand ve ftalosiyanın türevlerinin spektroskopik ve metal iyon bağlama özellikleri incelenmiştir. Bu amaç için, metalsiz ftalosiyanın ve metalli ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumları DMF ve THF içerisinde alınmıştır. Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Co(II) gibi metal pikratlarının sulu fazdan organik faza taşınımı, makrosiklik ligand ve metalli ftalosiyanın bileşikleri kullanılarak sıvı sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile çalışılmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, UV-Vis ve kütle spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik Bileşik, Ftalosiyanın, Çözücü Ekstraksiyonu

ABSTRACT

SYNTHESIS OF A NOVEL PHTHALOCYANINE CONTAINING MIXED-DONOR MACROCYCLES AND ITS METAL-ION BINDING PROPERTIES

Özgür DOĞAN

M.Sc., Science Programme of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halil Zeki GÖK

July 2015, 83 pages

This study describes the synthesis of a metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines peripherally substituted by macrocycles of 18-membered with mixed donor atom sets. The spectroscopic and metal ion binding properties of macrocyclic ligand and its phthalocyanine derivatives have been examined. For these purposes, electronic absorption properties for metal-free phthalocyanines and metallophthalocyanines were studied in dimethylformamide and tetrahydrofuran. The liquid-liquid extraction of metal picrates such as Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Co(II) from aqueous phase to the organic phase was carried out using macrocyclic ligand and metallophthalocyanines. All new compounds were characterized by a combination of elemental analysis and ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV-Vis and MS spectral data.

Key Words: Macrocyclic Compound, Phthalocyanine, Solvent Extraction

Sevgili Aileme...

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Bölümüne,

Tez çalıőmalarım sırasında, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ve deneyimi ile beni yönlendiren, akademik çalıőmalarımda gerekli olan her türlü imkanı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam sayın **Doç. Dr. Halil Zeki GÖK**'e en içten dileklerle,

Laboratuvar çalıőmalarım ve bilimsel hazırlık aőamasında birlikte çalıőtıėım maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, fikir ve yardımlarını eksik etmeyen değerli arkadaşlarım **Levent KEKEÇ**'e, **Soner KÜLOėLU**'na ve **Esra EKER**'e,

Bu tez alıőması 109T806 nolu TÜBİTAK projesinin bir kısmını oluşturmaktadır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan biricik ve sevgili **AİLEM**'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri	3
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	5
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri.....	8
1.3. Taç Eterler ve Sentezi	9
1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler	10
1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler	11
1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler	11
1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler.....	12
1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri.....	12
1.4.5. Oksijen Donörlü Makrosiklikler.....	13
1.5. Ftalosiyanimler	14
1.5.1. Ftalosiyanimlerin tanımı ve tarihçesi	14
1.5.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	18
1.5.3. Ftalosiyanimlerin genel sentez metodları	19
1.5.3.1. Metalsiz ftalosiyanim(H_2Pc) sentezi.....	19
1.5.3.2. Metalli ftalosiyanimler	20
1.5.4. Genel Saflaştırma Yöntemi	21
1.5.5. Ftalosiyanim Bileşiklerinin Türleri	23
1.5.5.1. Sandviç ftalosiyanimler (MPC_2).....	23
1.5.5.2. Subftalosiyanimler (SubPc).....	24
1.5.5.3. Süperftalosiyanimler (SüperPc).....	24
1.5.5.4. Polimerik ftalosiyanimler	24
1.5.5.5. Asimetrik Ftalosiyanimler	25

1.5.5.6.	Kiral Ftalosiyeninler	26
1.5.5.7.	Top-tipi ftalosiyeninler	27
1.5.6.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	28
1.5.6.1.	UV-Vis spektroskopisi	28
1.5.6.2.	¹ H-NMR spektroskopisi	29
1.5.7.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	30
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	32
3.	MALZEME VE YÖNTEM	38
3.1.	Kullanılan Cihazlar	38
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	38
3.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	39
3.3.1.	4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) Bileşiğinin Sentezi	39
3.3.2.	2-Kloro-N-(2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-4,5-disiyano fenilsulfanil}-fenil)-asetamid (2) Bileşiğinin Sentezi	39
3.3.3.	6,13-Diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16] tetratiya-diazasiklooktadesin-21,22-dikarbonnitril (3) Bileşiğinin sentezi	41
3.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	43
3.4.1.	Metalsiz Ftalosiyenin (4) Bileşiğinin Sentezi (H ₂ Pc)	43
3.4.2.	Kobalt(II) Ftalosiyenin (5) Bileşiğinin Sentezi (CoPc)	44
3.4.3.	Çinko(II) Ftalosiyenin (6) Bileşiğinin Sentezi (ZnPc)	45
3.5.	Sentezlenen Bileşiklerle Ekstraksiyon Çalışmaları	47
3.5.1.	Ekstraksiyonda Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler	47
3.5.2.	Ekstraksiyon	48
3.5.3.	%Ekstraksiyonun Hesaplanması	49
3.5.4.	Çalışma Grafikleri	50
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	52
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	74
	EKLER	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. (2) Bileşiğın analiz verileri	41
Çizelge 3.2. (3) Bileşiğının analiz verileri	42
Çizelge 3.3. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğının analiz verileri	44
Çizelge 3.4. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) bileşiğının analiz verileri.....	45
Çizelge 3.5. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğının analiz verileri.....	47
Çizelge 4.1. Sulu metal pikratlarının (3), (5) ve (6) bileşiklerini kullanarak organik faz içine ekstraksiyonu	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Makrosiklik bileşiklere örnekler	6
Şekil 1.2.	Makrosiklik bileşiklere örnekler	6
Şekil 1.3.	Makrosiklik-iyon kompleksi	7
Şekil 1.4.	İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi	10
Şekil 1.5.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentezi.....	11
Şekil 1.6.	4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza makrosikliği.....	11
Şekil 1.7.	Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	12
Şekil 1.8.	Oksijen-azot-kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler.....	12
Şekil 1.9.	1,7-Ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan.....	13
Şekil 1.10.	Oksijen donör atomuna sahip bazı makrosiklikler	13
Şekil 1.11.	12-Taç-4, 15-taç-5 ve 18-taç-6 bileşikleri.....	14
Şekil 1.12.	Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişkiler.....	15
Şekil 1.13.	Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi.....	16
Şekil 1.14.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri	17
Şekil 1.15.	Metalli ftalosiyanınların ideal geometrileri.....	18
Şekil 1.16.	Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sistemi.....	19
Şekil 1.17.	Metalsiz ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 1.18.	Metalli ftalosiyanınların sentez yöntemleri.....	21
Şekil 1.19.	Asimetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomerik karışımı... ..	25
Şekil 1.20.	Periferal olmayan konumlardan BiNOL ile bağlanmış ftalosiyanın bileşikleri.....	27
Şekil 1.21.	İlk top-tipi ftalosiyanın bileşiği.....	27
Şekil 1.22.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları.....	29
Şekil 2.1.	Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter bağlı ftalosiyanın.....	32
Şekil 2.2.	Kükürt, azot ve oksijen donör atomlarını içeren makrosiklik ve makrobisiklik örnekler	33
Şekil 2.3.	Bir seri karışık donörlü makrosiklik bileşiğinin sentezi.....	34

Şekil 2.4. Porfirazin bileşiği	34
Şekil 2.5. Ftalosiyanın bileşiği	35
Şekil 2.6. L-prolinol bağlı ftalosiyanın ve BİNOL ihtiva eden bir başka ftalosiyanın.....	36
Şekil 2.7. Optikçe aktif hidrobenzoin içeren mono ve polimerik çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri	36
Şekil 2.8. İlk top-tipi ftalosiyanın bileşiği, Odabaş vd,'nin sentezlediği top-tipi ftalosiyanın	37
Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin elde ediliş tepkimesi.....	39
Şekil 3.2. (2) Bileşiğinin elde ediliş tepkimesi.....	40
Şekil 3.3. (3) Bileşiğinin elde ediliş tepkimesi.....	42
Şekil 3.4. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin sentezi (H ₂ Pc).....	43
Şekil 3.5. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin sentezi (CoPc).....	45
Şekil 3.6. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin sentezi (ZnPc)	46
Şekil 3.7. Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis)	50
Şekil 3.8. Pb ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis).....	51
Şekil 4.1. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (4) DMF ve THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumu.....	55
Şekil 4.2. Kobalt (II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin farklı çözücülerde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu.....	56
Şekil 4.3. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin farklı çözücülerde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu	57

SİMGELER ve KISALTMALAR

Ac	: Antrasen
CDCl ₃	: Dötero kloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: N,N-dimetil formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
MPc	: Metal ftalosiyenin
MS	: Kütle spektroskopisi
Nc	: Naftaftalosiyenin
NLO	: Non-lineer optik
nm	: Nanometre
IR	: IR spektroskopisi
Phc	: Fenantren
Py	: Piridin
R	: Alkil
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
[L]	: Ligand deriřimi
[Pic ⁻]	: Pikrat anyon deriřimi
%E	: Yüzde ekstraksiyon
λ	: Dalga boyu
MS	: Kütle spektrometresi
A	: Absorbans
Å	: Angström
⁰ C	: Santigrat derece
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
ppm	: Kimyasal kayma deęeri
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler iyon sinyali
Üst İndisler	
0	: Santigrat derece

1. GİRİŞ

Pedersen'in ilk makrosiklik bileşiğin sentezi ve kompleksleşme özelliklerini bildirdiğinden bu yana, bu bileşiklerin metal iyon bağlama, spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve termodinamik kararlılıkları gibi eşsiz özelliklerini incelemek için yüzlerce makrosiklik bileşiği sentezlenmiştir (Pedersen, 1967; Izatt, vd., 1985). Makrosiklik bileşiklerin metal-iyon kimyasını anlamak oldukça önemlidir. Çünkü, makrosiklik ligandlar ve bunların kompleksleri, biyolojik ortamlarda katyon taşınımı, oksijen taşınımı ve fotosentezin mekanizması gibi birçok biyolojik sistemde kritik rol oynarlar (An, vd., 1992; Lindoy, 1989). Makrosiklik bileşiğin yapısal tasarımı, metal iyonu ile seçimli kompleksleşme için anahtar basamaktır. Makrosiklik halkadaki donör atomlarının seçimi oldukça önemlidir (Hancock ve Martell, 1989). Donör atomu seçimi için sert-yumuşak-asit-baz kavramı öncelikli rehber olarak kullanılabilir. Sert eter oksijeni içeren makrosiklik bileşikler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı seçimlilik gösterirken, yumuşak kükürt atomu içeren makrosiklik bileşikler genellikle yumuşak geçiş metallerine karşı seçimlilik gösterirler (Chartres, vd., 2006). Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon özelliklerini geliştirmek için, halka büyüklüğü, bağlı grupları farklılandırılması, halkadaki donör atomlarının tipi ve sayısı gibi birçok farklı parametre ile değişiklik yapılabilir (An, vd., 1992, Qiu, vd., 2009).

Linstead ilk ftalosiyanın sentezini (Byrne, vd., 1934), literatüre bildirdikten sonra ftalosiyanın kimyası çok hızlı bir şekilde gelişmiştir. Ftalosiyanın sentezi ve bu bileşikler ile ilgili diğer çalışmalar, fotodinamik kanser terapi, optik okuma-yazma diskleri, gaz sensör, korozyon inhibitörleri ve elektrokromik ekranlar gibi alanlarda yaygın kullanılabilme potansiyellerinden dolayı oldukça yoğun şekilde çalışılmaya devam etmektedir (Master, vd., 2010; Zhao, vd., 2005; Mortimer, vd., 2006). Ftalosiyanın iskeletine taç eter yapısının bağlandığı ilk örnek 1986 yılında sentezlenmiş ve bu bileşiğe ait alkali metal iyon bağlama özellikleri incelenmiştir (Koray, vd., 1986). Özellikle, ftalosiyanın iskeletine azot kükürt donör atomlarını içeren makrosiklik bileşiklerin eklenmesi, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarına karşı seçimliliği artırmaktadır.

Günümüzde, karşılaşılan en önemli problemlerden biri ekolojiye bırakılan değerli ve ağır metallerdir. Kadmiyum, civa, arsenik, kurşun ve krom gibi ağır metaller, yüksek yoğunluklara sahiptirler ve çok düşük derişimlerde bile zehirleyici özellik gösterirler (Duffus, 2002).

Birçok enzim ve protein, birçok metal iyonunu bağlayabilecek amino, karboksik, tiyol, tiyolat gibi donör yerlerine sahiptir. Özellikle, tiyol ve tiyolat grupları gümüş (I) ve civa (II) gibi yumuşak metalleri oldukça kuvvetli şekilde bağlarlar (Manahan, 1992; Izatt, vd., 1995). Toprak ve su içerisinde ağır metal kirlilik seviyesi, endüstriyel üretimdeki metal kullanımına bağlı olarak hızlı bir şekilde artmaktadır (Liu, vd., 2011). Bu durum, insanların ağır metal ve bunların zehirleyici özelliklerine maruz kalma riskini de artırmaktadır. Gümüş, paladyum, platin ve altın gibi değerli metaller, katalizör, enerji ve elektronik endüstrisi gibi ticari sektörlerde oldukça geniş şekilde kullanılmaktadır (Zheng, vd., 2014). Ağır metallerin zehirli etkileri ve değerli metallerin ticari önemlerinden dolayı, bu elementlerin su ortamından ayrılması ve çekilmesi çok gereklidir ve bu işlem yoğun şekilde istenmektedir (Chand, vd., 2009; Yordanov ve Roundhill, 1998). Metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılması için birçok yöntem vardır. Çözücü ekstraksiyonu, gümüş, civa, kadmiyum ve kurşun gibi metal iyonlarını içeren atık suların iyileştirilmesi için çok geniş bir şekilde kullanılan elverişli bir yöntemdir. Makrosiklik bileşikler, metal iyonları ile yaptıkları kuvvetli kompleksleşme özelliklerinden dolayı, ağır ve değerli metallerin su ortamından çözücü ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmasında oldukça geniş şekilde kullanılmaktadır (Hassan ve El-Wakil, 2003; Shin, vd., 2011; Bose, vd., 2002; Kabay, vd., 2013).

Yapılan çalışmalar, az sayıda çok pahalı olmayan şelatlaştırıcı yapıların mevcut olduğunu ve bunlardan bazılarının endüstriyel alanda uygulama şansı bulunduğunu göstermektedir. Ancak, şelat yapıcı bileşiklerin seçimliliği birçok durumda genel kullanım için yetersizdir. Özellikle, bu yapıların ağır ve değerli metaller ile koordinasyon yapmasının yanı sıra önemli miktarlarda da alkali ve toprak alkali metal iyonlarını bağlamaktadır. Seçimlilik konusundaki bu sorun, bu bileşiklerin kullanım etkinliğini azaltmaktadır. Birçok şelat yapıcı bileşiğin aksine, taç eterler ve

kriptandlar gibi makrosiklik sistemler metal iyon bağlama çalışmalarında kayda değer bir seçimlilik göstermektedir (Yordanov ve Roundhill, 1998).

Literatürde oksijen donörlü makrosiklik yapılar ve bunların iyon bağlama özellikleri çokça çalışılmıştır. Birçok çalışma bu yapıların daha çok alkali ve toprak alkali metallerine karşı ilgi gösterdiğini ortaya koymuştur. Karışık donörlü makrosiklik bileşikler ve karışık donörlü makrosiklik grup taşıyan ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlerine ait örnekler literatürde azdır.

Bu tez kapsamında, karışık donörlü makrosiklik grup ihtiva eden bir makrosiklik bileşiğin ve bunun metalsiz ve metalli ftalosiyanın türevlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu bileşiklerin metal iyon bağlama özellikleri çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, inorganik kimyada kullanılan bir terimdir; bir metal atomu ile bir veya daha çok ligandın oluşturduğu bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiğinin adı “koordine kovalent bağ” dan gelmektedir. Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, tepkime sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla siklik yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile tepkimeye giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır (Bekaroğlu, 1972). Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Werner bu çalışmasında, kararlı bir bileşik olan CoCl_3 tuzu ile yine kararlı bir molekül olan NH_3 'ü farklı miktarlarda reaksiyona soktuğunda

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ bileşiklerini elde etmiştir. Bu bileşikler sırasıyla sarı, mor ve 3. bileşik bazen yeşil, bazen de menekşe renkli elde edilmiştir (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Werner kuramına göre bileşikte iki tip bağlanma mevcuttur. İlk tip bağlanmada merkez metal katyonunun artı yükü, bileşikte bulunan eksi yük ile dengelenir. İkinci tip bağlanmada ise ligand adı verilen molekül veya iyonlar metal iyonuna doğrudan bağlanır. Merkez atomu kuşatan ligandlar genel olarak negatif iyonlar (Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$...) veya nötral moleküller (CO , NH_3 , H_2O) olabilir. NO^+ katyonu gibi kararsız ligandlara az rastlanır. Merkez atoma bağlı ligand sayısına “koordinasyon sayısı” denir (Ölmez ve Yılmaz, 1998). İkinci tip bağlanmada oluşan birime “kompleks iyon” veya “koordinasyon küresi” adı verilir. Koordinasyon küresi tek bir birim gibi davranır. Köşeli parantez dışındaki iyonlar koordinasyon küresinin yükünü dengeler ve çözültide serbest iyonlar şeklinde bulunurlar (Miessler ve Tarr, 1999). Ligandların ve metallerin yapısına bağlı olarak bir metal atomuna 1’den 16’ya kadar atom bağlanabilir. Ancak en yaygını 4 ve 6’dır. Werner, kuramını geliştirirken 4 ve 6 liganda sahip koordinasyon bileşiklerini kullanmıştır (Smith ve Benjamin, 1966). Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin tepkimesinden meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır (Gündüz, 1976).

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

Bu özelliklerin sonucunda koordinasyon bileşiği organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çeker. Bu bileşikleri yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için günümüze kadar birçok teori uygulanmıştır. Werner ve öğrencileri ortaya attıkları teorilerini desteklemek için önerdikleri ve daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini gösterdikleri Valans Bağ Teorisi Werner’e 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Daha sonraki yıllarda ortaya atılan teoriler Kristal Alan Teorisi,

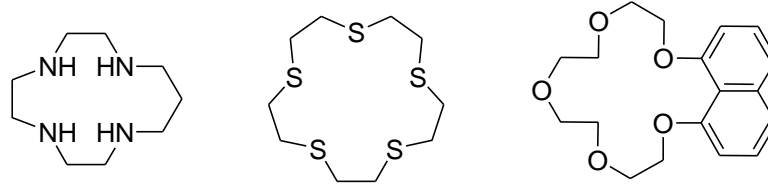
Molekül Orbital Teorisi ve Ligand Alan Teorisidir. Bu teorilerin her biri koordinasyon bileşiklerinin yapılarının belirli kısımlarını açıklayabilmiştir. Bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmada son iki teori günümüzde daha çok kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan makrosiklikler 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç eter bileşikleridir. Taç eterler alkali ve toprak alkali metallere, hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli model olarak kullanılmaktadırlar (Pedersen, 1967). Çalışmaların birçoğu alkali veya toprak alkalilere karşı seçici reseptörlerin yapımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katyonlar, düşük polarlaşabilme yeteneklerinden dolayı sert katyonlar olarak ifade edilirler. Geçiş metalleri ise kolay polarlaşabilmeleri nedeniyle yumuşak katyonlar olarak ifade edilirler.

Koordinasyon bileşikleri, günümüzde tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğinin giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezi ve B₁₂ vitamini gibi biyolojik sistemler için model olarak endüstriyel ve akademik alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir. Kimyasal sensörler, atık sulardan radyoaktif veya zehirli metallerin uzaklaştırılması, membran taşınımı, faz-transfer katalizi ve katyonların seçimli kompleksleşmesi de koordinasyon bileşiklerinin uygulama alanları arasında yer almaktadır (Pedersen, 1967).

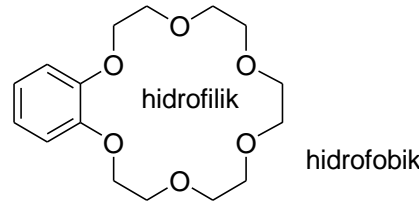
1.2. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeden oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilmektedir. Makrosiklik halkada bulunan hetero atomlar genellikle oksijen, azot ve kükürt gibi atomlar olsa da fosfor, arsenik, silisyum gibi atomlar da nadiren halkada yer alabilir (Şekil 1.1) (Busch, 1978).



Şekil 1.1. Makrosiklik bileşiklere örnekler (Busch, 1978)

Makrosiklik bileşiklerin yapısı incelendiğinde iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik yapıya sahip, esnek olmayan bir iç oyuk (kavite) ile dış kısımda hidrofobik karaktere sahip, esnek bir çevre olduğu görülmektedir (Şekil 1.2) (Sarıgül, 1990). Bu kavitenin büyüklüğü makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısıyla doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman oniki-onyedi üyeli makrosiklik halkalar, beş tane donör atom bulundurduğu zaman onbeş-yirmi bir üyeli makrosiklik halkalar ve altı tane donör atom bulundurduğu zaman da onsekiz-yirmibeş üyeli makrosiklik halkalar oluşur (Izatt, vd., 1991).



Şekil 1.2. Makrosiklik bileşiklere örnekler (Izatt, vd., 1991)

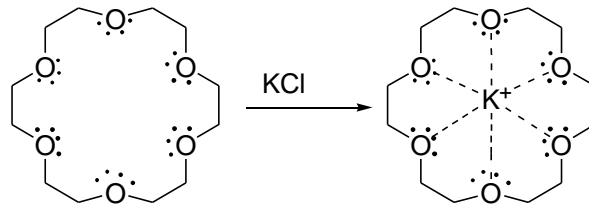
Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metalleriyle kompleks oluştururlarken “sert-sert, yumuşak-yumuşak” uyumuna göre hareket ederler (Şekil 1.3). Buradaki sertlik kavramı asitlerin ve bazların her ikisi için de elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, yani polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Aynı şekilde yumuşaklık kavramı da elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır (Tunalı ve Özkar, 1993).

Sert oksijen donör atomlarını içeren makrosiklikler A grubu sert asitleri, azot donör atomlarını içeren makrosiklikler sertlik-yumuşaklık sınırındaki geçiş metal iyonlarını, yumuşak kükürt donör atomlarını içeren makrosiklikler ise B grubu

yumuşak asitler olan ağır metal iyonlarını iyon-dipol etkileşimi ile kolaylıkla bağlayabilirler (Tunalı ve Özkar, 1993).

İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen K^+ ve Ba^{2+} katyonları, diğer küçük ve büyük katyonlara nazaran makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli olarak bağlanırlar. Benzo[18-taç-6] molekülünün K^+ ve Ba^{2+} ile yaptığı komplekslerin kararlılıkları diğer Na^+ , Rb^+ , Cs^+ ve Sr^{2+} iyonları ile yaptığı kompleksler yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi K^+ ve Ba^{2+} iyonlarının ligand kavitesine büyüklük olarak daha iyi uymasındandır. Genel olarak küçük makrosikliklerin küçük iyonları, büyük makrosikliklerden daha iyi bağlayabileceği görülmektedir (Sarıgül, 1990).

Katyonların makrosiklikle kompleksleşmeleri, katyonun pozitif yükü ile makrosikliği oluşturan donör atomun elektron çifti (dipolü) arasında meydana gelir (Şekil 1.3). Makrosiklik bileşikler bazı özel durumlarda anyonlarla da kompleks yapabilirler.



Şekil 1.3. Makrosiklik-iyon kompleksi (Pedersen, 1967)

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip çok dişli ligandlar olduklarından, bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konuk-konak bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir (Şekil 1.3). 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 uyumluluğu önemlidir. Konuk-konak bileşikleri teknolojide ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Pedersen, 1967). Son yıllarda yoğun bir biçimde çalışılmakta olan ve yeni bileşik grupları arasında yer alan makromoleküller, organik kimyada ve koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu bileşiklerin geçiş metalleriyle farklı donör gruplara sahip ligandların

meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gittikçe önem kazanmaktadır.

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.

Biyolojiyle alakalı ilişkinin dışında, makrosiklik ligand kimyası diğer branşların birkaçıyla ilgilidir. Gerçekten, son zamanlarda diğer alanların yaptığı araştırmanın büyüklüğü dikkat çekmektedir. Gelişmelerin birçoğu şu konuları etkilemektedir; Metal iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar. Ayrıca, endüstriyel, medikal ve diğer uygulama alanlarının birçoğunu etkilemektedir (Farsak, 2012).

