

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SUBSTİTUE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Fatma AĞIN

**EYLÜL-2009
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SUBSTİTUE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Fatma AĞIN

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17.08.2009
Tezin Savunma Tarihi : 25.09.2009**

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

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmasının yürütülmesinde, bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na, tezin oluşturulması aşamasında değerli tavsiyeleri ile yol gösteren bilgi ve deneyimlerini benden asla esirgemeyen Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e, tez izleme jüri üyesi Prof. Dr. Lokman ALTUN'a, ayrıca Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya ve her zaman gösterdiği manevi desteğinden dolayı fakülte dekanımız Prof. Dr. Kenan İNAN'a, çalışmanın tüm aşamalarında benimle birlikte emek sarf eden sevgili eşim Emrah AĞIN'a ve her zaman olduğu gibi benden desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Benimle birlikte tezin her safhasın da çalışmalarına katkıda bulunan Arş. Gör. Meltem Betül KILIÇASLAN'a, tez çalışmam sırasında sentezlediğim maddelerin NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Uzman Gülsev DİLBER'e, kütle ve elementel spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a teşekkür ederim.

İsimlerini sayamadığım, ancak tezimin oluşum aşamasında, yardımlarına başvurduğum diğer çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Fatma AĞIN
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	4
1.2.1. Makrosiklik Bileşikler ve Sentezi.....	8
1.2.2. Taç Eterler ve Sentezi.....	8
1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi.....	11
1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	11
1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler.....	12
1.2.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler.....	12
1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler.....	13
1.2.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Makrosiklikler.....	14
1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme.....	15
1.3. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler.....	17
1.4. Ftalosiyanimler.....	18
1.5. Ftalosiyanim Türleri.....	21
1.5.1. Metal Ftalosiyanimler.....	21
1.5.2. Metalsiz Ftalosiyanimler.....	22
1.5.3. Naftaftalosiyanimler.....	22
1.5.4. Subftalosiyanimler.....	23
1.5.5. Süperftalosiyanimler.....	24
1.5.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	25
1.5.7. Çözünür Ftalosiyanimler.....	27

1.5.8.	Polimerik Ftalosiyeninler	28
1.5.9.	Dendritik Ftalosiyeninler	29
1.5.10.	Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler	30
1.5.11.	Kiral Ftalosiyeninler	31
1.6.	Ftalosiyeninlerin Sentezi	32
1.6.1.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden	32
1.6.2.	Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	33
1.6.3.	Ftalimid Türevleri Üzerinden	34
1.6.4.	1,2-Dibromobenzenden	35
1.6.5.	2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden	35
1.6.6.	Halka Büyümesiyle Subftalosiyeninlerden	36
1.6.7.	Halka Büzülmesiyle Superftalosiyeninlerden	37
1.6.8.	Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden	38
1.6.9.	İzoindolindiimin Türevleri Üzerinden	39
1.6.10.	1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi	39
1.6.11.	Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyeninlerden	40
1.6.12.	Metalsiz Ftalosiyeninlerden	41
1.7.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları	42
1.7.1.	Substituentler ile Olan Reaksiyonlar	42
1.7.2.	Katalitik Reaksiyonlar	43
1.7.3.	Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar	43
1.7.4.	Polimerik Reaksiyonlar	44
1.8.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	44
1.9.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	46
1.9.1.	UV/Vis Spektroskopisi	46
1.9.2.	NMR Spektroskopisi	50
1.10.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	50
1.11.	Ftalosiyeninlerde Elektronik Yapı	53
1.12.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları	55
1.13.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	56
1.14.	Ftalosiyenin Oluşum Mekanizmaları	58
1.15.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	60
1.16.	Ftalosiyeninlerle İlgili Son Gelişmeler	65

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	70
2.1.	Kullanılan Aletler	70
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	70
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	70
2.3.1.	1,2-Bis(2-hidroksietoksi) Benzen Sentezi.....	70
2.3.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi	71
2.3.3.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi	72
2.3.4.	1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi	72
2.3.5.	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi	72
2.3.6.	5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi	73
2.3.7.	5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Sentezi	73
2.3.8.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	73
2.3.9.	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi	74
2.3.10.	1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi	74
2.3.11.	1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi	74
2.3.12.	2- Nitrofloren Sentezi	75
2.3.13.	2-Aminofloren Sentezi	75
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	76
2.4.1.	N-9H-fluoren-2-il-4-metilbenzensülfonamid Bileşiğinin Sentezi (3)	76
2.4.2.	N,N' -[(4,5-disiyan-1,2-fenilen)bis(tiyetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (5) Bileşiğinin Sentezi	76
2.4.3.	Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) (6) Bileşiğinin Sentezi	77
2.4.4.	Çinko (II) Ftalosiyanin (7) Bileşiğinin Sentezi	78
2.4.5.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (8) Bileşiğinin Sentezi	80
2.4.6.	Nikel (II) Ftalosiyanin (9)Bileşiğinin Sentezi	81
2.4.7.	Bakır (II) Ftalosiyanin (10) Bileşiğinin Sentezi	82
2.4.8.	N,N' -[(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (12) Bileşiğinin Sentezi	83
2.4.9.	N,N' -[(4,5-disiyan-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (14) Bileşiğinin Sentezi	84
2.4.10.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (15) Bileşiğinin Sentezi	85
2.4.11.	Nikel (II) Ftalosiyanin(16) Bileşiğinin Sentezi	86
3.	BULGULAR	87
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	91

5.	ÖNERİLER	99
6.	KAYNAKLAR	101
7.	EKLER	112
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada, 2-aminofloren (1) ile p-toluensülfoniklorürün reaksiyonundan N-9H-fluoren-2-il-4-metilbensülfonamid (3), başlangıç bileşiği olarak sentezlendi. N-9H-fluoren-2-il-4-metilbensülfonamid (3) bileşiği ile 1,2-bis(2-iyodo-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4)'in reaksiyonundan dinitril türevi olarak N,N'-[(4,5-disiyan-1,2-fenilen)bis(tiyooetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (5) bileşiği sentezlendi. 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (11) ile N-9H-fluoren-2-il