1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri

Donör atoma göre makrosiklik bileşikler iki kısma ayrılabilir. Birinci gruptaki makrosiklik bileşikler başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomlarını donör atom olarak bulundururlar. 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 gruptaki makrosiklik bileşikler ise ligandları donör olarak eter fonksiyonu içeren siklik grup bileşikleri içerir. Bunlar taç eterler olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler alkali ve toprak alkalilere karşı güçlü bir kompleks verme yeteneğine sahiptir. Buna karşın geçiş metali iyonlarına karşın birleşme eğilimi daha azdır.

Yalnızca oksijen hetero atomu içeren tek halkalı polieterlere “taç eterler” adı verilir. Bu tür eterler son yıllarda çok dikkat çeken ve üzerinde çalışılan moleküllerdir. Özellikle oksijen hetero atomu içeren değişik makrosiklik polieter bileşiklerinin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile kararlı kompleksler oluşturduğunu bulan 1967’de Pedersen’dir (Pedersen, 1967).

1.3. Taç Eterler ve Sentezi

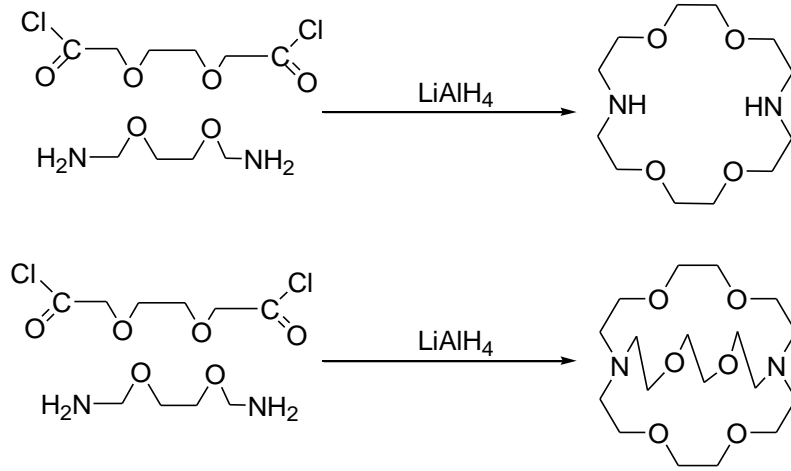
Taç eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak gerçekleşmiştir. Charles Pedersen, Wilmington USA’da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant kimyacı olarak çalışmaktaydı. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamıştı. Bu çalışmanın ardından kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek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

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

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış, yapısı açık olmayan az sayıda beyaz kristaller izole edilmiş, bu proje ile beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmıştı. Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşiğin IR spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-Vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu

1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Gerekli dioksadiazin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Tepkimede oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir (Şekil 1.5) (Dietrich, vd., 1969).

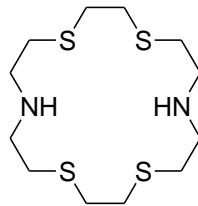


Şekil 1.5. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentezi (Dietrich, vd., 1969)

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

1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 1.5’da gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.

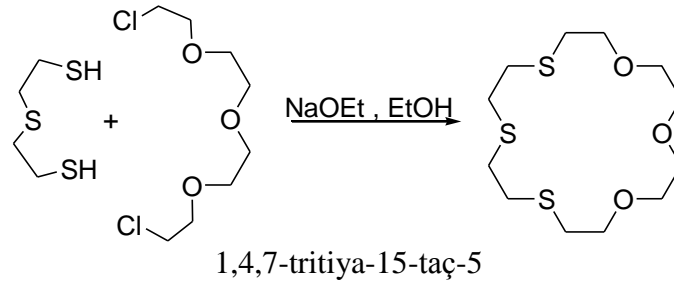


Şekil 1.6. 4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza makrosikliği (Dietrich, vd., 1969)

Ayrıca, etan-1,2-diolün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda %8 verimle elde edilmiştir. Busch ve arkadaşları metal atomunun doğrudan metal kompleks oluşturduğu “in situ” yöntemiyle değişik kükürt-azot içeren makrosiklikler sentezlemişlerdir (Busch, 1978; Parker, vd., 1985).

1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

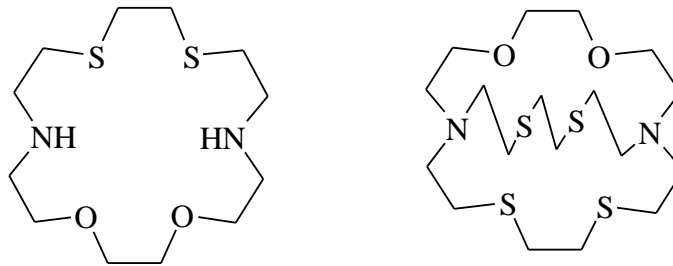
Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir α,ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α,ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün tepkimesini içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates’in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile tepkimeye sokulur (Bradshaw, vd., 1974). Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (Şekil 1.7) (%5-30).



Şekil 1.7. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi (Bradshaw, vd., 1974)

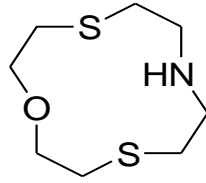
1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri

Şekil 1.8’te gösterilen monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, Şekil 1.5’deki yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 1.8. Oksijen-azot-kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler (Pelissard ve Louis, 1972)

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiginden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Gerekli diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermediate (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Şekil 1.9'daki makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile bis(2-bromoetil)aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda hazırlanmıştır (Pelissard ve Louis, 1972).

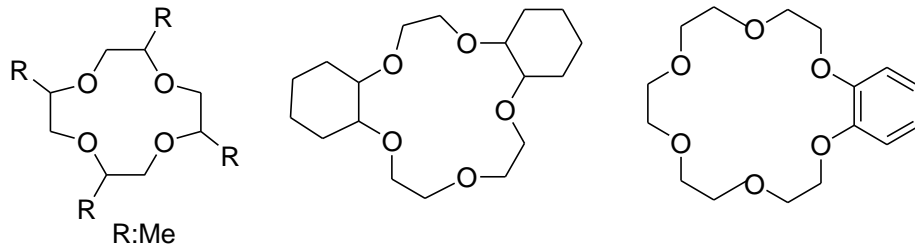


Şekil 1.9. 1,7-Ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan (Pelissard ve Louis, 1972)

1.4.5. Oksijen Donörlü Makrosiklikler

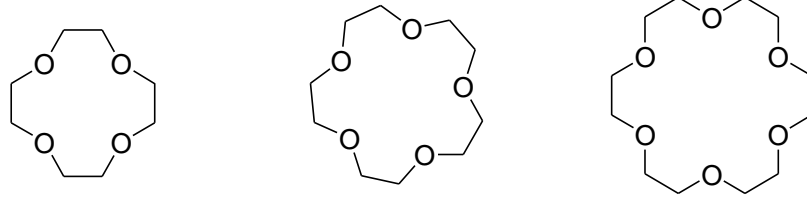
Makrosiklik polieterler ilk olarak 1937 yılında Lüttringhaus tarafından incelenmiştir. Lüttringhaus çalışmasında çeşitli polieterlerin az miktarlarda potasyum metali ve sodyum-potasyum alaşımı içeren çözeltilerinin mavi renkli ve kararsız kompleksler olduğunu fark etmiştir.

Bu çalışmalar 1967 yılında Pedersen tarafından geliştirilmiş, makrosiklik polieterler ile alkali ve toprak alkali metal tuzları arasında kararlı kompleksler elde edilmiştir. İlk olarak Pedersen'in izole ettiği 18-taç-6 kompleksi metanol içinde kendiliğinden çözünmezken ortama sodyum tuzu ilave edildiğinde çözünmenin oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 1.10) (Weber, vd., 1989).



Şekil 1.10. Oksijen donör atomuna sahip bazı makrosiklikler (Weber, vd., 1989)

Makrosiklik polieterlerin hazırlanmasında genel olarak Williamson Eter Sentezi kullanılmaktadır. 12-Taç-4, 15-taç-5, 18-taç-6 gibi yalnızca oksijen atomu içeren makrosikliklerin sentezinde baz olarak genellikle NaH, NaOH, OH veya Me₃COK kullanılmaktadır. Bu sentez için uygun çözücüler ise Me(CH₂)₃OH, Me₃COH, MeOCH₂CH₂OMe, Me₂SO veya THF'tir. Bu reaksiyonlar genelde oda sıcaklığında gerçekleşir (Şekil 1.11) (Weber, vd., 1989).

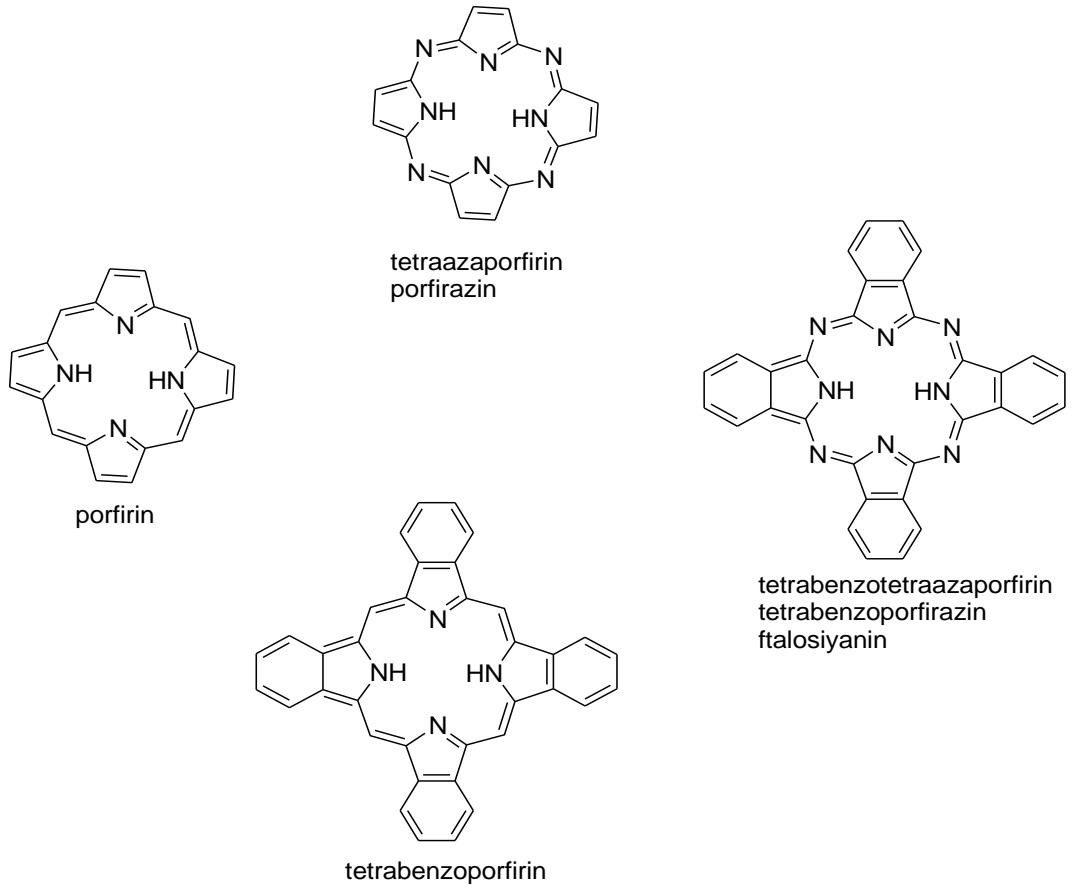


Şekil 1.11. 12-Taç-4, 15-taç-5 ve 18-taç-6 bileşikleri (Weber, vd., 1989)

1.5. Ftalosiyanimler

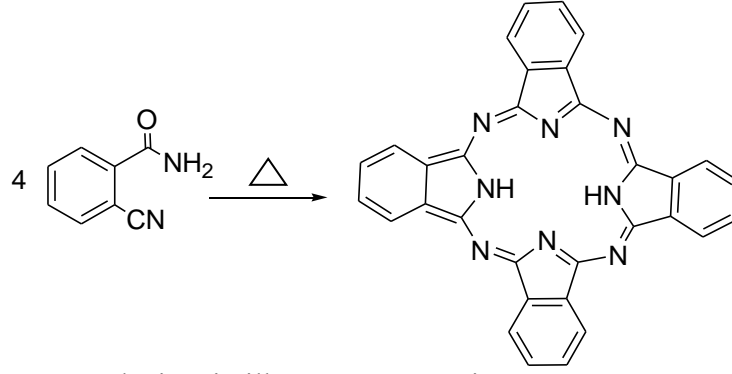
1.5.1. Ftalosiyanimlerin tanımı ve tarihçesi

“Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanimler, renkleri maviden kahverengiye kadar değişebilen, dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünlerinden meydana gelen, 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır. Tetraazatetrabenzoporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanimler (Pc), yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyenin arasındaki yapısal ilişkiler (Braun ve Tcherniac, 1907)

Ftalosiyaninler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'de asetik asit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). Aynı şekilde 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid tarafından *o*-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır (I) siyanürle 200 °C'de ısıtılması sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak %23 verimle ftalosiyanin bileşiğini elde etmişler fakat yapısını aydınlatamamışlardır (Şekil 1.13) (Moser ve Thomas, 1983).



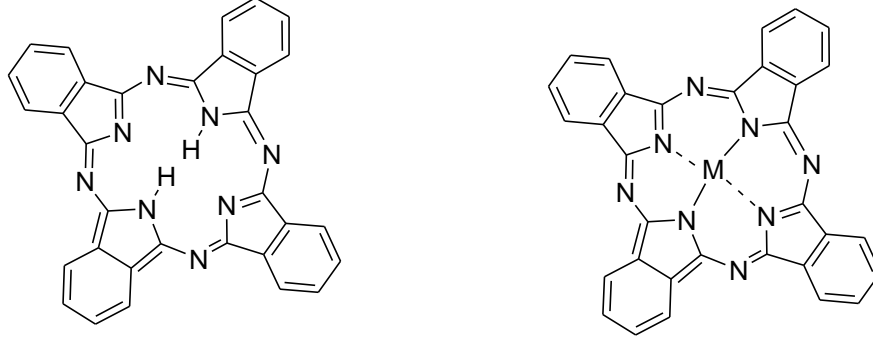
Şekil 1.13. Ftalosiyenin ilk sentez yöntemi (Moser ve Thomas, 1983)

1929-1933 yılları arasında Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır (Linstead, 1934). X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin benzo gruplarına birçok farklı süstitüentün takılabilmesi ve merkez hidrojen atomlarının 70'den fazla element ile yer değiştirebilmesi bu bileşiklerin elektronik, yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrollü olarak değiştirilmesine olanak sağlamaktadır (Moser ve Thomas, 1983). Önceleri yalnızca pigment özellikleri bilinen ve boya endüstrisinde kullanılan ftalosiyaninlerin (Linstead, 1934), günümüzde katalizör (Moser ve Thomas, 1983), yarı-iletken (Hanack ve Dini, 2003), Langmuir Blodget film (McKeown, 1999; Cook, 1999), sıvı-kristal (Simon ve Bassoul, 1993; Gürek, vd., 2006), non-lineer optik (Hanack, vd., 2003; Torres, vd., 1998), moleküller arası elektron ve/veya enerji transferi ve fotodinamik terapi (PDT) ile kanser tedavisinde ışık duyar malzemeler olarak (Rosenthal, 1996; Atilla, vd., 2007), kullanımları araştırılmaktadır.

Ftalosiyaninler 18 π -eletron sistemine sahip, 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanin molekülü çok gergin yapıda olup, dört izoindolinbiriminin kondenzasyonundan meydana gelir. Metalsiz ftalosiyanin sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyaninlerinkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanin sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template

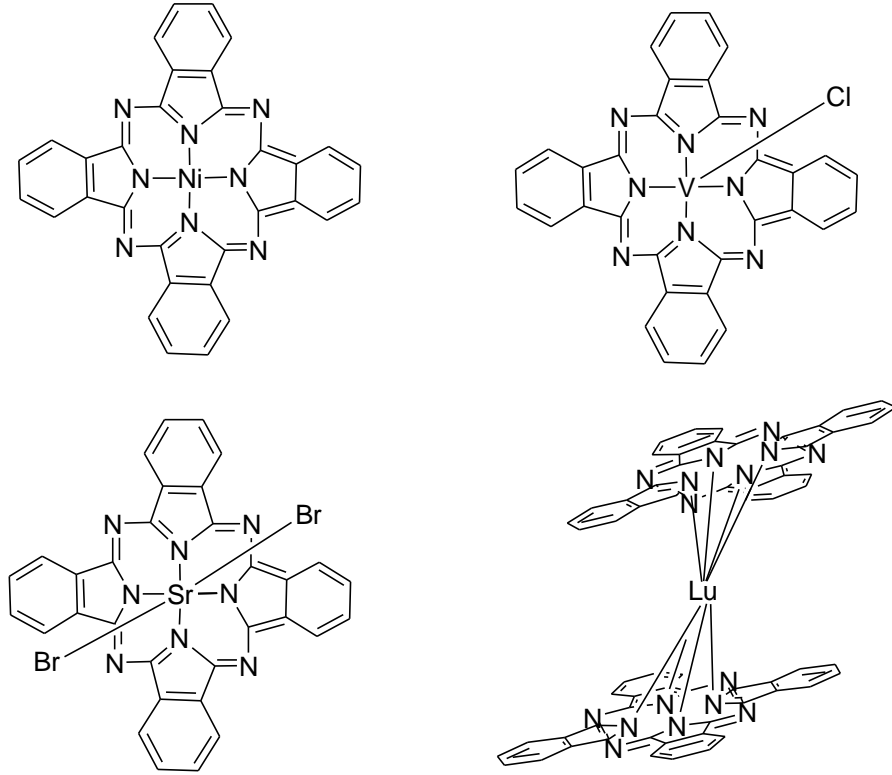
etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanınların oluşumunu sağlar (Şekil 1.14) (Yılmaz, 1992).



Şekil 1.14. Metalsız ve metalli ftalosiyanın bileşikleri (Yılmaz, 1992)

Ftalosiyanın grubu bileşikler, ftalosiyanın metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanınları oluştururlar. Bazen metalli ftalosiyanınların eksen konumlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilir. Ayrıca benzen halkarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek çevresel yan grup içeren pek çok yeni ftalosiyanın türevi sentezlenmektedir.

Kare düzlem yapılı ftalosiyanınların koordinasyon sayısı dördür. Farklı metaller ftalosiyanın çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal, tetrahedral ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih ederler. Bu geometriler aşağıda gösterilmiştir. Böyle durumlarda, merkez iyonu eksen konumlarına bir veya iki tane klorür, su veya piridin gibi ligandları bağlayabilirler. Metalli ftalosiyanınlarda M-N bağlarının uzunluğunun, benzer analogları olan porfirinlerinkinden daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, ftalosiyanınlar porfirinlere göre daha gergin ve daha küçük hacimlidirler (Robertson, 1936; Fleischer, vd., 1964). Ftalosiyanınlar, lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler oluşturabilirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyanın ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Ftalosiyanınların sandviç komplekslerinde, merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur (Şekil 1.15) (Turek, vd., 1987; Andre, vd., 1985).



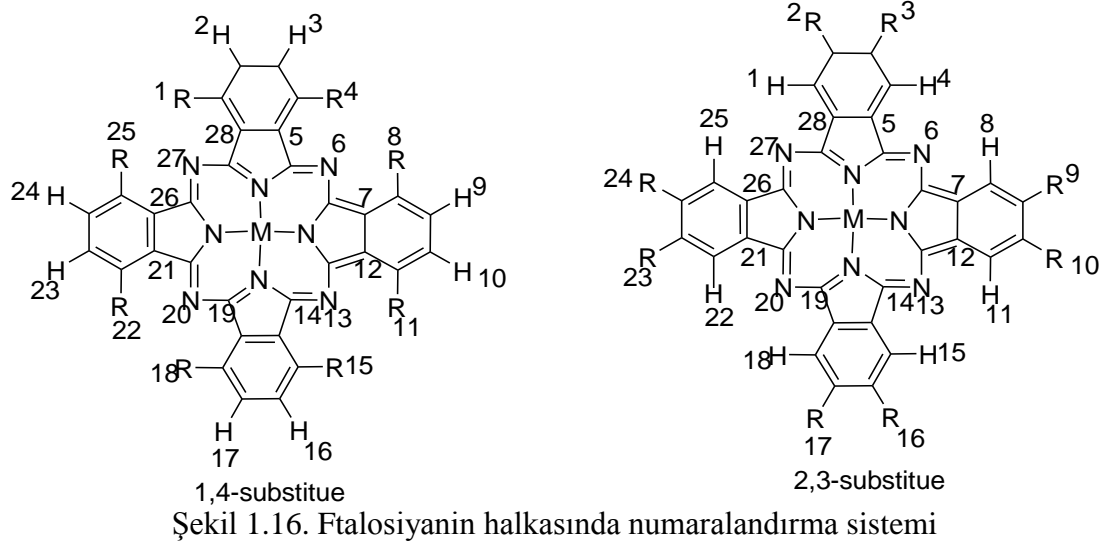
Şekil 1.15. Metalli ftalosiyeninlerin ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu kare düzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6- koordinasyonlu oktahedral, d) 8 koordinasyonlu sandviç (Turek, vd., 1987; Andre, vd., 1985)

1.5.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “dihidrojen ftalosiyenin” (H_2Pc) veya sadece “ftalosiyenin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Merkezinde metal atomu içeren ftalosiyeninler ise “ MPc ” şeklinde katyon ftalosiyeninden önce kullanılarak ifade edilirler (“ $ZnPc$ ” gibi). Makrosiklik ftalosiyenin halkası için belirli bir numaralandırma sistemi kabul edilmiştir. Ftalosiyeninler, ilk olarak merkezdeki metal katyon, daha sonra organik iskelettteki mevcut süstitüentin adı ilave edilerek adlandırılmaktadır. Bu adlandırma sistemi ile birçok ftalosiyenin türevlerini adlandırmak mümkündür.

Ftalosiyenin halkası şekil 1.16’daki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır.

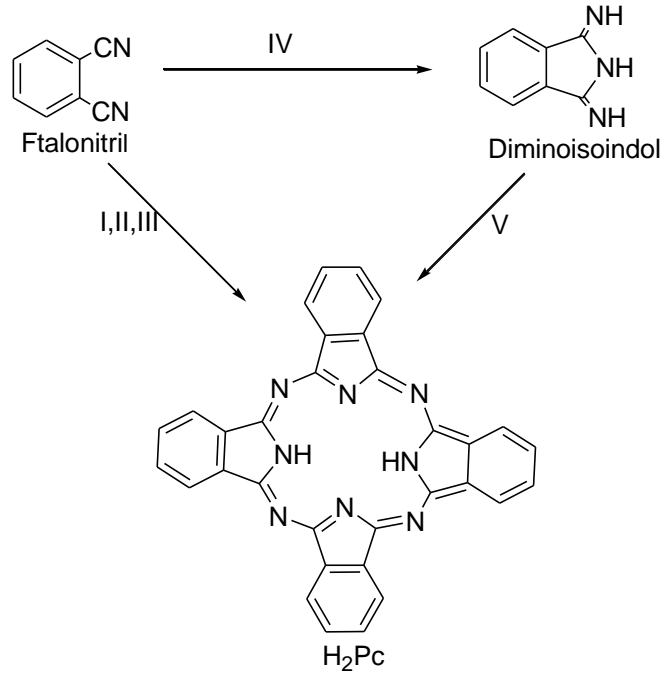
1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferal (periferal olmayan) yerler diye adlandırılır.



1.5.3. Ftalosiyanın genel sentez metodları

1.5.3.1. Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) sentezi

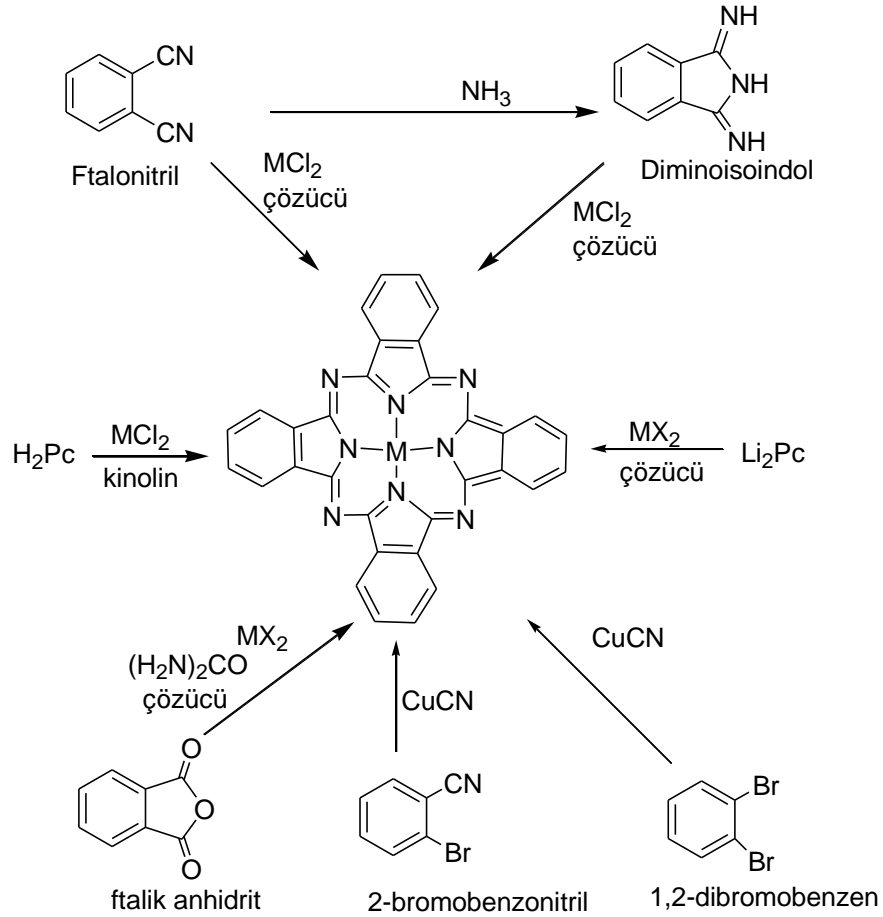
Metalsiz ftalosiyanın sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metodları vardır (Moser ve Thomas, 1983). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin kullanılarak H₂Pc oluşturulabilir (Leznoff ve Hall, 1982). İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur (Thompson, vd.; 1993). 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir (Wöhrle, vd., 1993). Diğer bir yöntemde, Li₂Pc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H₂Pc hazırlanmasıdır (Şekil 1.17) (McKeown, vd., 1990).



Şekil 1.17. Metalsiz ftalosiyenin sentezi: I.lityum, pentanol ve hidroliz II. Hidrokinon ile eritme III. DBU ile pentanolde kaynatma IV. Amonyak, metanol, sodyum metoksit V. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma (Dulog ve Gittinger , 1993)

1.5.3.2. Metalli ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir (Lever, 1965). Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyenin kompleksi elde edilir (Şekil 1.18) (Leznoff ve Lever, 1989; Leznoff ve Lever, 1993a; Leznoff ve Lever, 1993b; Leznoff ve Lever, 1996; Kadish, vd., 1997).



Şekil 1.18. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri (Kadish, vd., 1997)

1.5.4. Genel Saflaştırma Yöntemi

Bağlı grup içermeyen ftalosiyeninler ve bunların metal türevleri, derişik sülfürik asitte çözümlerini takiben suda çöktürülerek (Byrne, vd., 1934) ya da süblimasyon ile (Dent ve Linstead, 1934; Barrett, vd., 1936) kolayca saflaştırılabilirler. Ftalosiyeninler, ısı ve aside karşı yüksek kararlılık gösterdikleri için bu klasik saflaştırma yöntemleri onlara uygulanabilmektedir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözümlenme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırmaları da mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte çözümlenen ftalosiyeninler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür (Barrett, vd., 1936). Ftalosiyeninlerin çözümlülüğünü artırıcı yan grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

Yukarıda bahsedilen saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Yan grup içeren ftalosiyanimlerin moleköl ağırlığında meydana gelecek artış, bağılı gruplar arasındaki dipol etkileşimi artıracaktır. Bu etkileşimin artması sonucunda, bu tür ftalosiyanimlerin süblimasyon tekniğı ile saflaştırılması mümkün olmamaktadır (Pawlowski ve Hanacak, 1980). Yan grup içeren ftalosiyanimler için zaman zaman uygulanan sülfürik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyanimlerin bazıları sülfürik asit içerisinde soğukta çözölmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Ya da sülfürik asit varlığında bazı yan grup içeren metal ftalosiyanimlerin sülfürik asit içerisinde çözönmüyor olmalarına rağmen fenil halkalarının sülfolandığı gözlenmiştir (Elvidge ve Golden, 1957). Bu sebeplerden dolayı, yan grup içeren ftalosiyanimlerin sülfürik asitte çözönmesi ve bunu takiben çöktürölmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur. Amino grup içeren ftalosiyanimler, HCl asit içerisinde çözöldükten sonra sulu baz içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözönebilir hem de yeniden ftalosiyanimle birlikte çökebilir. Çözönebilir yan grup içeren ftalosiyanimler

için kromatografik saflaştırma oldukça sık kullanılan bir yoldur. Fakat ftalosiyanimler oldukça kuvvetli agregasyon özelliği göstermesinden dolayı (Nevin, vd., 1987), kolon kromatografisi sırasında elde edilen bant saf yan grup içeren ftalosiyanim olarak sanılsa da, yan grup içeren olmayan türevi de içerisinde bulundurabilir. Bundan dolayı TLC’de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek bant olarak toplanan kısımların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte alınmış olabilir. Bundan dolayı maddeler bu safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmalıdırlar (Nevin, vd., 1987). Çözünür olmayan yan grup içeren ftalosiyanimler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geri de kalacaktır. Çözünür yan grup içeren ftalosiyanimler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığında ftalosiyanim ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyanim saflaştırılabilir. Ancak TLC’den saflaştırılmış ftalosiyanimi geri kazanmak oldukça zahmetlidir.

1.5.5. Ftalosiyanim Bileşiklerinin Türleri

1.5.5.1. Sandviç ftalosiyanimler (MPC₂)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu(III) gibi) iki ftalosiyanim halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir (Ahsen , vd., 2001).

1.5.5.2. Subftalosiyeninler (SubPc)

Ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen aromatik makrosikliklerdir. Düzlemsel olmayan yapıda aksiyel konumdaki ligand merkezdeki bor atomuna koordine olabilir. Delokalize olmuş 14- π elektronu içerdikleri için UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında şiddetli pikler verirler (Claessens, vd., 2002; Rauschnabel ve Hanack, 1995).

1.5.5.3. Süperftalosiyeninler (SüperPc)

İlk olarak 1964 yılında sentezlenen süperftalosiyenin molekülünün yapısı X-ray kristalografi metodu ile 1975'te aydınlatılabilmektedir. Susuz uranyum klorürün ftalonitril ile 170 °C te 30-80 dk. ısıtılması ile yaklaşık %24 verimle süperftalosiyenin (SüperPc) kompleksi elde edilebilir (Bloor, vd., 1964; Day, vd., 1975). UV-Vis spektrumunda SüperPc ye ait 914 nm ve 420 nm de şiddetli iki bant gözlenir.

1.5.5.4. Polimerik ftalosiyeninler

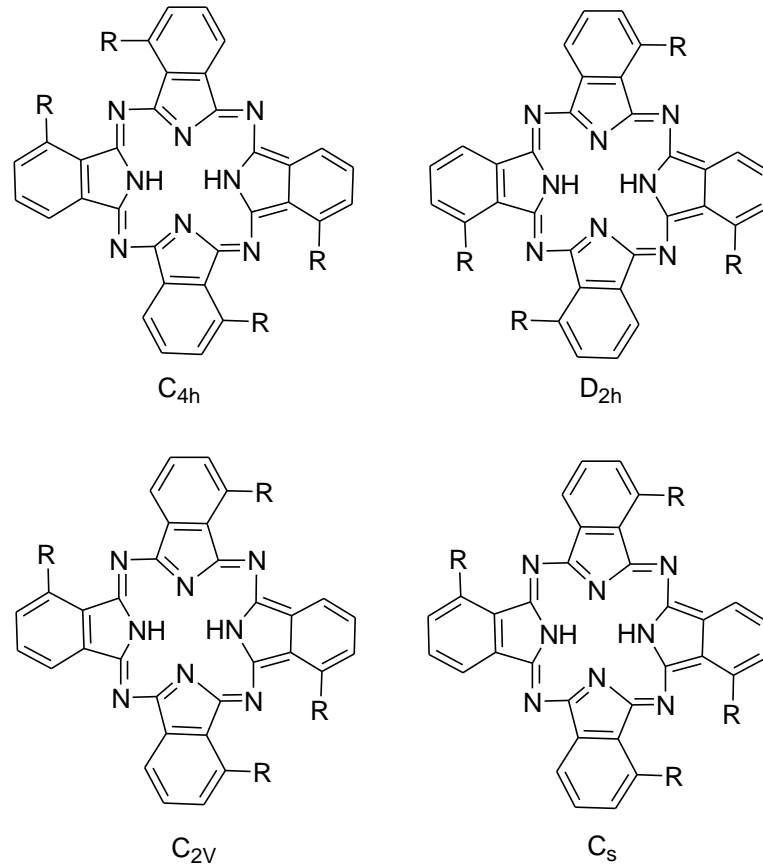
Polimer yapıya sahip ftalosiyeninler bu alanda son yıllarda geliştirilen, farklı sentez yöntemleri denenmiş yapılarıdır. Molekül ağırlıkları içerdikleri polimerik gruplar nedeni ile diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Polimerik ftalosiyeninler, önemli özelliklere sahip π -konjuge yarı iletken polimer sınıfına ait olmalarından ötürü ilgi çeken ftalosiyenin çalışma grupları olmuştur. İlk defa 1950 de keşfedilen polimerik ftalosiyeninler tam olarak anlaşılammış, özgün özellikleri tam olarak açıklanamamıştır (Wöhrle, 2001). Polimerik ftalosiyeninler; aromatik tetrakarbonitriller, oksi-, arilendioksi-, alkilendioksi köprülü diftalonitriller ve öteki nitril ya da tetrakarboksilik asit türevleri gibi bifonksiyonel monomerlerin metal ya da metal tuzları varlığında polisiklotetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenebilmektedir (Wöhrle, 2001; Wöhrle, vd., 1985; Bilgin, vd., 2006a).

Polimerik ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer

türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soxhlet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar.

1.5.5.5. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, bir asimetrik yan grup içeren ftalonitrilden başlanarak (3-, 4-, 3,4,3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- yan grup içeren) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler. Asimetrik tek yan grup içeren ftalonitriller, dört yan grup içeren ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını meydana getirirler.



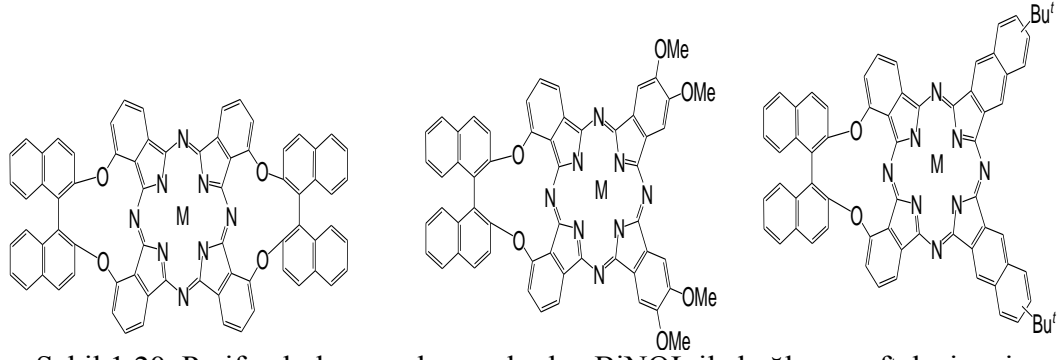
Şekil 1.19. Asimetrik ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımı (Sommerauer, vd., 1996)

Asimetrik bir yan grup içeren ftalosiyanininin bir izomerini ayırmak ya da sentezlemek için birçok deneme yapılmasına rağmen, ürün karışımı sadece iki durumda ayrılmıştır (Sommerauer, vd., 1996). İstatistiksel ürün karışımının kromatografik ayırımından başka, hacimli grupların sterik engellemesinin kullanımı ile C_{4h}

izomerini sentezlemek mümkündür. Örneğin, 7-tert-butilnaftalen-1,2-dikarbonitril hekzan-1-ol içerisinde ısıtıldığında sadece tetra(terbutil) bağlı 1,2-NcFe'nin C_{4h} izomeri oluşur. Son zamanlarda, üç tane yan grup içeren ftalonitrillerde hacimli gruplar kullanılarak bazı 1, 8, 15, 22 - yan grup içeren saf izomerler düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir.

1.5.5.6. Kiral Ftalosiyanimler

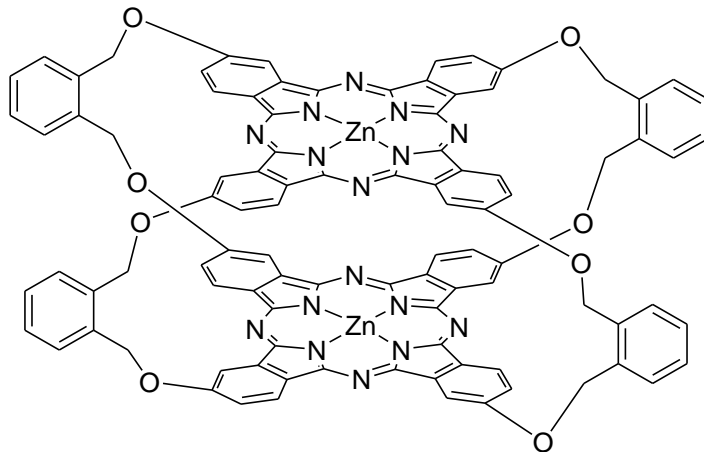
Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kirallik porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyanimlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyanimler genellikle template tepkimelerle sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyanimlerin moleküler yapılarını kontrol etmekteki güçlük olarak görülmektedir. Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan yan grup içeren ftalosiyanim ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri bildirilmiştir (Kobayashi, 1999). Bu bileşiklerin eldesinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan Şekil 1.20 'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2 -dihidroksi- 1,1-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamaktadır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanim sentezi şartlarında bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile tepkimeye sokulması sonucu yeni tür kirallik ftalosiyanimler elde edilmektedir (Kobayashi, 1999).



Şekil 1.20. Periferel olmayan konumlardan BiNOL ile bağlanmış ftalosiyenin bileşikleri (Kobayashi, 1999)

1.5.5.7. Top-tipi ftalosiyeninler

Tolbin ve arkadaşları, bu yeni tip ftalosiyenin bileşiğini elde etmek için kullandıkları 1,2-bis(3,4-disiyanometoskimetil)-benzen bileşiğini, 1,2-bis(hidroksimetil)benzen ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin DMSO içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan elde etmişlerdir (Tolbin, vd., 2002). Daha sonra bu bisftalonitril bileşiğini $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ile DBU ve izoamil alkol varlığında o-diklorobenzen içerisinde $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki 14 saat reaksiyonundan top-tipi çinko ftalosiyenin bileşiğini yaklaşık %2 verimle elde etmişlerdir. Aynı grubun yaptığı bir sonraki çalışmada, aynı top-tipi ftalosiyenin bileşiğini katı faz metoduyla $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ bileşiğini on katı kadar kullanarak katalizör olmaksızın $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtarak %33 verimle sentezlemişlerdir (Şekil 1.21) (Tolbin, vd., 2003).



Şekil 1.21. İlk top-tipi ftalosiyenin bileşiği (Tolbin, vd., 2003)

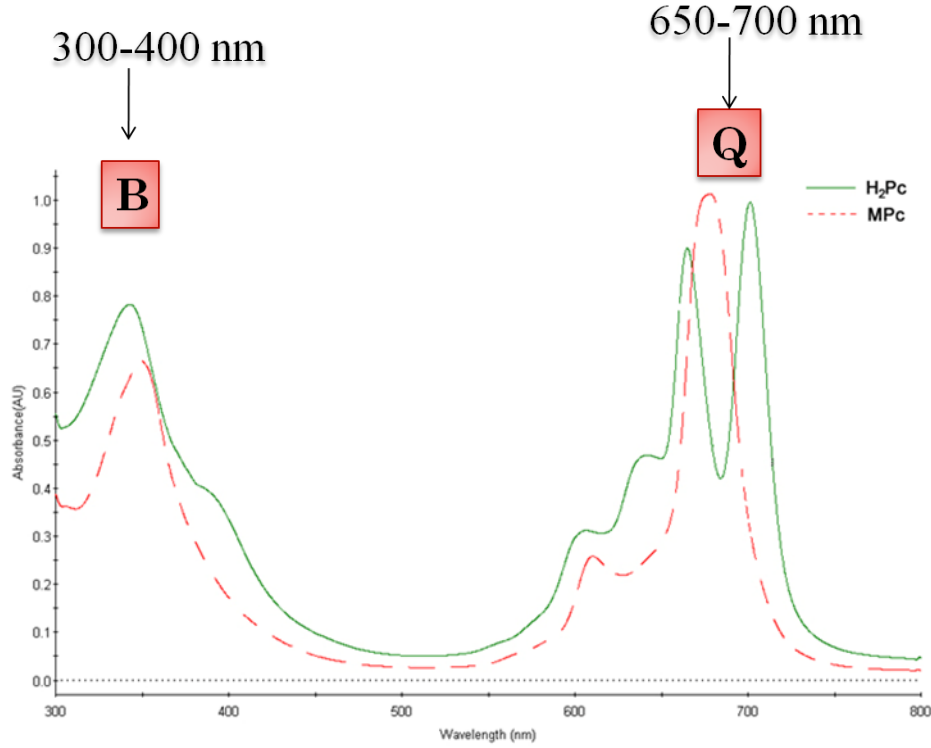
1.5.6. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.5.6.1. UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları genel itibarı ile 10^{-5} M çözeltide alınır. Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Bu pikler basit şekilde ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek ya da ftalosiyenin bileşiğinin metal içerip içermediğini anlamak için kullanılır.

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir (Şekil 1.22) (Gouterman, 1978). $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyeninler eşit çift bant veririrken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler (Leznoff ve Lever, 1989). Çünkü metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO-LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metallsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Ceyhan, vd., 2005).



Şekil 1.22. Metalsız(--) ve Metalli(-) Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları. (Ceyhan, vd., 2005)

Spektrumda görülen diğer pikler Metal-Ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir (Huang, vd., 1982).

1.5.6.2. ¹H-NMR spektroskopisi

¹H-NMR spektroskopisi sentezlenen maddelerin hidrojen iskeletini çıkarmak için kullanılan, bu sayede sentezlenen maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler veren spektroskopi çeşididir. NMR, Nükleer Manyetik Rezonans demektir. NMR spektroskopisi sayesinde sentezlenen maddelerin atomlarının birbirine bağlanış şekilleri, konfigürasyon ve konformasyonları hakkında yorum yapılabilir. Ftalosiyeninler π elektron sistemine sahip oldukları için diyamanyetik özellik gösteren büyük moleküllü yapıların ¹H-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kaymaları gösterirler. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Metalsız ftalosiyeninlerin 18- π elektron sisteminden dolayı çekirdekdeki N-H protonları TMS' den daha kuvvetli alana (eksi bölgeye) kayar

(Mikhaleiko ve Luk'yanets, 1936). Ayrıca agregasyon ve çözücü konsantrasyonuna bağılı olarak ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur. İlave aksiyal ligandlar ya da 1,4 pozisyonundan uzun zincirli grupların ilavesi ile agregasyon önlenirse bu etki azalabilir (Suito ve Uyeda, 1980).

1.5.7. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Ftalosiyanınlar gösterdikleri eşsiz özellikler nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla ilgi çekmektedir (Gümrükçü, vd., 2011). Ftalosiyanınlar çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olduklarından günümüzde en fazla çalışılan bileşikler arasındadır.

Ftalosiyanınların ticari olarak uygulamada yer almasının üç ana nedeni vardır:

- ❖ Güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- ❖ Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- ❖ Isıya karşı dayanıklı olmaları,

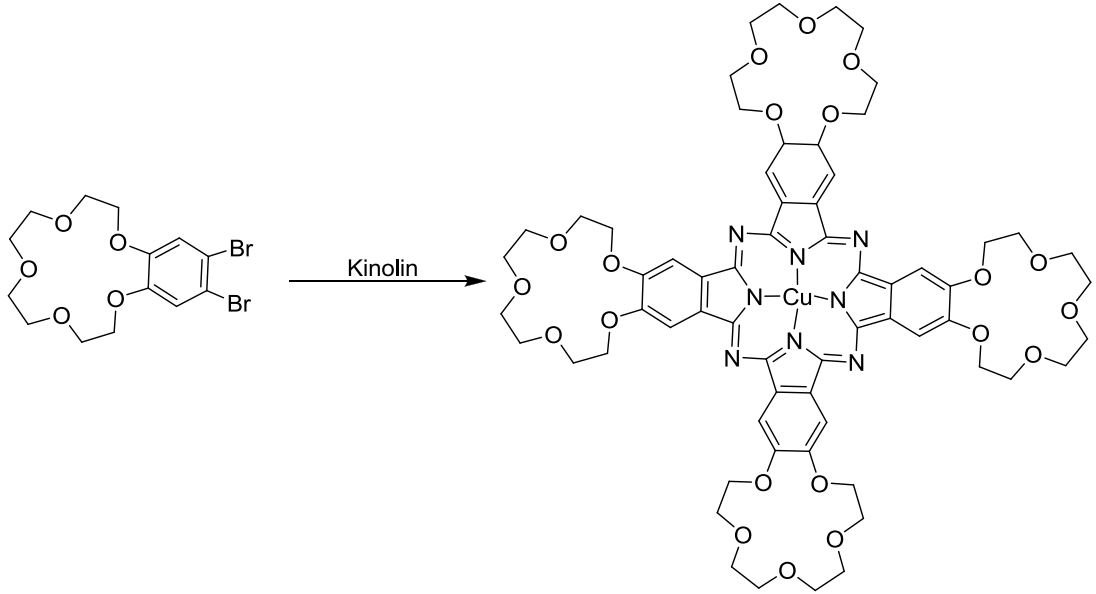
Bu üstün özelliklerine bağılı olarak ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- ❖ Elektrofotografide
- ❖ Fotovoltanik hücrelerde
- ❖ Yarı iletken metallerde
- ❖ Veri depolamada
- ❖ Moleküler metallerde
- ❖ Elektrokromik display aletleri olarak
- ❖ Düşük boyutlu iletkenlerde
- ❖ Gaz sensörlerde
- ❖ Sıvı kristallerde
- ❖ Lineer olmayan optikte
- ❖ Optik disklerde
- ❖ Fotodinamik terapide
- ❖ Elektrokatalitik ajan olarak

- ❖ Yüksek enerjili bataryalarda
- ❖ Giyimde boyarmadde olarak
- ❖ Metal ve plastiklerin yüzeylerini boyamada
- ❖ Fotokopi makinelerinde fotoiletken ajan olarak
- ❖ Güneş pillerinde
- ❖ Kimyasal sensörlerde
- ❖ Biyosensörlerde
- ❖ Yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör olarak
- ❖ Petrolde oktan oranını artırmakta kullanılırlar.

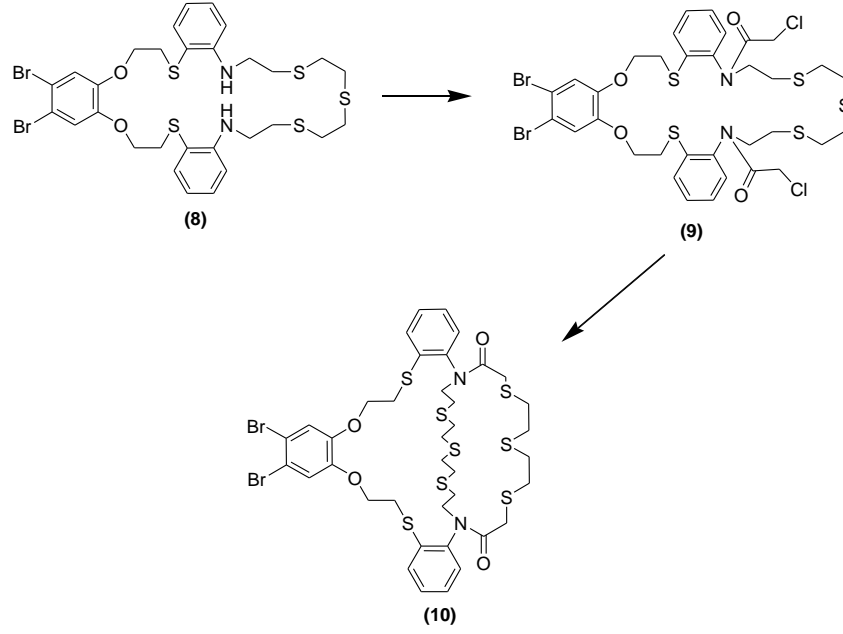
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Makrosiklik taç eterleri ftalosiyanimlerle birleştirerek ilk örneklerinin verilmesi Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yapılmıştır (Koray, vd., 1986). Çözünabilir taç eter bağlı bakır(II) ftalosiyanim bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-taç-5 ile CuCN'nin kinolin içerisinde 8 saat kaynatılması ile elde edilmiştir. O andan beri bu bileşik sınıfı üzerine artan bir ilgi olmuş ve günümüze kadar birçok özellikleri araştırılmış ve sentezleri olanca hızıyla sürmüştür.



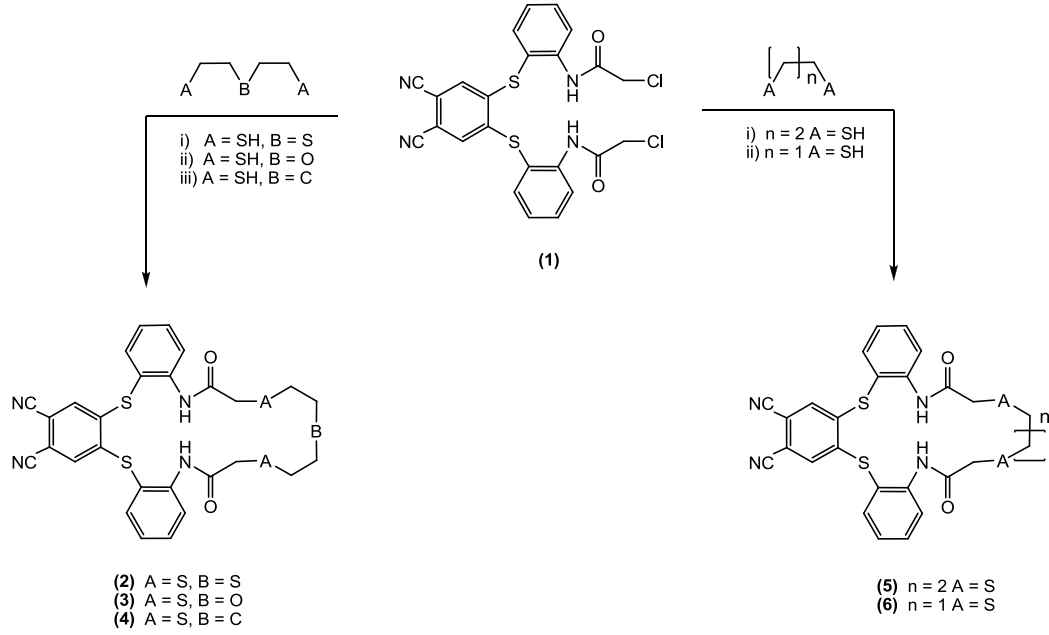
Şekil 2.1. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter bağlı ftalosiyanim (Koray, vd., 1986)

Makrosiklik halkada kükürt, azot ya da kükürt, azot ve oksijen donör atomlarını içeren bir seri makrosiklik ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları, bu tür karışık donörlü yapıların daha çok Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını etkili bir şekilde ekstrakte ettiklerini göstermiştir. Çeşitli halka büyüklüklerinde karışık donörlü bu makrosiklik bileşikler alttaki şekilde gösterilmektedir (Eker, 2015; Gök, vd., 2015; Gök ve Demir, 2015).



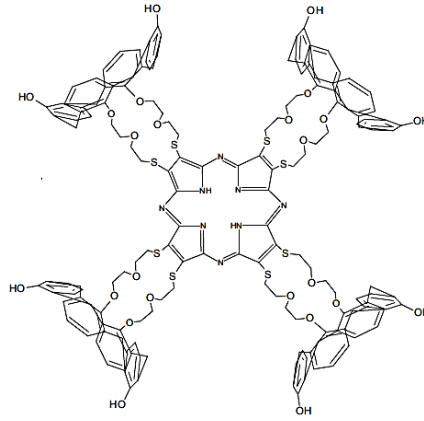
Şekil 2.2. Kükürt, azot ve oksijen donör atomlarını içeren makrosiklik ve makrobisiklik örnekler (Eker, 2015)

Gök ve Demir, aynı bis(asetamid) bileşiğininin farklı ditiyol bileşikleri ile makrosiklizasyon reaksiyonu sonucu farklı hacim büyüklüğü ve donör atomlarına sahip bir seri makrosiklik bileşiğin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlerini gerçekleştirmiş oldukları makrosiklik bileşiklerin metal iyon bağlama özelliklerini çözücü ekstraksiyon yöntemi ile incelemişler ve 21-üyel pentatidyadiaz donör atomlarına sahip olan makrosiklik bileşiğin sulu fazdan organik faza Ag^+ iyonunu %88 gibi bir değer ile taşıdıklarını belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada Ag^+ iyonu taşınımını farklı sıcaklıklar altında inceleyerek makrosiklik-metal etkileşimine ait termodinamik parametreleri hesaplamışlardır (Gök ve Demir, 2014; Gök ve Demir, 2015).



Şekil 2.3. Bir seri karışık donörlü makrosiklik bileşiğin sentezi

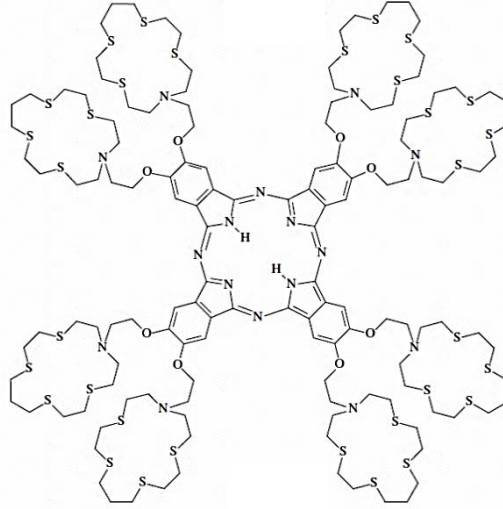
Makrosiklik bileşiklerin diğer sınıfları olan kaliksarenler ve porfirazin sistemlerini bir arada içeren, kaliksaren bağlı bir porfirazin bileşiği sentezlenmiş ve metal iyon bağlama özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda, bu büyük makrosiklik sistemin sulardan Ag(I) ve Hg(II) iyonları uzaklaştırmada iyi bir ekstraktant olduğu bildirilmiştir (Kabay, vd., 2013).



Şekil 2.4. Porfirazin bileşiği (Kabay, vd., 2013)

Ftalosiyenin iskeletine farklı türde ve sayıda çeşitli makrosiklik yapılar bağlandığı çok sayıda çalışma vardır. Bunlardan birinde, ftalosiyenin ana iskeletine sekiz adet kükürt, azot karışık donörlerini içeren bir makrosiklik halka bağlanmıştır. Elde edilen son bileşiğin metal iyon ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara

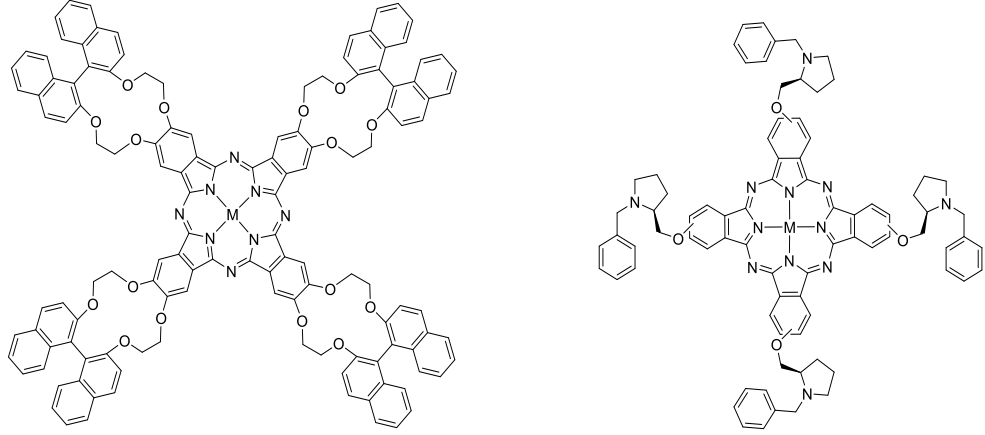
göre bu yapının en çok Ag(I) iyonunu sulu fazdan organik faza ekstrakte ettiği bildirilmiştir (Ertem, vd., 2008).



Şekil 2.5. Ftalosiyanın bileşiği (Ertem, vd., 2008)

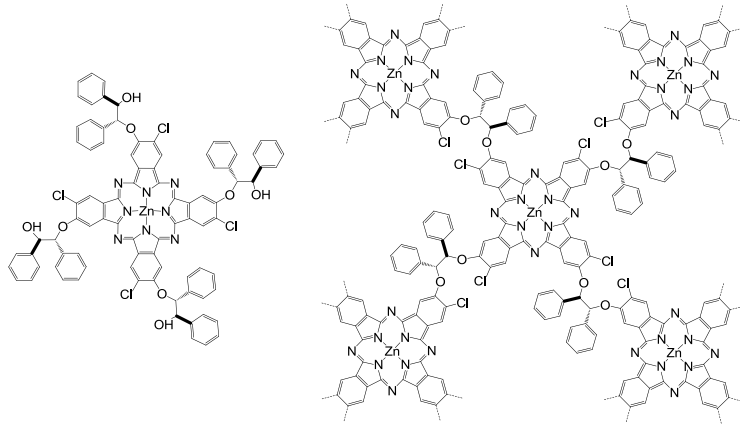
Karaca ve arkadaşları, L-prolinol bağlı tetrasubstitue optikçe aktif ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada yan zincirde bağlı olan kiral grubun, moleküler düzeyde kiral bilgiyi ftalosiyanın bileşiğine aktardığını bildirmişlerdir (Karaca, vd., 2011).

Kılıçaslan ve arkadaşları, 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BİNOL) bileşiğininin, 2-kloroetanol ile reaksiyonundan esnek alkil zinciri içeren BİNOL türevi elde etmişlerdir. Daha sonra bu bileşiğin, 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile reaksiyonundan elde edilen ftalonitril bileşiğini kullanarak 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BİNOL) grubunu, Xi ve arkadaşlarının yaptığı şekilde taç eter birimi ile ftalosiyanın iskeletine bağlamışlardır (Kılıçaslan, vd., 2014).



Şekil 2.6. L-prolinol bağlı ftalosiyanın (solda) ve BİNOL ihtiva eden bir başka ftalosiyanın (Kılıçaslan, vd., 2014)

Gök ve arkadaşları, optikçe aktif hidrobenezin bileşiğini 4-5-dikloro-1,2-disiyano-benzen ile reaksiyonunda kiral mono ve bisftalonitril bileşiklerini elde etmişlerdir.

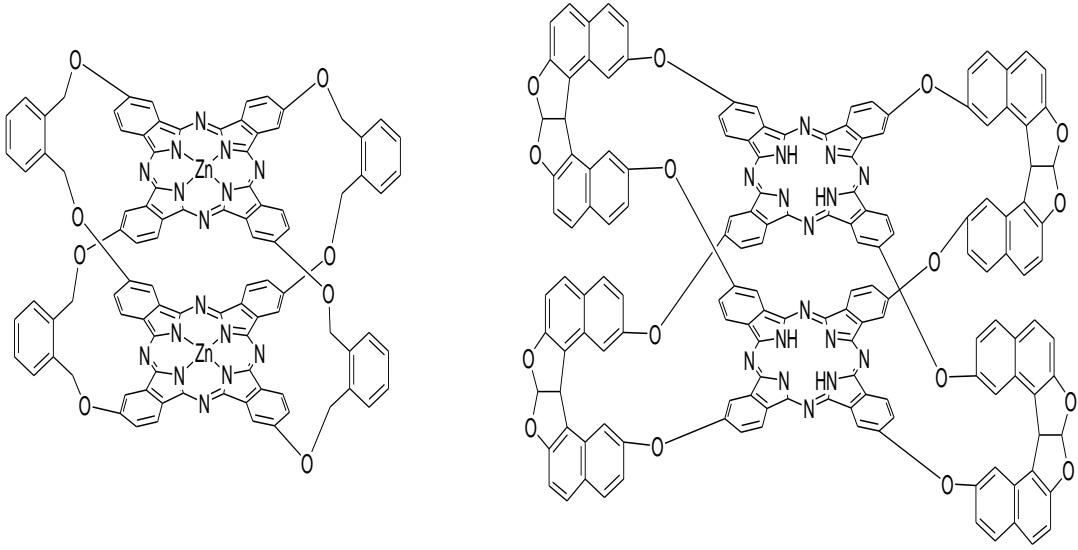


Şekil 2.7. Optikçe aktif hidrobenezin içeren mono ve polimerik çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri (Gök ve Gök, 2014)

Elde edilen ftalonitril bileşiklerinin, çinko asetat ile kinolin içerisindeki reaksiyonundan optikçe aktif grupların bulunduğu monoftalosiyanın ve polimerik ftalosiyanın bileşiklerinin sentezleri yapılmıştır. Elde edilen çinko(II) ftalosiyanın bileşiği birçok organik çözücüde iyi çözünürlük göstermiştir (Gök ve Gök, 2014).

Tolbin ve arkadaşlarının 2002 ve 2003 yılında literatüre verdikleri ilk top-tipi ftalosiyanın örneklerinden (Tolbin, vd., 2002; Tolbin, vd., 2003), sonra bu konu üzerine Odabaş ve arkadaşlarının 2007 yılındaki çalışmalarına kadar çalışma yapılmamıştır. Odabaş ve arkadaşları, 4,4'-(1a,8b-dihidronafto[*b*]-naftofuro-[3,2-

d]furan-7,10-dil)bis(oks)diftalonitril bileşimini kullanarak, mono ve kofasiyal ftalosiyanimleri sentezlemişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanim bileşiklerinin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir (Odabaş, vd., 2007). Bu çalışmada sentezledikleri top-tipi ftalosiyanim bileşiminin homo Fe(II)-Fe(II) ve hetero Fe(II)-Co(II) çift çekirdekli türlerini de sentezleyerek, bu bileşiklere ait elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektriksel ve gaz sensör özelliklerini de diğer bir çalışmada rapor etmişlerdir (Şekil 2.6) (Odabaş, vd., 2010).



Şekil 2.8. İlk top-tipi ftalosiyanim bileşiği (solda), Odabaş vd.,'nin sentezlediği top-tipi ftalosiyanim (sağda) (Odabaş, vd., 2010)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR Spektrofotometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 400MHz Spektrofotometresi
UV-Vis Spektrofotometresi	: PG-T80+ UV-Vis Spektrofotometresi
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS ve Bruker Daltonics MALD-TOF
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı
Analitik Terazı	: KERN Analitik Terazı
Erime Noktası cihazı	: Thermo Scientific 9200 Erime noktası
Termostatlı Çalkalayıcı	: Selecta
Döner Buharlaştırıcı	: IKA RV10 Digital

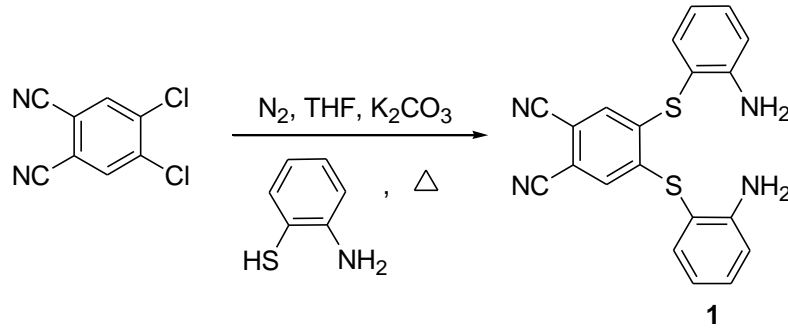
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler: Azot gazı, 4,5-dikloroftalonitril, 2-aminotiyofenol, 1,2-etanditiyol, kuru tetrahidrofuran, potasyum karbonat, kloroform, sodyum karbonat, sodyum sülfat, kuru DMF, etil asetat, preparatif TLC, silikajel, n-hekzan, petrol eteri, dietil eter, etanol, metanol, diklorometan, DBU, DMSO, n-pentanol, distile su, aseton, tolüen. Ekstraksiyon çalışmalarında, $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, pikrik asit kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırılmıştır (Armarego ve Chai, 2003).

3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. 4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) Bileşiğinin Sentezi

2-Aminotiyofenol (6,5 g; 51 mmol) bileşiği ile 4,5-dikloroftalonitril (5 g; 25,4 mmol) bileşiği iki boyunlu bir balonda 600 ml kuru THF içerisinde çözüldü. 20 dakika etkili bir şekilde karıştırıldıktan sonra K_2CO_3 (28 g; 203 mmol) tepkime ortamına yaklaşık 30 dakika boyunca belirli aralıklarla ilave edildi. Tepkime kaynama sıcaklığında ve azot atmosferinde 24 saat tutulduktan sonra su ilave edilerek anorganik kalıntıların ayrılması sağlandı. Sulu faz kloroform ile ekstrakte edildikten sonra organik fazlar sulu Na_2CO_3 ile yıkandı. Kloroform fazının Na_2SO_4 üzerinden kurutulması ve kuruluğa kadar buharlaştırılması sonucu 4,5-bis(2-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) bileşiği elde edildi. Elde edilen (1) bileşiği toluenden tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 6,68 g (%70) (Kandaz ve Bekaroğlu, 1997).

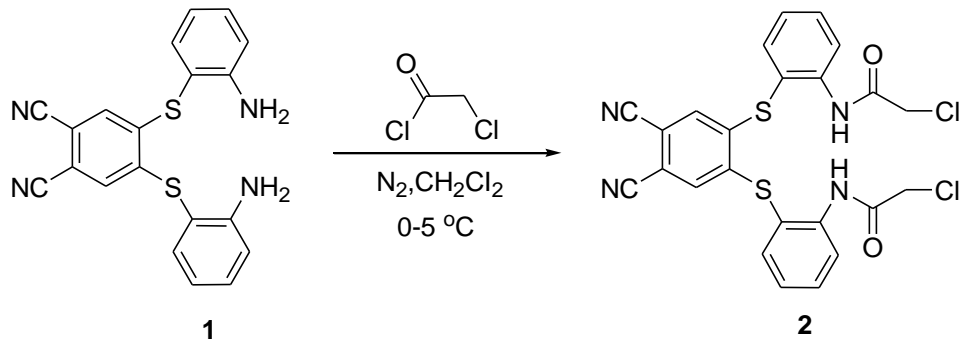


Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi (Kandaz ve Bekaroğlu, 1997)

3.3.2. 2-Kloro-N-(2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-4,5-disiyanofenilsulfanil}-fenil)-asetamid (2) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona, 4,5-bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen (1) (4,61 g; 12,32 mmol) ve 260 ml CH_2Cl_2 konularak azot atmosferinde sistem azot gazı ile doyuruldu. Bu içerik 0-5 °C'ye soğutuldu ve kloroasetil klorür'ün (4,176 g; 36,97 mmol) 65 ml CH_2Cl_2 çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla azot atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltiliye 1,5 saati aşkın bir sürede ilave edildi. İlaveden sonra oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı.

Tepkime içeriği ince tabaka kromatografisi ile [hekzan/etil asetat (6:4)] takip edildi. Bu süre sonunda, içeriği nötralleştirmek için doymuş NaHCO_3 eklendi. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz ayrılarak iki kez 100'er ml'lik doymuş NaHCO_3 ve iki kez de 100 ml su ile yıkandı. CH_2Cl_2 fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttı süzülde ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan beyaz katı süzülerek alkol ve eter ile yıkandı, asetonitrilden tekrar kristallendirilen bileşik desikatörde vakum altında P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: 5,65 g (% 87); e.n: 221-222 °C (Gök ve Farsak, 2013).



Şekil 3.2. (2) Bileşiminin elde edilış tepkimesi (Gök ve Farsak, 2013)

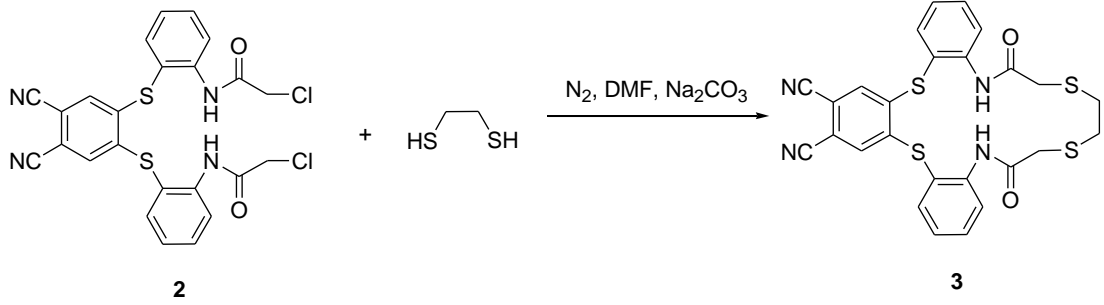
Çizelge 3.1. (2) Bileşiğın analiz verileri

Elementel Analiz	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ S ₂
Hesaplanan (%)	C, 54,65; H, 3,06; N, 10,62
Bulunan (%)	C,53,89; H, 2,99; N, 10,55
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	3336 (NH), 3080 (CH _{Ar}), 2230 (C≡N), 1697 (C=O), 1584, 1565, 1525, 1437, 1348, 1304, 1219, 1161, 1105, 1035, 918, 757, 632, 528, 501.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	9,27 (s, 2H, NH), 8,65 (d, 2H, ArH), 7,70-7,66 (m, 4H, ArH), 7,38 (t, 2H, ArH), 6,92 (s, 2H, ArH), 4,21 (s, 4H, O=CCH ₂ Cl).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	163,80, 141,75, 139,38, 137,21, 133,36, 129,48, 126,46, 121,61, 116,14, 114,79, 113,16, 43,26.
MS (m/z)	527,35 [M+H] ⁺ , 549,31 [M+Na] ⁺ .

3.3.3. 6,13-Diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16] tetra-tiya-diazasikloktadesin-21,22-dikarbonitril (3) Bileşiğinin sentezi

İki boyunlu 1000 mL'lik bir balona, kuru Na₂CO₃ (3,22 g, 30,36 mmol), 400 mL kuru DMF ve 1,2-etanditiyol (0,715 g; 7,59 mmol) konularak 0-5 °C'ye soğutuldu ve azot atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. (2) bileşiğinin (4 g; 7,59 mmol) 300 mL kuru DMF içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışıyor olan reaksiyon karışımına 1,5 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yöntemiyle [hekzan: etil asetat (5/5)] takip edildi. 0-5 °C'de 22 saat karıştırılan reaksiyon içeriğinin yapılan TLC kontrolünde başlangıç bileşiklerinin bittiği gözlemlendi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı süzüldü ve DMF süzuntüsü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kalıntıya su ilave edilerek kalan inorganik kalıntıların çözünmesi sağlandı ve su fazı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ fazı sırasıyla % 5'lik 2x100 mL Na₂CO₃ ve 2x100 mL saf su ile yıkandı. CH₂Cl₂ fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttı süzüldü ve süzuntu düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarı yağmsı ham ürün silikajel

kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Flash kolon kromatografisi [hekzan:etil asetat (5/5)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli katı ürün desikatörde vakum altında P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 2,41 g (% 58); e.n: 266-268 °C (Gök ve Demir, 2015).



Şekil 3.3. (3) Bileşiğinin sentezi (Gök ve Demir, 2015)

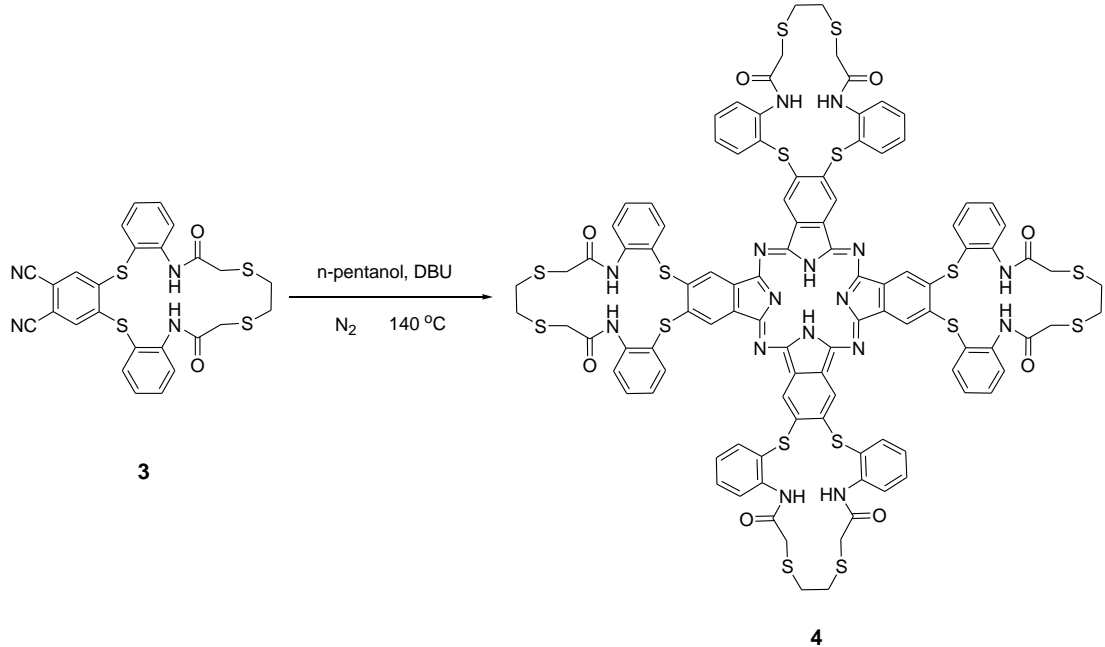
Çizelge 3.2. (3) Bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₄
Hesaplanan (%)	C, 56,91; H, 3,67; N, 10,21; S, 23,37
Bulunan (%)	C, 56,60; H, 3,73; N, 9,82; S, 22,65
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹) (Şekil C.1)	3316 (NH), 3079 (CH _{Ar}), 2920 (CH ₃), 2228 (C≡N), 1688 (C=O), 1576, 1565, 1514, 1434, 1347, 1290, 1104, 1035, 756, 525.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.2)	9,57 (s, 2H, NH), 8,44 (d, 2H, ArH), 7,65 (t, 2H, ArH), 7,60 (d, 2H, ArH), 7,32 (t, 2H, ArH), 6,87 (s, 2H, ArH), 3,44 (s, 4H, O=CCH ₂ S), 2,83 (s, 4H, SCH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.3)	166,14, 141,71, 140,01, 137,10, 133,24, 128,65, 126,62, 122,83, 116,33, 114,89, 112,79, 38,11, 33,54.
MS (m/z) (Şekil C.4)	549,48 [M+H] ⁺ .

3.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

3.4.1. Metalsiz Ftalosiyenin (4) Bileşiminin Sentezi (H₂Pc)

Bir Schlenk tüpüne 6,13-diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16] tetratridiazasiklooktadesin-21,22-dikarbonitril (3) bileşiği (0,250 g; 0,455 mmol), 3-4 damla DBU ve 1,5 ml kuru n-pentanol konularak sistemden azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosunda, azot atmosferi altında 140 °C'de 24 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Tepkime içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Kalan ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Flash kolon kromatografisi çözücü sistemi diklorometan/metanol'ün farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil-mavi katı ürün desikatörde vakum altında P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 0,082 g (%32); e.n. > 300 °C.



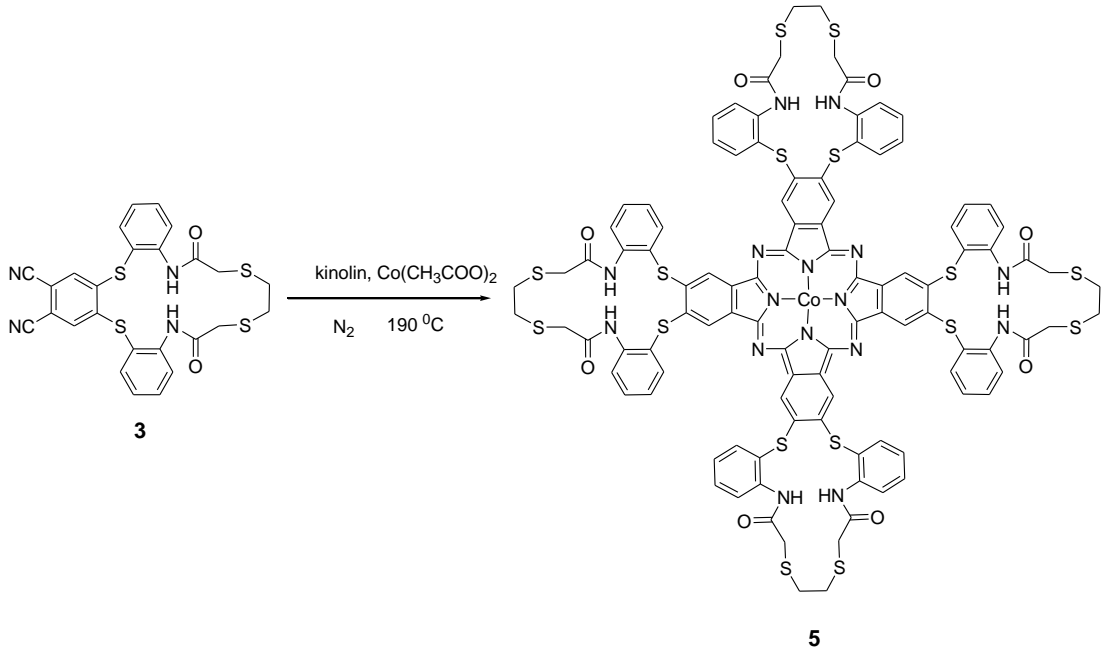
Şekil 3.4. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiminin sentezi (H₂Pc)

Çizelge 3.3. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₁₀₄ H ₈₂ N ₁₆ O ₈ S ₁₆
Hesaplanan (%)	C, 56,86; H, 3,76; N, 10,20
Bulunan (%)	C, 55,59; H, 3,84; N, 10,13
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹) (Şekil C.5)	3381 (NH), 3284 (NH), 3051 (CH _{Ar}), 2924 (CH ₃), 1642 (C=O), 1575, 1510, 1467, 1338, 1302, 1259, 1106, 1021, 871, 742, 678.
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm) (Şekil C.6)	10,11 (br, s, 8H, NH), 9,14 (m, 8H, ArH), 7,50-6,85 (m, 32H, ArH), 3,53 (br, s, 16H, O=C-CH ₂), 2,63 (br, s, 16H, SCH ₂), -2,97 (br, s, 2H, NH).
MS (m/z) (Şekil C.8)	Moleküler iyon piki elde edilemedi.
UV-Vis (DMF) λ _{max} (logε) (nm) (Şekil C.7)	740 (4,87), 589 (4,81), 365 (5,13), 319 (5,18).

3.4.2. Kobalt(II) Ftalosiyenin (5) Bileşiğinin Sentezi (CoPc)

Bir Schlenk tüpüne, 6,13-diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16] tetratiyadiazasiklooktadesin-21,22-dikarbonitril (3) bileşiği (0,3 g; 0,546 mmol), susuz Co(CH₃COO)₂ (0,02 g; 0,112 mmol) ve 1,5 ml kuru kinolin konularak sistem azot gazı ile doyuruldu ve içerisinden azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 190 °C'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli tepkime içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzüldü. Flash silikajel kolon kromatografisi CH₂Cl₂/MeOH çözücü sisteminin farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı ürün desikatörde vakum altında P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 0,133 g (%40); e.n. > 300 °C.



Şekil 3.5. Kobalt(II) ftalosiyenin (**5**) bileşiminin sentezi (CoPc)

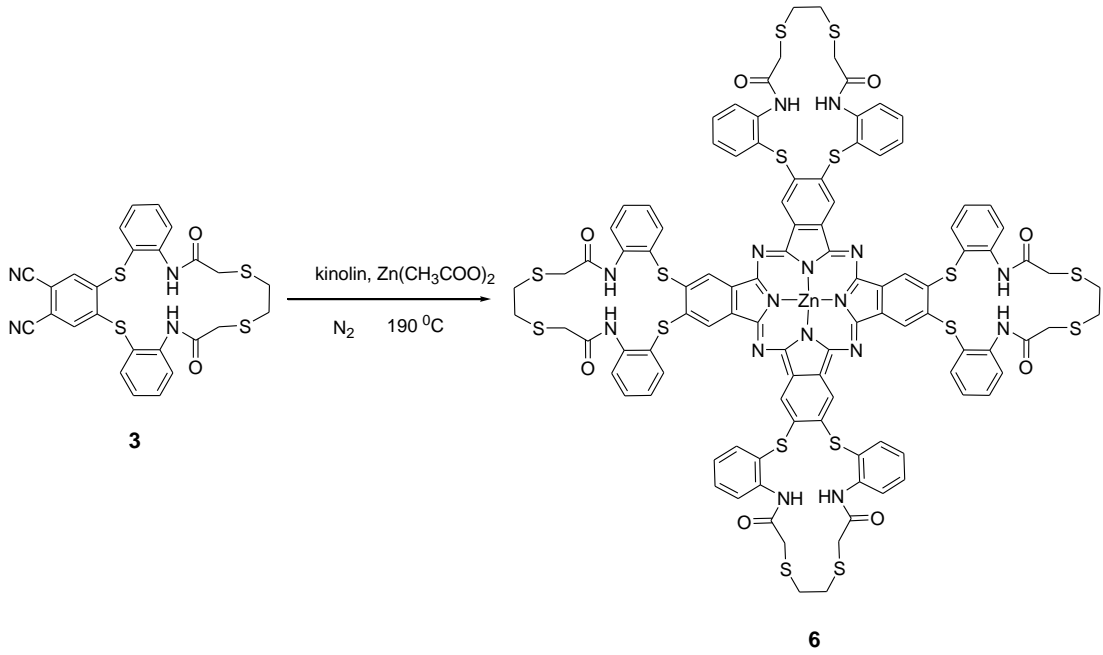
Çizelge 3.4. Kobalt(II) ftalosiyenin (**5**) bileşiminin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₁₀₄ H ₈₀ N ₁₆ O ₈ S ₁₆ Co
Hesaplanan (%)	C, 55,42 ; H, 3,58; N, 9,94
Bulunan (%)	C, 54,68; H, 3,85; N, 9,63
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹) (Şekil C.9)	3290 (NH), 3051 (CH _{Ar}), 2914 (CH ₃), 1681 (C=O), 1578, 1515, 1435, 1409, 1380, 1297, 1122, 1064, 958, 755.
MS (m/z) (Şekil C.11)	2252 [M+H] ⁺ .
UV-Vis (DMF) λ _{max} (logε) (nm) (Şekil C.10)	697 (4,75), 629 (4,27), 317 (5,07).

3.4.3. Çinko(II) Ftalosiyenin (**6**) Bileşiminin Sentezi (ZnPc)

Bir Schlenk tüpüne, 6,13-diookso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16] tetratiyadiazasikloktadesin-21,22-dikarbonitril (**3**) bileşiği (0,3 g; 0,546 mmol), susuz Zn(CH₃COO)₂ (0,02 g; 0,112 mmol) ve 1,5 ml kuru kinolin konularak sistem azot gazı ile doyuruldu ve içerisinden azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 190 °C'de ve azot

atmosferi altında 7 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli içerik 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzüldü. Flash silikajel kolon kromatografisi diklorometan/metanol çözücü sisteminin farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı ürün alkol ve eter ile yıkayıp desikatörde vakum altında P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 0,060 g (%20); e.n. > 300 °C.



Şekil 3.6. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin sentezi (ZnPc)

Çizelge 3.5. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₁₀₄ H ₈₀ N ₁₆ O ₈ S ₁₆ Zn
Hesaplanan (%)	C, 55,26; H, 3,57; N, 9,91
Bulunan (%)	C, 54,58; H, 3,70; N, 9,54
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹) (Şekil C.12)	3270 (NH), 3055 (CH _{Ar}), 2918 (CH ₃), 1665 (C=O), 1577, 1512, 1434, 1370, 1296, 1111, 1062, 938, 756.
¹ H-NMR (DMSO- d ₆), (δ:ppm) (Şekil C.13)	10,17 (br, s, 8H, NH), 8,70 (m, 8H, ArH), 8,04-6,93 (m, 32H, ArH), 3,51 (br, s, 16H, O=C-CH ₂), 3,11 (br, s, 16H, SCH ₂).
MS (m/z) (Şekil C.15)	2257 [M+H] ⁺ .
UV-Vis (DMF) λ _{max} (logε) (nm) (Şekil C.14)	712 (5,35), 640 (4,76), 368 (5,24).

3.5. Sentezlenen Bileşiklerle Ekstraksiyon Çalışmaları

3.5.1. Ekstraksiyonda Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

UV-Vis Spektrofotometresi	: PG-T80+ UV-Vis Spektrofotometresi
Analitik Terazı	: KERN Analitik Terazı
Termostatlı Çalkalayıcı	: Selecta

UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan çalışmalar sırasında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup kimya firmalarından (Merck, Acros, Sigma) temin edildi.

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal standartları $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$ ve $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ tuzları kullanılarak hazırlandı. Geçiş metal pikratları, 1×10^{-2} M metal nitrat çözeltisinin $1,25 \times 10^{-5}$ M'lık sulu pikrik asit çözeltisine ilave edilmesi ve 25 °C'de 1 saat karıştırılması ile hazırlandı.

Konsantrasyonu $1,25 \times 10^{-5}$ M'lık ligand çözeltileri için, (3), (5) ve (6) ligandlarından 2×10^{-3} M'lık ligand çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak $1,25 \times 10^{-4}$ M ve $1,25 \times 10^{-5}$ M'lık ligand çözeltileri hazırlandı. Belirtilen konsantrasyondaki kloroform ve diklorometan çözeltileri 1 litre hacminde hazırlanarak buzdolabında muhafaza edildi. Ekstraksiyon çalışmalarında bu ligand çözeltileri kullanıldı.

3.5.2. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon çalışmaları süresince $1,25 \times 10^{-5}$ M metal pikratı içeren 10 ml'lik sulu çözeltiler şişelere konuldu ve her birine ligandların $1,25 \times 10^{-4}$ M 10 ml'lik kloroform çözeltileri ilave edildi. Bunun yanında diğer şişelere konulan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacı ile 10 ml saf kloroform ve diklorometan konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak 25 °C'de bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar yarım saat dinlendirildi. Daha sonra ayırma hunisi yardımıyla fazlar dikkatli bir şekilde ayrıldı. Sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metalleri için ölçüm yapılan dalga boyu 355 nm'dir.

3.5.3. %Ekstraksiyonun Hesaplanması

Hazırlanan metal pikrat çözeltilerini seyreltmek suretiyle UV-Vis spektrofotometresinde çalışma grafikleri hazırlandı. UV-Vis spektrofotometresi için hazırlanan çalışma grafikleri Şekil 3.7 ve 3.8’de verilmiştir.

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

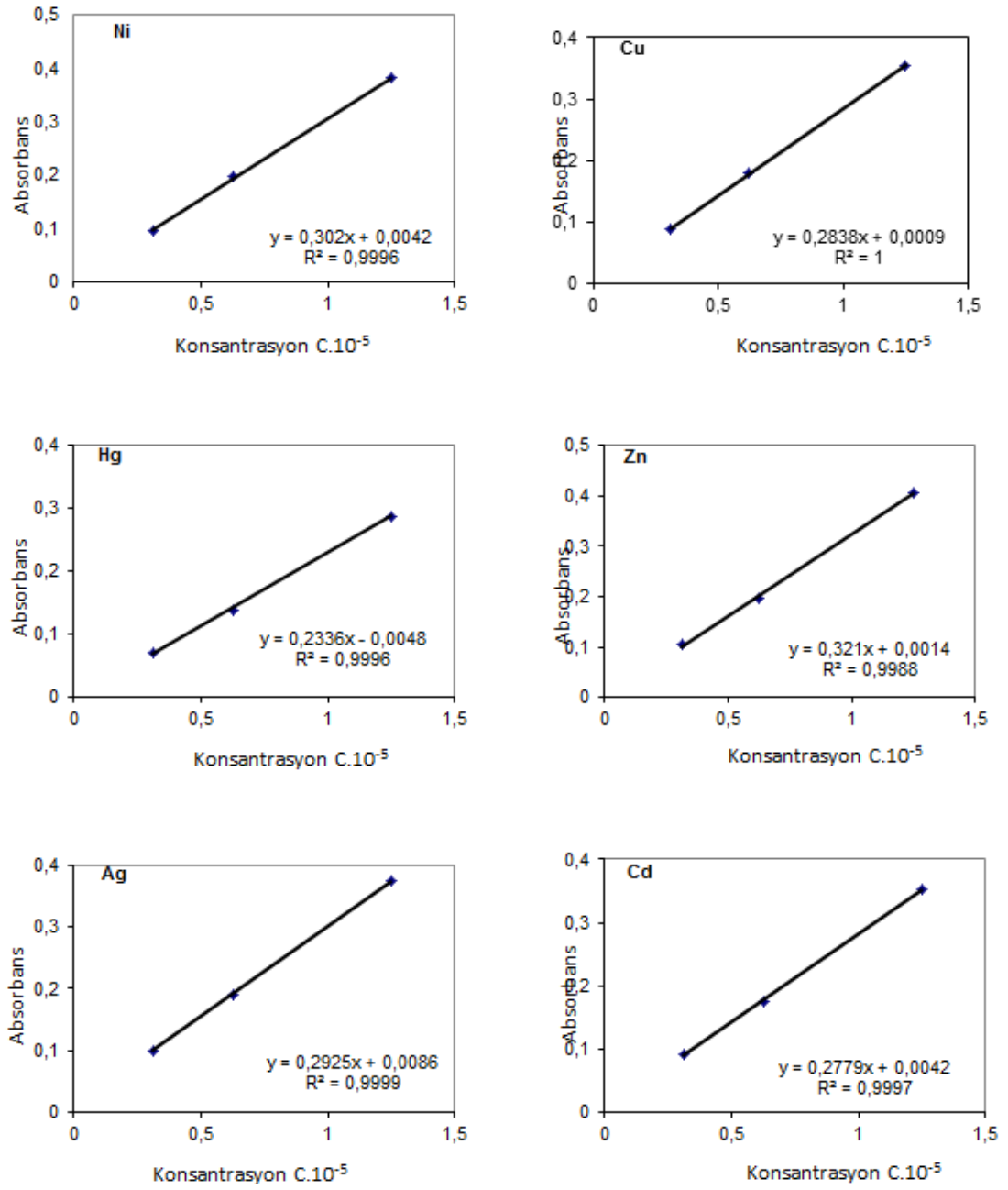
$$E(\%) = [(A_0 - A)/A_0] \times 100 \quad (1)$$

A_0 ; Ligandın yokluğunda sulu fazdaki metal pikratın absorpsiyonu

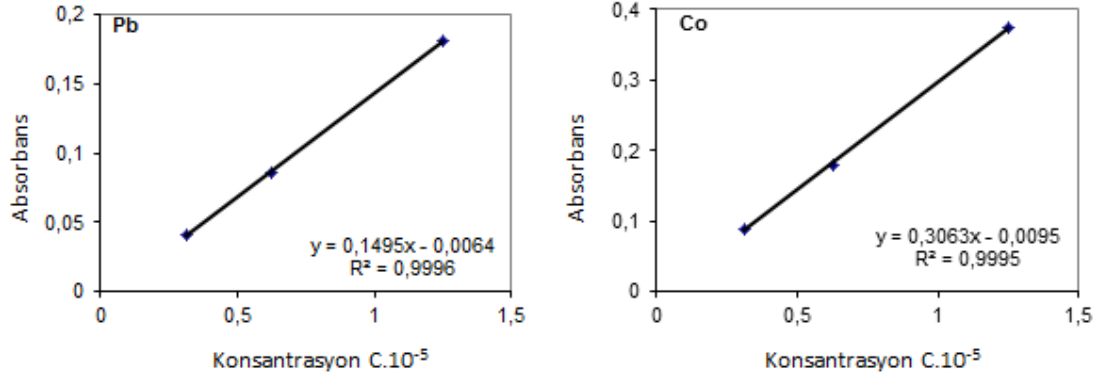
A ; Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki metal pikratın absorpsiyonu

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

3.5.4. Çalışma Grafikleri



Şekil 3.7. Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis)



Şekil 3.8. Pb ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 3 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMF, THF, CH₂Cl₂ çözücüsü kullanılmıştır. Spektrumda ortaya çıkan değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen logε değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS ve MALDİ-TOF tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen (3), (5) ve (6) ligandları ile Ni²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ ve Co²⁺ kationlarının sulu ortamdan kloroform fazına ekstraksiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4,5-Dikloroftalonitril (Wöhrle, vd., 1993) ve (1) bileşiği (Kandaz ve Bekaroğlu, 1997), literatürde belirtilen yöntemle sentezlendi. 4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin (1), 2,5 ekivalent kloroasetil klorür ile 0-5 °C diklorometan içinde ve azot atmosferi altındaki tepkimesi, 2- kloro - N - (2 - {2 - [2 - (2 - kloroasetilamino) - fenilsulfanil] -4,5-disiyano-fenilsulfanil}-fenil)-asetamid (2) bileşiğinin %87 verimle elde edilmesini sağlamıştır. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda var olan -NH₂ grubu gerilim titreşimleri, amid grubunun yapıya katılmasından sonra kaybolmuştur. Kaybolan bu grup yerine, yapıya katılan amid grubunun C=O ve -NH gruplarına ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 1697 ve 3336 cm⁻¹'de ortaya çıkması tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. (2) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda δ = 4,21 ppm'de ortaya çıkan tekli sinyal, başlangıç bileşiğindeki -NH₂ fonksiyonel grubuna kloroasetil klorürün katılmasıyla meydana gelen yeni yapıda C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonlarına karşılık gelmektedir. Katılma sonrası meydana gelen sekonder amin protonlarının tekli yarıma olarak δ = 9,27 ppm'de gözlenmesi önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. Önerilen yapıya ait ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait olan diğer sinyaller δ = 8,65 (d, 2H, ArH), 7,70-7,66 (m, 4H, ArH), 7,38 (t, 2H, ArH),

6,92 (s, 2H, ArH) ppm olarak gözlenmiştir. (2) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, C=O grubundaki karbona ait rezonans $\delta = 163,80$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki, Cl-CH₂ karbon rezonansı, $\delta = 43,26$ ppm'de gözlenmiştir. (2) bileşiğinin oluşumu, LC-MS/MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda karakteristik moleküler iyon sinyallerinin m/z = 527,35 [M+H]⁺ ve 549,31 [M+Na]⁺ varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (2) bileşiği için önerilen yapıyı desteklemektedir (Gök ve Farsak, 2013). Literatürde de Crab tipi, α -kloro-bisamidlerin sentezinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Gök, vd., 2007a; Gök, vd., 2007b).

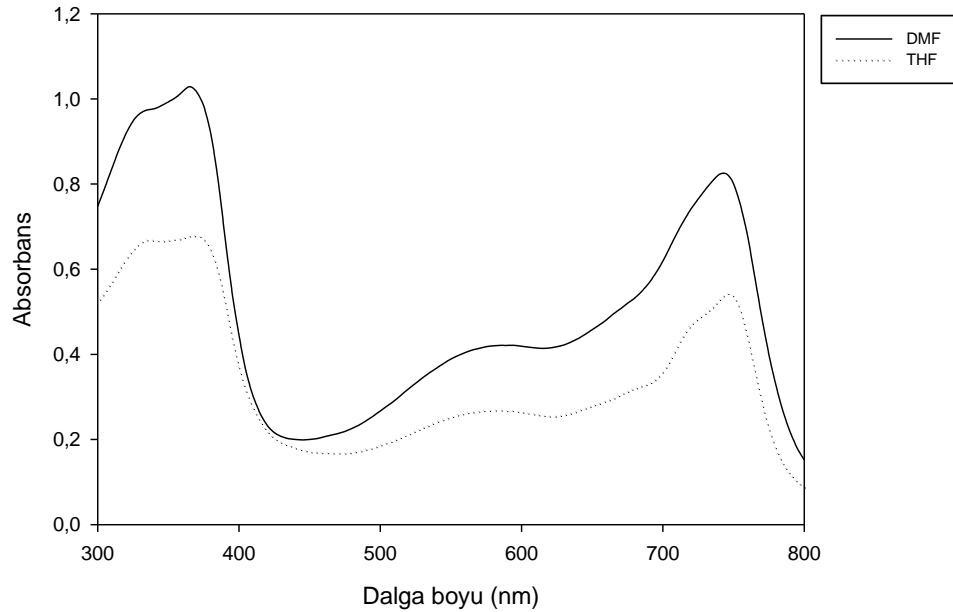
6,13-Diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16]-tetratyadiazasikloktadesin-21,22-dikarbonitril (3) bileşiğinin sentezi, kuru Na₂CO₃, kuru DMF ve 1,2-etandiyolün bir balon içerisinde 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışıyor olan reaksiyon karışımına (2) bileşiğini içeren DMF çözeltisinin damlatma hunisinden damlatılmasıyla %58'lik bir verimle elde edilmiştir. Bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil C.1), makrosiklik bileşikte (3) var olan, C=O ve –NH grupların ait gerilim titreşimleri sırasıyla 1688 cm⁻¹ ve 3316 cm⁻¹'de ortaya çıkması ve C≡N grubuna ait şiddetli gerilim titreşiminin 2228 cm⁻¹'de gözlenmesi teklif edilen yapı ile uyum içindedir. (3) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Ek Şekil C.2), (3) bileşiğinin spektrumundan farklı olarak yeni katılan SCH₂ protonlarına karşılık gelen pik $\delta = 2,83$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca (3) bileşiğinde $\delta = 4,21$ ppm'de gözlenen C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonları, halka kapanmasından sonra $\delta = 3,44$ ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan sekonder amin protonlarının singlet olarak $\delta = 9,57$ ppm'de ortaya çıkması önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (3) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Ek Şekil C.3), $\delta = 33,54$ ppm'de gözlenen karbon rezonansı yapıya yeni katılan SCH₂ karbonlarının varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca C=O ile S atomları arasında kalan metilen karbonuna ait rezonans $\delta = 38,11$ ppm'de gözlenmiştir. (3) Bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil C.4), beklenen moleküler iyon piki m/z = 549,48 [M+H]⁺'da ortaya çıkmıştır. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir. Sonuçların halka

kapanması reaksiyonlarının literatürde elde edilen sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Gök ve Demir, 2015).

6,13-Diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16]-tetratyadiazasikloktadesin-21,22-dikarbonitril (**3**) bileşiğinin, bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 1-pentanol ve katalitik miktardaki DBU ile azot atmosferi altında 24 saat 140 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosiyanın (**4**) %32 verimle elde edilmiştir. Başlangıç bileşiğinin (**3**) IR spektrumunda 2228 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (**4**) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil C.5), gözlenmemesi siklotramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca (**4**) bileşiğinin IR spektrumunda ftalosiyanın halkasının iç kavitesinde bulunan –NH grubuna ait gerilim titreşiminin 3381 cm⁻¹'de gözlenmesi ve bunun yanında ftalosiyanine substitue olmuş makrosiklik halka içerisindeki –NH grubuna ait gerilim titreşiminin 3284 cm⁻¹'de gözlenmesi önerilen yapıyla uygunluk göstermektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil C.6), metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki –NH protonlarına ait pik -2,97 ppm'de gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (**4**) ¹H-NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (**3**) ¹H NMR spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir; 10,11 (br, s, 8H, NH), 9,14 (br, s, 8H, ArH), 7,50-6,85 (br, m 32H, ArH), 3,53 (br, s, 16H, O=C-CH₂), 2,63 (br, s, 16H, SCH₂), -2,97 (br, s, 2H, NH). Bileşiğin oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil C.7), π-π* geçişleri için; λ_{max} 740 nm'de ve Soret bandı için; λ_{max} 320 nm'de soğurma pikleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki gözlenememiş olmasına rağmen diğer alınan ölçümlerdeki veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Metalli ftalosiyanınlarda tekli Q bandı ve bunların metalsiz analoglarında yarılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir (Pullen, vd., 1999). Yan grup içeren ve yan grup içermeyen metalli ftalosiyanınlarda tekli Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunun bir göstergesidir (Dent ve Linstead, 1934). 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bandı vermesi D_{2h}

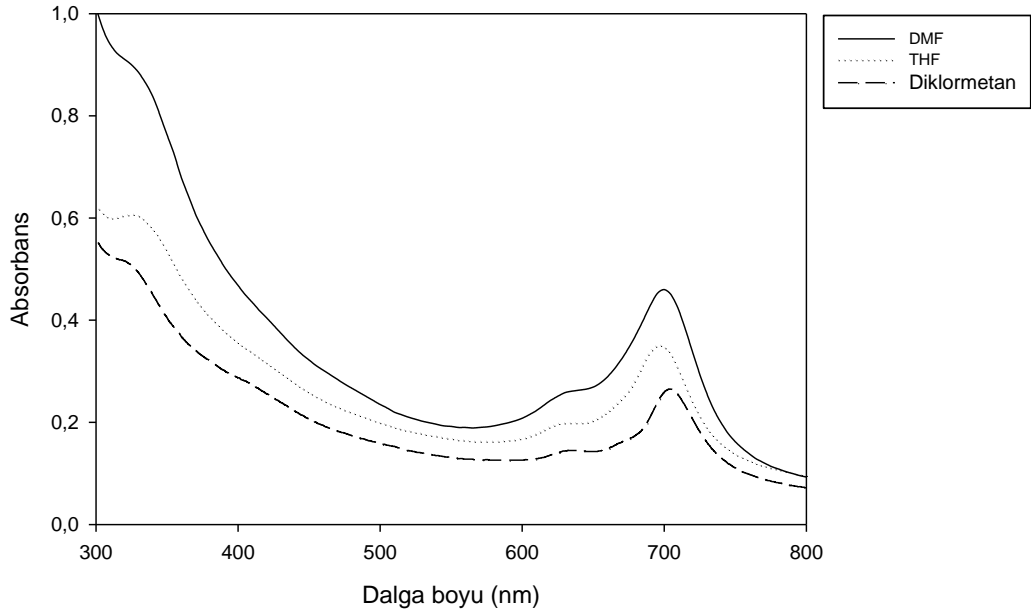
simetrisindeki monomerik metallsiz ftalosiyenin göstergesidir (Gürek ve Bekaroğlu, 1994; Van Nostrum, vd., 1995; Sielcken, vd., 1987; Whalley, 1961; Choi, vd., 2000). Yarılmış Q bantları, 18 π elektronlarına sahip ftalosiyenin halkasındaki π - π^* geçişlerinden meydana gelmektedir (Gök, vd., 2001; Bilgin ve Gök, 2002; Gürsoy, vd., 2000). Çözelti içerisinde, ftalosiyenin dimerik türleri için Q bandı 640 nm civarında gözlenirken, agregasyona uğrayan türleri için 615 nm civarında gözlenmektedir (Bilgin, vd., 2006b; Brewis, vd., 2000; Fujiki, vd., 1988; Hu ve Shen, 2002). Sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin (4) DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda hiç birisinde yarılmış Q bandı gözlenmemiştir. Ancak metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin THF çözücü kullanılarak tekrar kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.1) Q bandında beklenen yarılmaya ait izler zorlukla gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin (4) DMF ve THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Kobalt(II) ftalosiyenin bileşiği (5), bir Schlenk tüpü içerisinde (3) bileşiği, susuz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ve kuru kinolin konularak $195\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %40 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil C.9), $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca metallsiz analogunda ftalosiyenin halkasının iç kavitesinde bulunan $-\text{NH}$ grubuna ait gerilim titreşiminin kaybolması ve

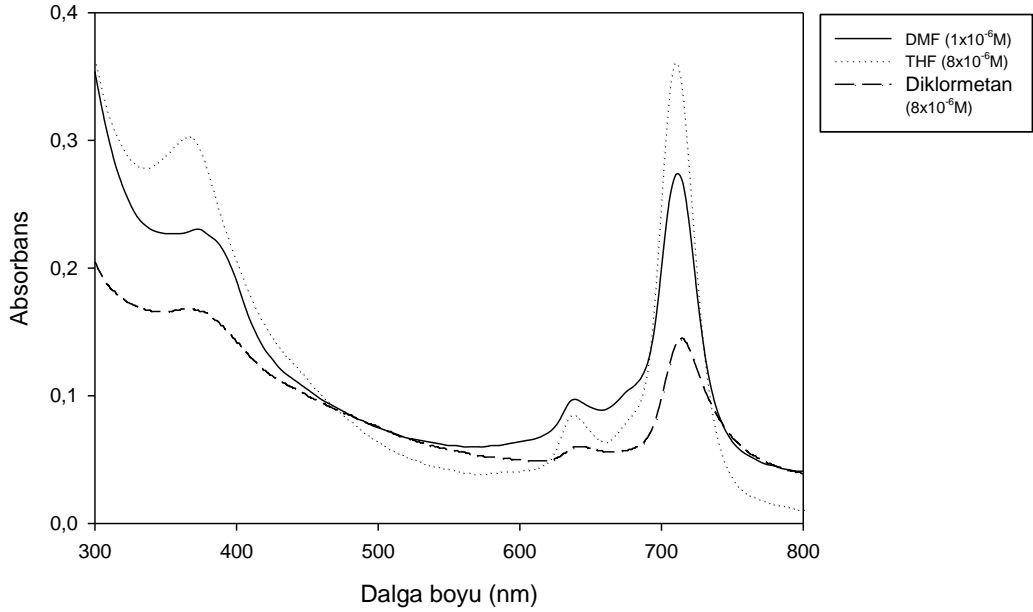
makrosiklikte yer alan –NH ve C=O gruplarına ait titreşimlerin 3290 ve 1681 cm^{-1} 'de gözlenmesi yapıyla uyum içerisindedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda, π - π^* geçişlerine karşılık gelen Q bandı, λ_{max} 697 nm 'de şiddetli bir soğurma ve 629 nm 'de zayıf bir omuz şeklinde soğurma piki olarak gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (**5**) için gözlenen singlet Q bandı, bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) Soret bandına ait soğurma piki; λ_{max} 317 nm 'de gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil C.11), $m/z = 2252 [M+1]^+$ 'de moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.2. Kobalt(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin farklı çözücülerde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu (derişim: $8 \times 10^{-6}\text{M}$)

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (**6**), bir Schlenk tüpü içerisine (**3**) bileşiği, susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ve kuru kinolin konularak $195\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %20 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil C.12), $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca metalsiz analogunda ftalosiyanın halkasının iç kavitesinde bulunan –NH grubuna ait gerilim titreşiminin 3381 cm^{-1} 'de gözlenmiyor olması kaviteye çinko metalinin koordine olduğu göstermektedir. Makrosiklikteki –

NH grubuna ait gerilim titreşimi 3270 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil C.13), $\delta = 10,17$ (br, s, 8H, NH), $8,70$ (m, 8H, ArH), $8,04-6,93$ (m, 32H, ArH), $3,51$ (br, s, 16H, O=C-CH₂), $3,11$ (br, s, 16H, SCH₂) ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, λ_{max} 712 nm 'de şiddetli bir soğurma ve 640 nm 'de zayıf bir omuz şeklinde soğurma piki olarak gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (6) için gözlenen singlet Q bandı, bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir (Takahashi, vd., 1995). Bu bileşiğinin (6) Soret bandına ait soğurma pikleri; λ_{max} 368 nm 'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil C.15), $m/z = 2257\text{ [M+H]}^+$ 'de moleküler iyon piklerinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.3. Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin farklı çözücülerde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu

Ekstraksiyon işleminde, hangi ligandın hangi metali sulu fazdan organik faza daha fazla ekstrakte ettiğini ve % ekstraksiyonu belirlemek için, L/M oranı 10 olacak şekilde $1,25 \times 10^{-5}\text{ M}$ metal pikratı içeren 10 ml'lik sulu çözeltiler şişelere konuldu ve her birine ligandların $1,25 \times 10^{-4}\text{ M}$ 10 ml'lik çözeltileri ilave edildi. Ekstraksiyondan sonra ayrılan sulu fazların absorbansı her bir metal için 355 nm 'de okundu. Tanık denemelerin absorbansları da dikkate alınarak Eşitlik 1'den % ekstraksiyon değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sulu metal pikratlarının (3), (5) ve (6) bileşiklerini kullanarak organik faz içine ekstraksiyonu

Metal İyonu	Ekstraksiyon ^a (%)		
	(3)	(5)	(6)
Ni ²⁺	14,5±0,2	6,4±0,4	<1
Cu ²⁺	0	20,9±1,3	27,6±0,9
Hg ²⁺	11,5±0,3	80,5±1,5	81,9±2,9
Zn ²⁺	0	9,3±1,4	11,3±1,9
Ag ⁺	9,1±0,6	94,8±1,5	91,2±1,6
Cd ²⁺	<1	8,2±1,6	1,7±0,1
Pb ²⁺	1,5±0,3	22,0±0,3	11,2±0,3
Co ²⁺	0	5,8±1,4	<1

Sıcaklık: 20,0 ± 0,1 °C; sulu faz (10 ml); [pic⁻] = 1,25 x 10⁻⁵ M, organik faz (10 ml); [L] = 1,25 x 10⁻⁴ M

Çizelge 4.1. sulu fazdaki Ni²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ ve Co²⁺ metal pikratlarının (3), (5) ve (6) ligandlarının kullanılarak organik faz içeresine ekstraksiyon yüzdesini ifade etmektedir.

Çizelge 4.1 incelendiği zaman, N₂S₄ donör atomlarını içeren 18-üyel makrosiklik bileşik (3), Ag⁺ ve Hg²⁺ iyonlarını kloroform fazına %9,1 ve %11,5 oranında ekstrakte etmektedir. Şekil 3.5'den de görüleceği üzere, metalli ftalosiyanın bileşikleri (5) ve (6), peripheral konumlarında dörder adet 18-üyel makrosiklik bileşiğe sahiptir. Bundan dolayı, aynı ekstraksiyon şartlarında kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiklerinin metal katyon taşınımını makrosiklik bileşiği (3)'e kıyasla daha etkili bir şekilde yapması beklenmektedir. Buna ilave olarak, sentezleri gerçekleştirilen metalli ftalosiyanın bileşikleri düzlemsel bir yapıya sahiptir. Sonuçta, metalli ftalosiyanın bileşikleri (5) ve (6)'nın kullanıldığı ekstraksiyon çalışmalarında, metal katyon taşınımı için % ekstraksiyon değerleri makrosiklik bileşiği (3)'den daha yüksek elde edilmiştir. İki metalli ftalosiyanın bileşiğinin metal katyonlarının taşınımı için elde edilen % ekstraksiyon değerleri birbirine yakın olacak şekilde elde edilmiştir. Metalli ftalosiyanın bileşikleri (5) ve (6) kullanılarak yapılan ekstraksiyon çalışmasında, tüm metal katyonları içinde en

yüksek ekstrakte edilebilirlik Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarında gözlenmiştir. Ag^+ iyonu su fazından kloroform fazına kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (5) ile %94,8 oranında taşınırken, çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (6) ile bu değer %91,2 olarak gerçekleşmiştir. Hg^{2+} için ise, organik kloroform fazına taşınım oranı kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (5) ile %80,5 iken çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (6) ile %81,9 olarak hesaplanmıştır. Makrosiklik etki, kavite büyüklüğü ve donör atom sayısı ve türü katyon bağlama özelliklerini etkileyebilmektedir (Izatt, vd., 1985; Hancock ve Martell, 1989). Metalli ftalosiyanınların kullanıldığı ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçların yüksek olması, ftalosiyanın halkasının düzlemselliğinden ya da toplam donör atom sayısının daha fazla olmasından dolayı olabilir. Burada elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar literatürde mevcuttur (Kabay, vd., 2013).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 3 adet yeni bileşiğin sentezi ve saflaştırılması yapılmış, sentezlenen bileşikler bulgular ve tartışma bölümünde bahsedilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

6,13-Diokso-5,6,7,9,10,12,13,14-oktahidrotribenzo[b,e,q][1,4,10,13,7,16]-tetratyadiazasikloktadesin-21,22-dikarbonitril (**3**) bileşiğinin sentezi, kuru Na₂CO₃, kuru DMF ve 1,2-etanditiyolün bir balon içerisinde 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışıyor olan reaksiyon karışımına (**2**) bileşiğini içeren DMF çözeltisinin damlatma hunisinden damlatılmasıyla %58'lik bir verimle elde edilmiştir. 18-Üyeli N₂S₄ karışık donörlerini ihtiva eden makrosiklik bileşik (**3**), yumuşak kükürt donör atomları ve orta derecede yumuşak azot atomlarından dolayı, geçiş metal iyonlarının çeşitli ortamlardan ekstraksiyonu için kullanılabileceği düşünülmüştür.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (**4**), ftalonitril türevi (**3**) bileşiğinin bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferi altında kuru 2-(dimetilamino)etanol, katalitik miktarda DBU varlığında 24 saat geri soğutucu altında kaynatılması sonucu %32 verimle koyu mavi renkte elde edilmiştir. Ftalosiyanın halkasının çevresel konumlarında –SR gibi elektron verici grupların varlığı, ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda gözlenen şiddetli Q bandında batakromik kaymaya neden olur (Wöhrle, vd., 1993; Gürek ve Bekaroğlu, 1997). Bu türlü bileşikler yarı iletken lazer uygulamaları için önem teşkil etmektedir (Gürek ve Bekaroğlu, 1997).

Kobalt (II) ftalosiyanın bileşiği (**5**), bir Schlenk tüpü içerisinde, (**3**) bileşiği, susuz Co(CH₃CO₂)₂ ve kuru kinolinin 190 °C'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %40 verimle elde edilmiştir. Kimyasal olarak değiştirilmiş elektrotların katalitik aktive çalışmalarında kullanımı, hızlı ve artan bir ilgiyle yaygınlaşmaktadır (Ozoemena ve Nyokong, 2005). Özellikle altın ve gümüş gibi metal yüzeylerin metalli ftalosiyanınlar ile kimyasal olarak modifiye edilmesi için tek yol, bu metaller üzerinde metalloftalosiyanınların SAM (Self-Assembled Monolayer) oluşturmasıdır (Li ve Lieberman, 2001). Bu tür metaller üzerindeki SAM oluşumu, altın veya gümüş ile kükürt atomu arasında meydana gelen kuvvetli

kovalent bağ oluşumuna dayanmaktadır (Sehlotho ve Nyokong, 2006). Elde edilen kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (5) ve sentezi gerçekleştirilen diğer ftalosiyenin bileşiklerinin yapılarında bulundurduğu çok sayıdaki kükürt atomu, bu bileşiklerin SAM oluşumu gerektiren uygulamalarda rahatlıkla kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Kobalt gibi elektroaktif metal iyonu içeren ftalosiyenin bileşikleri diğer metalli ftalosiyenin bileşiklerine göre daha iyi elektro katalitik aktivite göstermektedir (Thamae ve Nyokong , 1999). Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (5) redoks aktif kobalt merkez metal iyonuna sahip olması bu bileşiğin elektrokatalitik özelliklerinin kullanımına olanak sağlayacaktır.

Çinko (II) ftalosiyenin bileşiği (6), bir Schlenk tüpü içerisinde, (3) bileşiği, susuz $Zn(CH_3CO_2)_2$ ve kuru kinolinin $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %20 verimle elde edilmiştir. Metalli ftalosiyenin türevleri fotoaktif bileşiklerdir ve tümörlerin fotodinamik kanser terapisinde foto uyarıcılar olarak kullanılabilirler. Özellikle çinko ftalosiyeninler, d^{10} elektronik yapısından dolayı optik spektrumlarında ilave karmaşık bantların oluşumuna yol açmadığından fotodinamik kanser terapisi için geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Ayrıca çinko merkez metal iyonuna sahip ftalosiyenin bileşikleri yoğun kırmızı soğurmaya, sahiptirler (Acar, vd., 2012). Sentezi gerçekleştirilen çinko (II) ftalosiyenin bileşiğinin (6) UV-Vis spektrumunda yoğun kırmızı soğurmaya sahip olması fotoaktif bir bileşik olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Ekstraksiyon çalışmalarının sonuçlarına göre, kobalt(II) ftalosiyenin bileşiği (5) ve çinko(II) ftalosiyenin bileşiği (6), bunların başlangıç maddesi olan ftalonitril makrosiklik bileşiği (3)'e sulu fazdaki metal katyonlarını organik kloroform fazına daha etkili bir şekilde taşımaktadır. Bu etkinliklerinin sebebi olarak, ftalosiyenin bileşiklerinin düzlemsel yapıları ve sahip oldukları donör atom sayılarının fazla olması olarak yorumlanmıştır. Ftalosiyenin bileşikler (5) ve (6), Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarının sulu fazdan ayrılabilmesi için etkili birer ekstraktant olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Acar, I., Bıyıklıoğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H., Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 708-709, 65-74, 2012.
- Ahsen, V., Gürek, A.G., Luneau, D., Pecaut, J., Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis (alkylthio)-substituted lutetium (III) bisphthalocyanine, *Inorg. Chem*, 40: 18, 4793, 2001.
- An, H., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., Macropolycyclic polyethers (cages) and related compounds, *Chemical Reviews*, 92, 543-572, 1992.
- Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., Simon, J., Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chemical Physics Letters*, 115(4-5), 463-466, 1985.
- Armarego, W.L.F., Chai, L.L.C., Purification of laboratory chemicals, Elsevier Science, USA, 2003.
- Atila, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A.G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T., Ahsen, V., "Synthesis and Photodynamic Potential of Tetra- and Octa-riethyleneoxysulfonyl Substituted Zinc Phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(2), 298-307, 2007.
- Barrett, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc*, 1719, 1936.
- Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- Bilgin, A., Bertem, B., Gök, Y., The synthesis and properties of new metal-free and metallophthalocyanines containing four diloop macrocyclic moieties, *Supramoleküler Chemistry*, 18(4), 361-369, 2006.
- Bilgin, A., Gök, Y., Synthesis and characterization of novel metal-free phthalocyanines substituted with four diazadithiatetraoxa or diazahexaoxamacrobicyclic moieties, *Tetrahedron Letters*, 43(30), 5343-5347, 2002.

- Bilgin, A., Mendi, A., Yıldız, U., Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units, *Polymer*, 47, 8462, 2006.
- Bloor, J.E., Schlabit, J., Walden, C.C., Demerdache, A., Organic Complexes of Uranium Part I. The Synthesis and spectrum of Uranyl Phthalocyanine, *Can. J.Chem*, 42, 2201, 1964.
- Bose, P., Bose, M.A., Kumar, S., Critical evolution of treatment strategies involving adsorption and chelation for waste-water containing copper, zinc and cyanide, *Advances in Environmental Research*, 7, 179-195, 2002.
- Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M., Christensen, J.J., Macrocyclic polyether sulfide syntheses the preparation of thia-crown-5,6 and 7 compounds (1,2), *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 11(1), 45, 1974.
- Braun, A., Tcherniac, J., “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40(2), 2709-2714, 1907.
- Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., Mckeown, N.B., Thompson, N., The synthetic quest for ‘splendid isolation’ within phthalocyanine materials, *Journal Porphyrin Phthalocyanin*, 4(5), 460, 2000.
- Busch, D.H., Distinctive coordination chemistry and biological significance of complexes with macrocyclic ligands, *Account of Chemical Research*, 11(10), 392-400, 1978.
- Byrne, G.T., Linstead, R.P., Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *Journal of the Chemical Society*, 1017-1022, 1934.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M.K., Bekaroglu, Ö., Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents, *Polyhedron*, 1 – 10, 2005.
- Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Kawakita, H., Luitel, H.N., Parajuli, D., Torikai, T., Yada, M., Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk, *Minerals Engineering*, 22, 1277-1282, 2009.

- Chartres, J.D., Davies, M.S., Lindoy, L.F., Meehan, G.V., Wei, G., Macrocyclic ligand design: The interaction of selected transition and post-transition metal ions with a 14-membered N₂S₂-donor macrocycle, *Inorganic Chemistry Communication*, 9, 751-754, 2006.
- Choi, M.T.M., Li, P.P.S., Ng, D.K.P., A direct comparison of the aggregation behavior of phthalocyanines and 2,3-naphthalocyanines, *Tetrahedron*, 56(24), 3881-3887, 2000.
- Claessens, C.G., Gonzalez-Rodriguez, D., Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev*, 102, 835-853, 2002.
- Cook, M.J., "Phthalocyanine thin films", *Pure and Applied Chemistry*, 71(11), 2145-2151, 1999.
- Day, V.W., Marks, T.J., Wachter, W.A., Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc*, 97, 1978-4519, 1975.
- Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031, 1934.
- Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Les Cryptates, *Tetrahedron Letters*, 10, 2889-2892, 1969.
- Duffus, J.H., Heavy metals" – a meaningless term? *Pure Appl. Chem*, 74, 793-807, 2002.
- Dulog, L., Gittinger, A., *Macromolokulare Chemie, Macromolekular Chemistan An Physics*, 194-394, 1993.
- Eker, E., Yeni bir makrosiklik bileşimin sentezi ve metal iyon bağlama özelliklerinin incelenmesi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye*, 61, 2015.
- Elvidge, J.A., Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from diiminoisoindoline and arylene-m-diamines, and a new type cross-conjugated macrocycle with three-quarters of the chromophore of phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 700-709, 1957.
- Ertem, B., Bilgin, A., Kantekin, H., Gök, Y., "Synthesis and characterization of new soluble phthalocyanines containing macrocycle units", *Polyhedron*, 27, 2186-2192, 2008.

- Farsak, B., Karışık donörlü makrosiklik grup ihtiva eden yeni bir ftalosiyanın sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye, 93, 2012.
- Fleischer, E.B., Miller, C.K., Webb, L.E., Crystal and molecular structures of some metal tetraphenylporphines, *Journal of the American Chemical Society*, 86(12), 2342-2347, 1964.
- Fujiki, M., Tabie, H., Kurihara, T., Self-assembling features of soluble nickel phthalocyanines, *The Journal Of Physical Chemistry*, 92(5), 1281-1285, 1988.
- Gök, H.Z., Demir, H., Complexation and adsorption studies of 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles with some transition metals, *Separation Science and Technology*, Doi: 10.1080/01496395.983247, 2014.
- Gök, H.Z., Demir, H., “A study of interfacial adsorption isotherm at divided interface for novel macrocycles in solvent extraction”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, DOI 10.1007/s10847-014-0438-y, 2015.
- Gök, H.Z., Farsak, B., Synthesis, characterisation and aggregation properties of novel metal free and metallophthalocyanines containing four 21-membered oxatetrathiadiaza macrocycles, *Journal of Organometallic Chemistry*, 735, 65-71, 2013.
- Gök, H.Z., Gök, Y., Eker, E., Synthesis, characterization and metal extraction studies of a new macrobicyclic ligand, *Turkish Journal of Chemistry*, 39, 426-437, 2015.
- Gök, H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines bearing four 27-membered dioxadiazapentathiamacrocycles, *Dyes and Pigments*, 74(3), 699-705, 2007.
- Gök, H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing four 27-membered diazaheptathia macrocycles, *Dyes and Pigments*, 75 (3), 606-611, 2007.
- Gök, H.Z., Ocak, Ü., Kantekin, H., Alp, H., The synthesis and characterization of 22 membered diazapentathia macrocycles and investigation of their ion extraction capability from aqueous media, *Transition Metal Chemistry*, 323, 1073-1078, 2007.

- Gök, Y., Gök, H.Z., "Synthesis, characterization and spectral properties of novel zinc phthalocyanines derived from C₂ symmetric diol", *Journal of Molecular Structure*, 1067, 169-176, 2014.
- Gök, Y., Gök, H.Z., "Synthesis, characterization and spectral properties of novel zinc phthalocyanines derived from C₂ symmetric diol", *Journal of Molecular Structure*, 1067, 169-176, 2014.
- Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D., Değirmencioğlu, İ., Synthesis and characterization of new metal-free phthalocyanine substituted with four diazatetrathiamacrobicyclic moieties, *Chemical Communications*, 3, 285-286, 2001.
- Gouterman, M., In *The Porphyrins*, (Ed. D. Dolphin), Part A. Phy. Chem, Academic Press, New York, 1978.
- Gümrükçü, G., Özgür, M.Ü., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and doubledecker Lu(III) phthalocyanines substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenoxy, *Synthetic Metals*, 161, 112–123, 2011.
- Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- Gürek, A., Bekaroğlu, Ö., Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 9, 1419-1423, 1994.
- Gürek, A.G., Basova, T., Luneau, D., Lebrun, C., Kol'tsov, E., Hassan, A.K., Ahsen, V., "Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes", *Inorganic Chemistry*, 45(4), 1667-1676, 2006.
- Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Dioxo-dithia macrocycle-bridged dimeric with hexakis(alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 1(1), 67–76, 1997.
- Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of new unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Monatshefte für Chemie*, 131(3), 287-292, 2000.

- Hanack, M., Dini, D., "The Porphyrin Handbook", 1st Edition, San Diego: Academic Press, 2003.
- Hanack, M., Torres, T., O'Flaherty, S.M., Hold, S.V., Cook, M J., Chen, Y., Blau, W.J., "Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics", *Advanced Materials*, 15(1), 19–32, 2003.
- Hancock, R.D., Martell, A.E., Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution, *Chemical Reviews*, 89, 1875-1914, 1989.
- Hassan, M.L., El-Wakil, N.A., Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 666-670, 2003.
- Hu, Y., Shen, Y., Synthesis of zinc phthalocyanine derivative functionalized with four peripheral tetrathiafulvalene units, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 39(5), 1071-1075, 2002.
- Huang, T.H., Reickhoff, K.E., Voight, E.M., Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, 77, 3424, 1982.
- Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction, *Chemical Reviews*, 85, 271-339, 1985.
- Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations, anions and neutral molecules, *Chemical Reviews*, 95, 2529-2586, 1995.
- Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and kinetic data formacrocycle interactions with cations and anions, *Chemical Reviews*, 91, 1721- 2085, 1991.
- Kabay, N., Baygu, Y., Alpoguz, H.K., Kaya, A., Gök, Y., Synthesis and characterization of porphyrazines as novel extractants for the removal of Ag(I) and Hg(II) from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 96, 372-276, 2013.
- Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R., *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 Phthalocyanines : Synthesis, 61, 1997.
- Kandaz, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel octakis (2'-aminophenoxy and 2'-aminophenylsulfanyl) - substituted metallophthalocyanines, *Chemische Berichte*, 130(12), 1833-1836, 1997.

- Karaca, H., Sezer, S., Tanyeli, C., “Synthesis of L-prolinol substituted novel optically active phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 90, 100-105, 2011.
- Kılıçaslan, M.B., Kantekin, H., Koca, A., “Synthesis, electrochemical, in-situ spectroelectrochemical and in-situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines containing macrocyclic moieties”, *Dyes and Pigments*, 103, 95-105, 2014.
- Kobayashi, N., *Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(4), 345–353, 1999.
- Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroglu, Ö., Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 12, 932- 933, 1986.
- Lever, A.B.P., “The Phthalocyanines”, *Advanced Inorganic Chemistry Radiochemistry*, 27 (7), 114, 1965.
- Leznoff, C.C., Hall, T.W., The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett*, 23, 3023-3026, 1982.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
- Li, Z., Lieberman, M., XPS, SERS study of silicon phthalocyanine monolayers: umbrella vs octopus design strategies for formation of oriented SAMs, *Langmuir*, 17(16), 4887- 4894, 2001.
- Lindoy, L.F., *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge, Cambridge University Press, 1989.
- Linstead, R.P., “Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters”, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017, 1934.
- Liu, J., Zhang, X.H., Tran, H., Wang, D.Q., Zhu, Y.N., Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddysoil, and rice around an electroplating plant, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 1623-1632, 2011.

- Manahan, E.S., Toxicological Chemistry, Lewis Publishers, Chelsea, U.K., 1992.
- Master, A.M., Rodriguez, M.E., Kenney, M.E., Oleinick, N.L., Gupta, A.S., Delivery of the photosensitizer Pc 4 in PEG-PCL micelles for in vitro PDT studies, *J.Pharm.Sci*, 99, 2386-2398, 2010.
- McKeown, N.B., “Out of the Blue: Recent advances in the applications of phthalocyanines”, *Chemistry and Industry*, 31, 92-98, 1999.
- McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J., Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl- and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines, *J. Chem. Soc, Perkin Trans*, 1, 1169, 1990.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- Mikhaleiko, S.A., Luk'yanets, E.A., *Zh. Obshch. Khim*, 39, 2554, 1936.
- Mortimer, R.J., Dyer, A.L., Reynolds, J.R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, *Displays*, 27, 2–18, 2006.
- Moser, F.H., Thomas, A.L., The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11, 1983.
- Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 26(6), 891-899, 1987.
- Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono- and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] units”, *Tetrahedron Letters*, 48, 6326-6329, 2007.
- Odabaş, Z., Koç, İ., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a, 8b-dihydronaphtho [b] naphthofuro [3, 2-d] furan-7, 10-diyl] bridges, *Synthetic Metals*, 160(9), 967-977, 2010.
- Ölmez, H., Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitabevi, 1998.

- Ozoemena, K.I., Nyokong, T., Surface electrochemistry of iron phthalocyanine axially ligated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at gold electrode: applications to electrocatalytic oxidation and detection of thiocyanate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579(2), 283–289, 2005.
- Parker, D., Lehn, J.M., Rimmer, J., Mono-and-di-nuclear rhodium and palladium complexes of macrocyclic ligands containing the 2,6-di(thiomethyl) pyridinesub-unit, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1517-1521, 1985.
- Pawlowski, G., Hanacak, M., A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines synthesis, 4, 287, 1980.
- Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., Macrocyclic polyethers and their complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 11(1), 16-25, 1972.
- Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and their complexes with metal salts, *Journal of American Chemical Society*, 89, 7017-7036, 1967.
- Pelissard, D., Louis, R., Ligands macrocyclic quespentendates, *Tetrahedron Letters*, 45(13), 4589-4592, 1972.
- Pullen, A.E., Faulmann, C., Cassoux, P., Sythesis and investigation of chalcogen atom substittued dinitriles and porphyrazines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2, 269, 1999.
- Qiu, T., Xu, X., Liu, J., Qian, X., Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities, *Dyes Pigments*, 83, 127–133, 2009.
- Rauschnabel, J., Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, *Tetrahedron Lett*, 36, 1629, 1995.
- Robertson, J.M., An X-Ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209, 1936.
- Rosenthal, I., “The Phthalocyanines: Properties and Applications”, 1st Edition, VCH: Weinheim, 1996.
- Sarıgül, S., Yeni ftalosiyanın sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 69, 1990.

- Sehlotho, N., Nyokong, T., Electrocatalytic oxidation of thiocyanate, l-cysteine and 2 mercaptoethanol by self-assembled monolayer of cobalt tetraethoxy thiophene phthalocyanine, *Electrochimica Acta*, 51(21), 4463–4470, 2006.
- Shin, K.Y., Hong, J.Y., Yang, J., Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen doped magnetic carbon nanoparticles: isotherm and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 36-44, 2011.
- Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Hendricks, R., Drenth, W., Nolte, R.J.M., Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits, *Journal of the American Chemical Society*, 109(14), 4261-4265, 1987.
- Simon, J., Bassoul, P., “The Phthalocyanines: Properties and Applications”, 1st Edition, Weinheim: VCH, 1993.
- Smith, P.A.S., Benjamin, W.A., *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
- Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M., Separation of 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases, *Journal of the American Chemical Society*, 118(42), 10085-10093, 1996.
- Suito, E., Uyeda, N., *J. Phys. Chem.*, 84, 3223, 1980.
- Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y., Itoh, M., Synthesis and spectral and electrochemical properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutyl thiophthalocyaninato zinc(II), *Inorganica Chimica Acta*, 232(1-2), 69-73, 1995.
- Thamae, M., Nyokong T., Cobalt(II) porphyrine catalysed reduction of nitrite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470(2), 126–135, 1999.
- Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M., Ibers, J.A., *Inorg. Chem.*, 32, 3546, 1993.
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., “Synthesis of 1,2 bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7, 162-166, 2003.
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., “Preparation of 1,2-bis(3,4 dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc

- phthalocyanine derivative from it, Mendeleev Communication, 12, 96-97, 2002.
- Torres, T., Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., "Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications", Journal of Materials Chemistry, 8, 1671-1683, 1998.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M., A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, Journal of the American Chemical Society, 109(17), 5119-5122, 1987.
- Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J., Nolte, R.J.M., Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines, toward molecular wires and molecular ionoelectronics, Journal of The American Chemical Society, 117(40), 9957-9965, 1995.
- Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vogtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsh, R.A., Liotta, C.L., Crown Ethers and Anologs, John Wiley&Sons Ltd, 1989.
- Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption spectra of tetrazaporphins and phthalocyanines. formation of pyridine salts, Journal of the Chemical Society, 866-869, 1961.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, Synthesis, 24(25), 194-196, 1993.
- Wöhrle, D., Marose, U., Knoop, R., Polymeric Phthalocyanines and their Precursors. 8. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers from 1,2,4,5-Benzenetetracarbonitrile, Makromol. Chem, 186, 2209, 1985.
- Wöhrle, D., Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials, Macromol. Rapid Commun, 22, 68, 2001.
- Yılmaz, İ., Süstitüe ftalosiyeninler için yeni başlangıç maddelerinin sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 78, 1992.

- Yordanov, A.T., Roundhill, D.M., Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 170, 93–124, 1998.
- Zhao, P., Liang, Q., Li, Y., Electrochemical, SEM/EDS and quantum chemical study of. *Appl. Surf. Sci*, 252 (5), 1596-1607, 2005.
- Zheng, T., He, J., Zhao, Y., Xia, W., He, J., Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts, *Journal of Rare Earths*, 32, 97-107, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

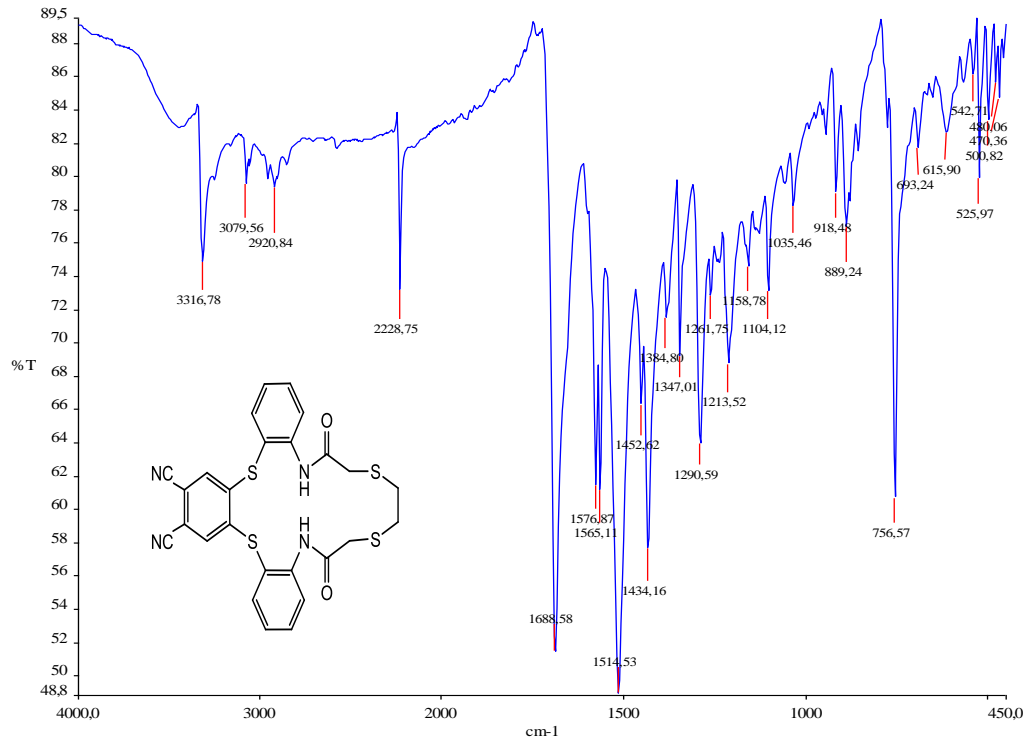
1. Adı Soyadı : Özgür DOĞAN
2. Doğum Tarihi : 31/03/1986
3. Ünvanı : Öğretmen
4. Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Harran Üniversitesi	2009
Yüksek Lisans	Pedagojik Formasyon Kimya Programı	Harran Üniversitesi	2010

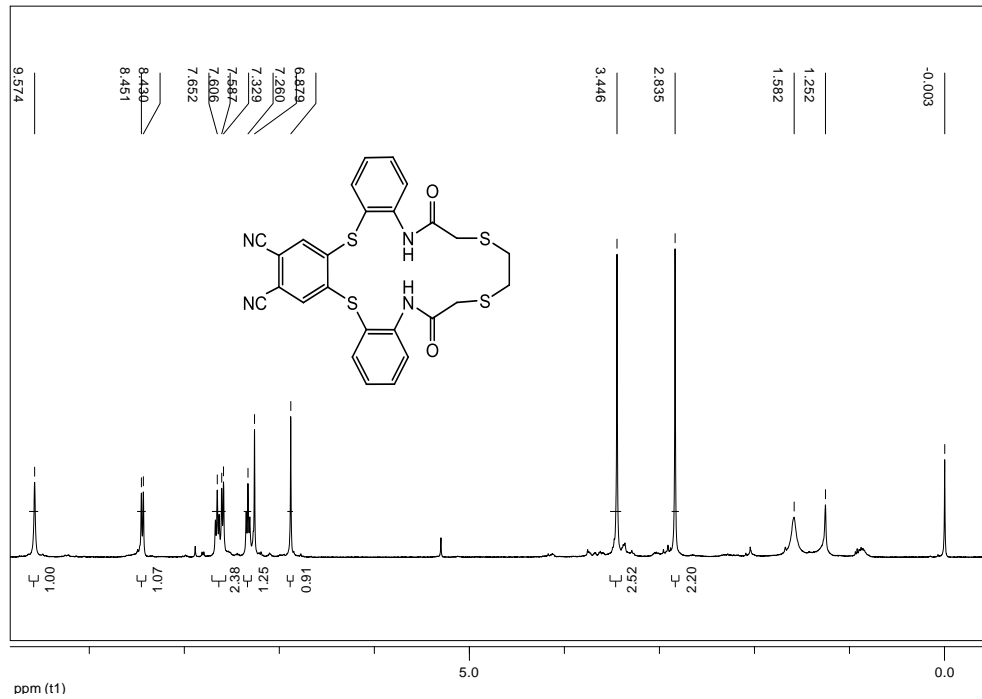
5. İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Öğretmen	Özel Işık Derşhanesi	2011-2015

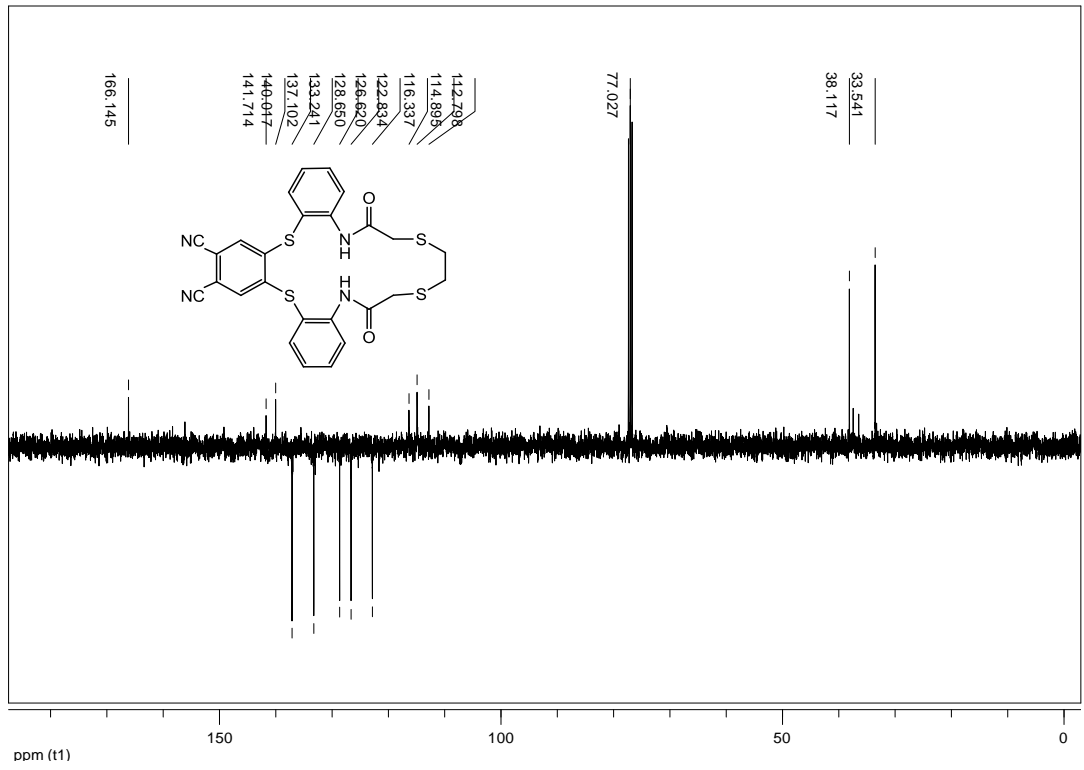
EKLER



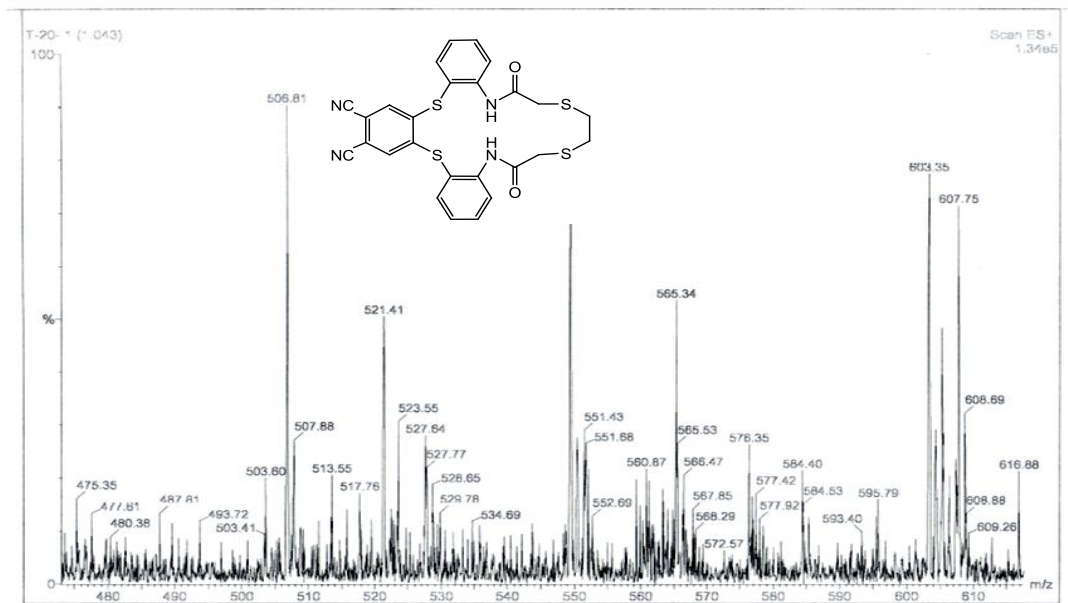
Şekil C.1 Makrosiklik (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu



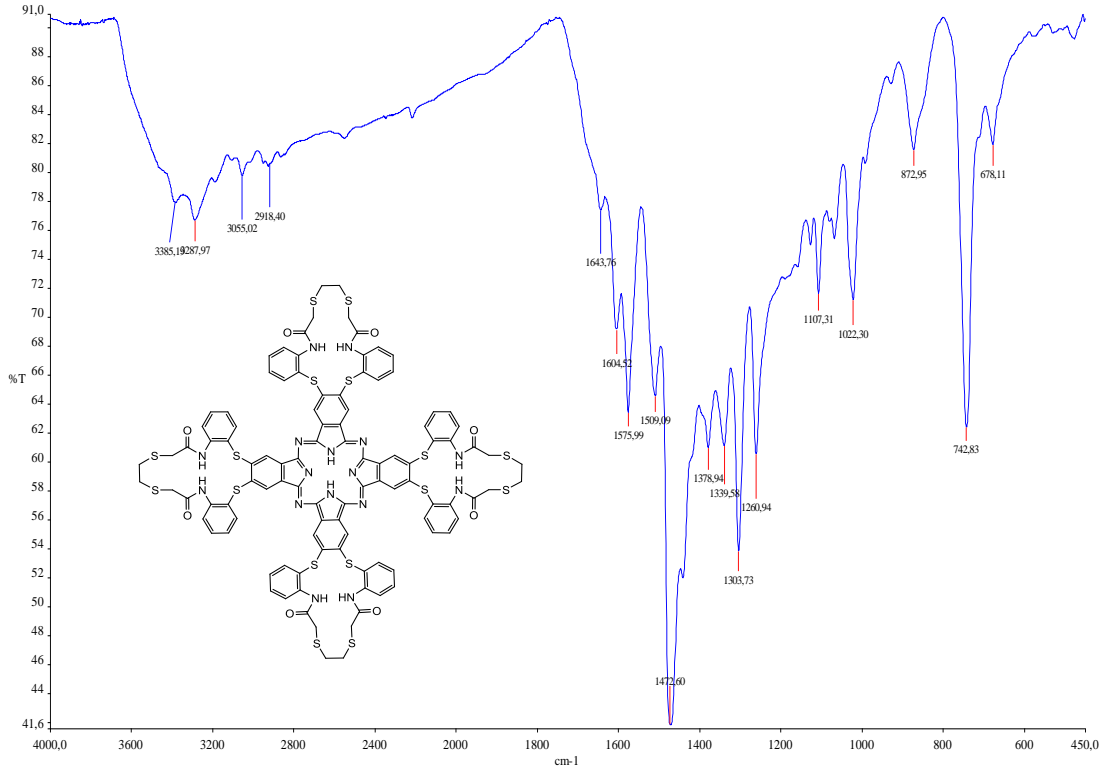
Şekil C.2 Makrosiklik (3) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



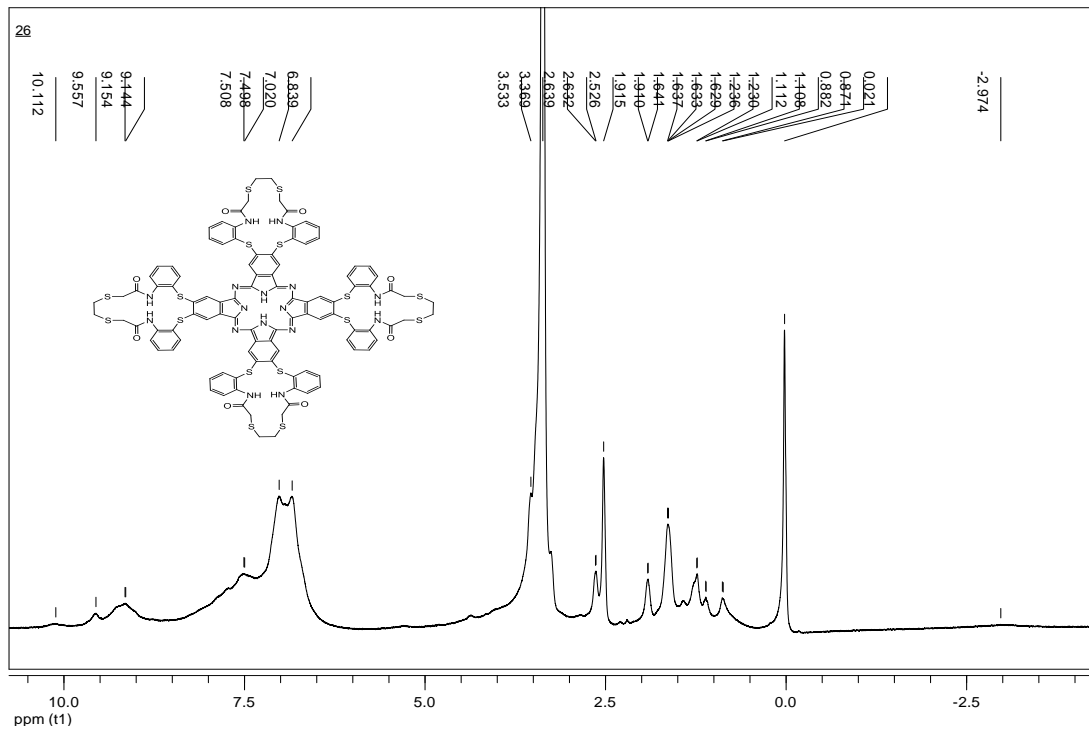
Şekil C.3 Makrosiklik (3) bileşiğinin ¹³C-NMR(APT) spektrumu



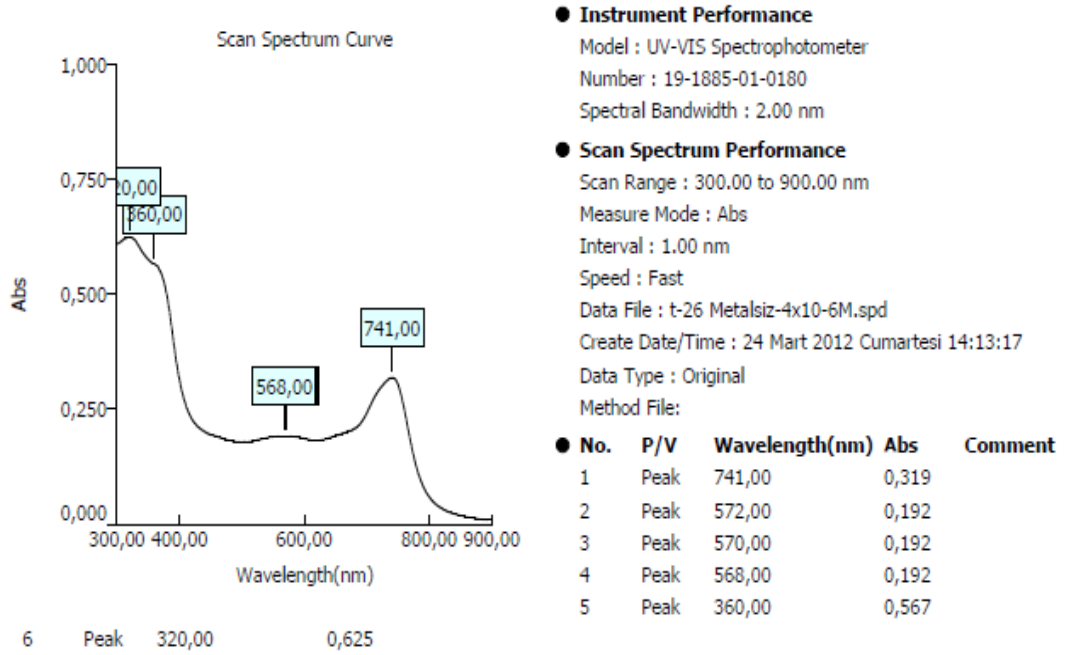
Şekil C.4 Makrosiklik (3) bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil C.5 Metallsız ftalosiyenin (4) bileşiminin FT-IR spektrumu

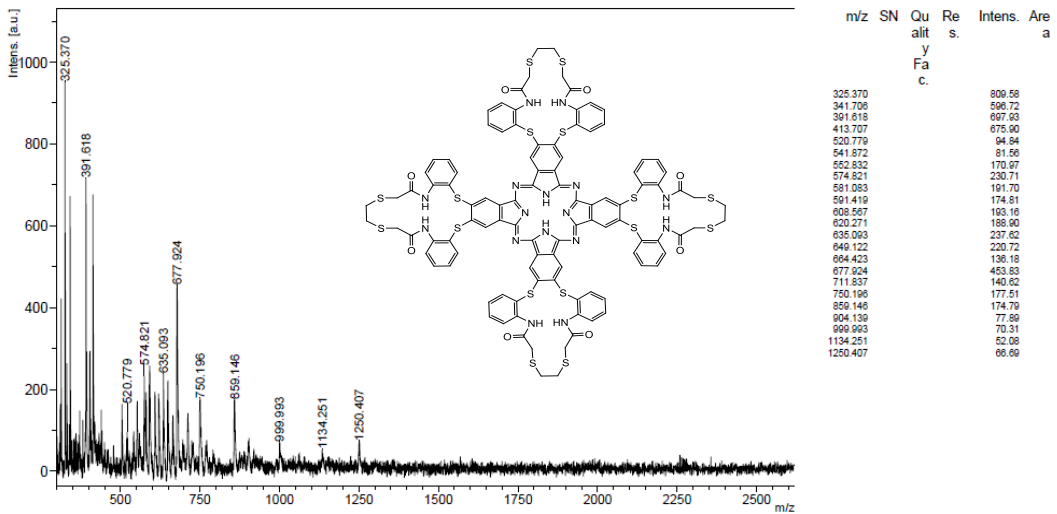


Şekil C.6 Metallsız ftalosiyenin (4) bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



Şekil C.7 Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiminin UV-Vis spektrumu

T-26_DHB



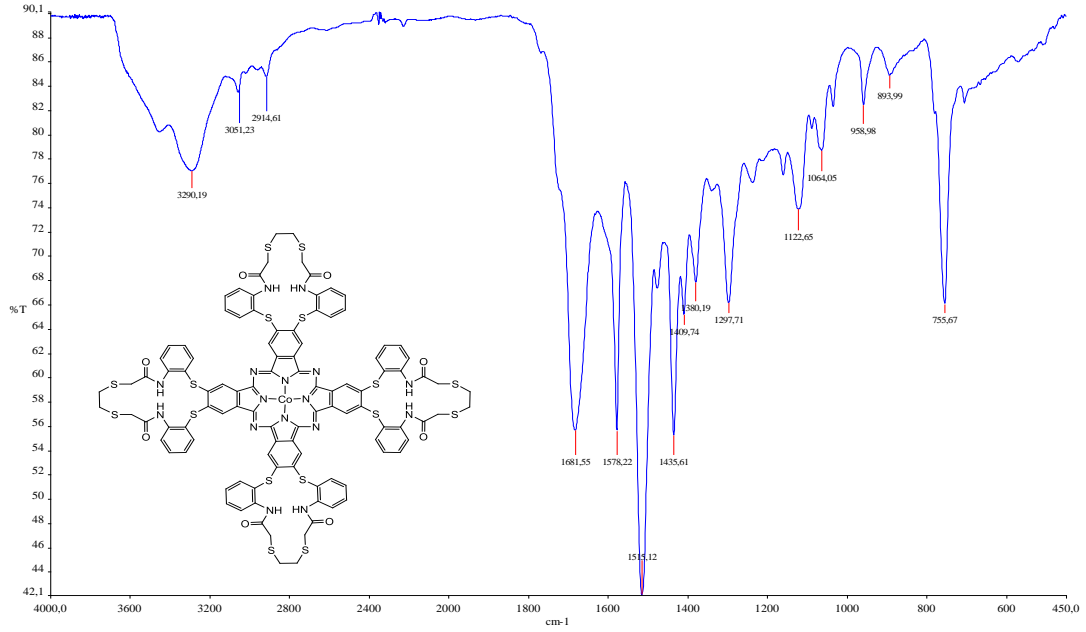
Date of Acquisition 2012-06-05T14:57:40.000

File Name D:\Data\bcosut\T-26_DHB\Q_H21

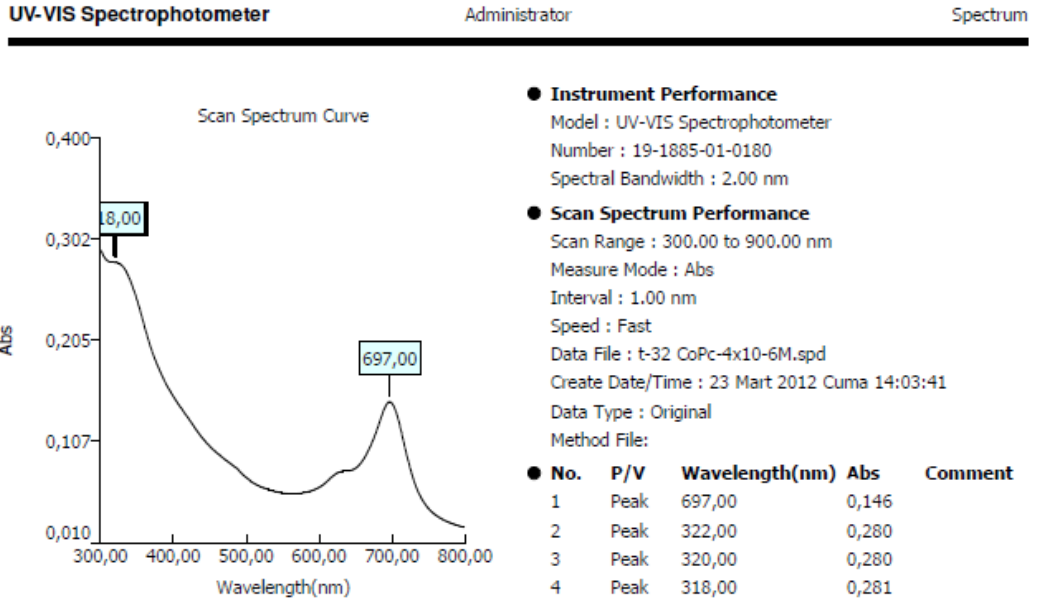
Performed by
Date / SignViewed by
Date / Sign

printed: 6/5/2012 3:21:23 PM

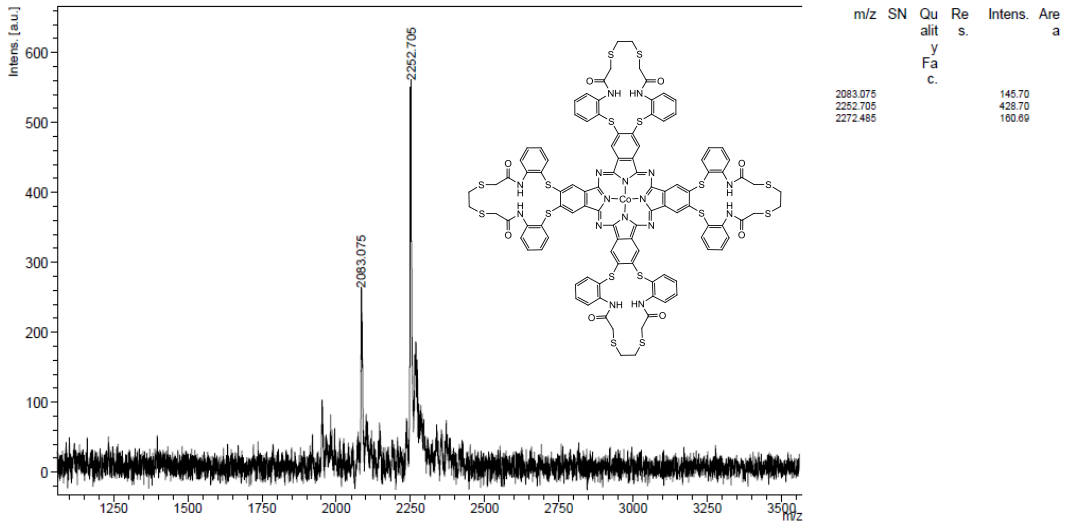
Şekil C.8 Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiminin kütle spektrumu (DBU ve n-pentanol yöntemi-2, matris DHB)



Şekil C.9 Kobalt(II) ftalosiyenin (5) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil C.10 Kobalt(II) ftalosiyenin (5) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Date of Acquisition 2012-06-06T10:34:53.000

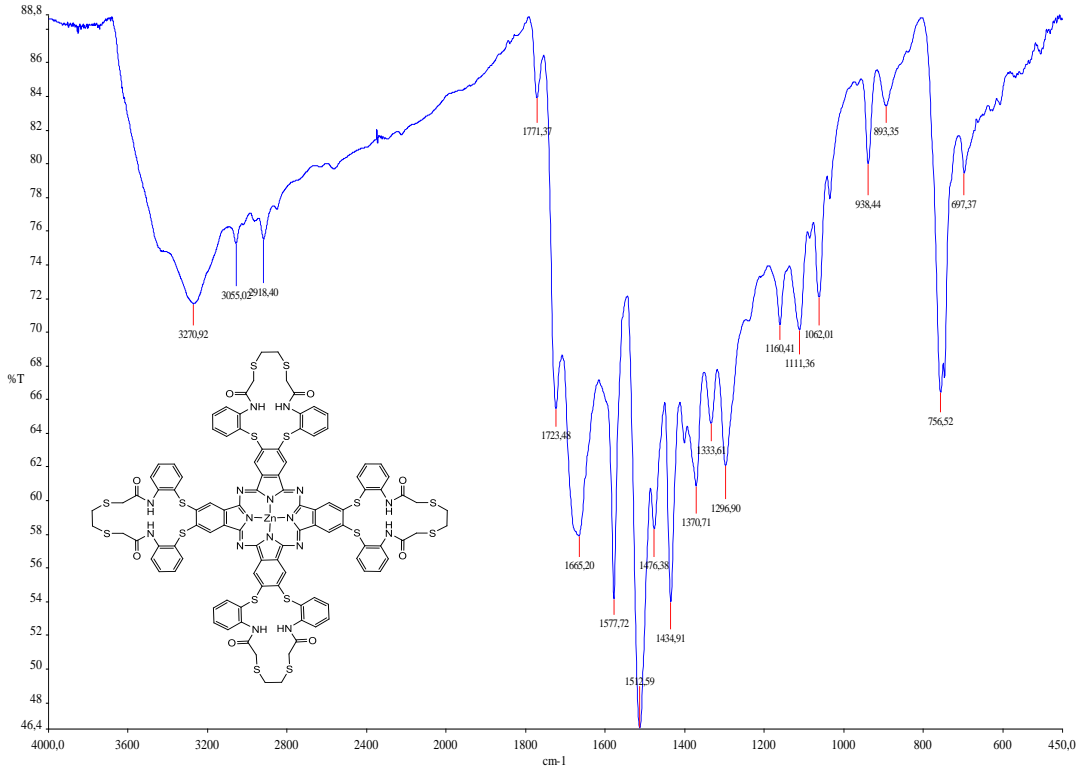
File Name D:\Data\bcosu\T-32_DITRANOL\G8\1

Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign

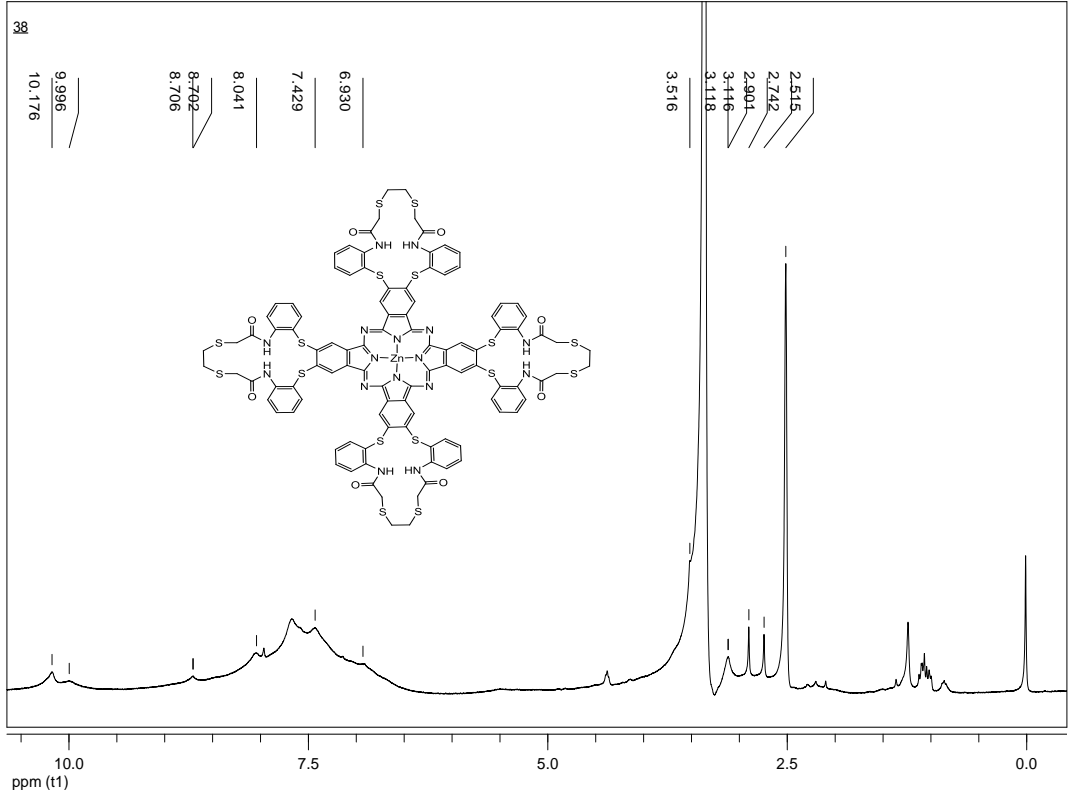


printed:09/2012 10:35:35 AM

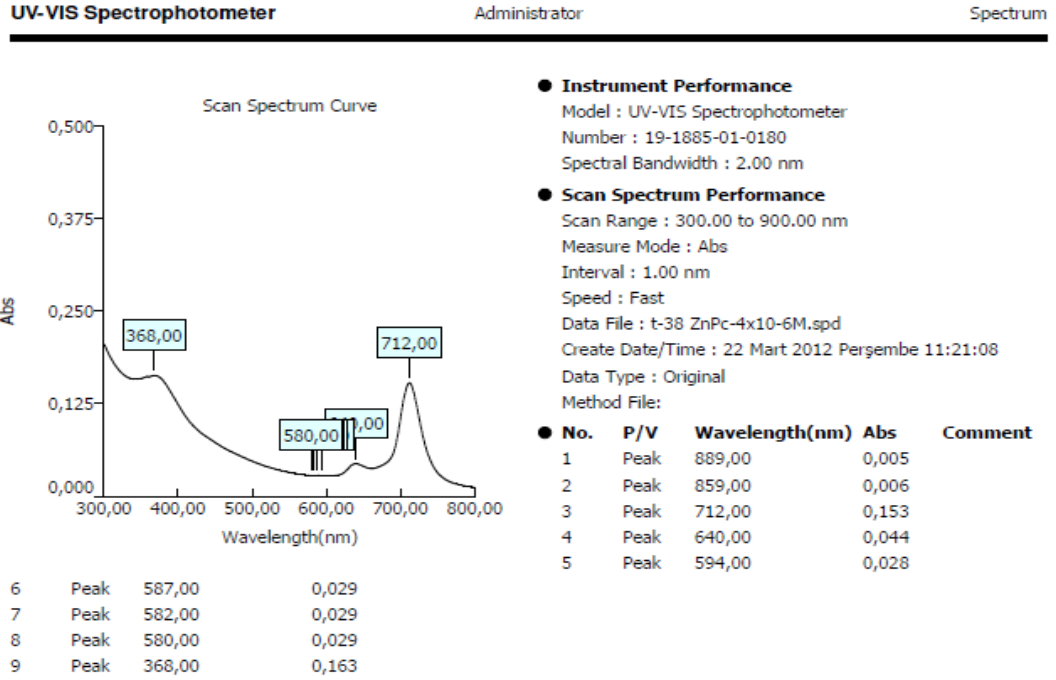
Şekil C.11 Kobalt(II) ftalosiyenin (5) bileşiğinin kütle spektrumu



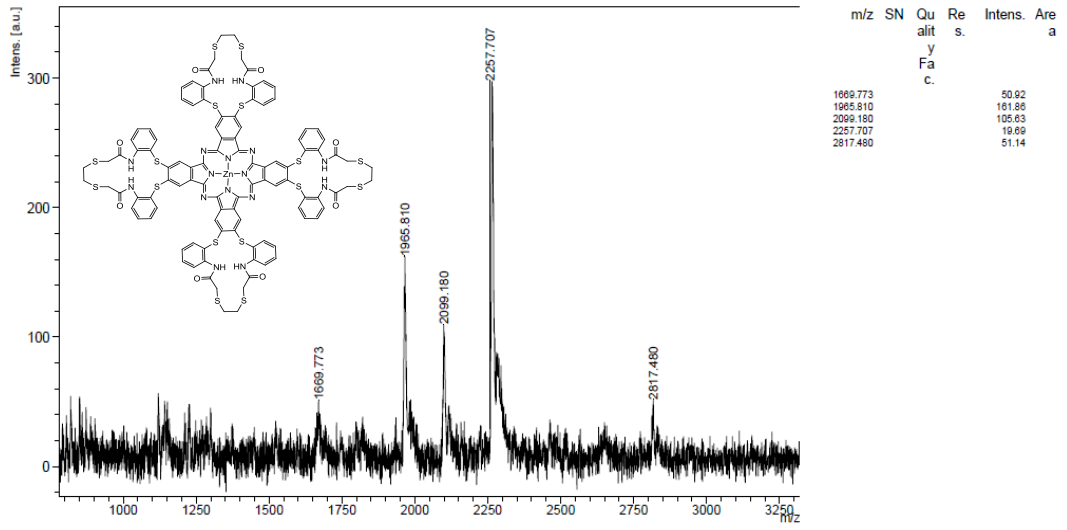
Şekil C.12 Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil C.13 Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil C.14 Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Date of Acquisition 2012-06-05T14:40:07.000

File Name D:\Data\bcosu\T38_DHB\G-111

Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign



printed: 6/5/2012 3:35:42 PM

Şekil C.15 Çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin kütle spektrumu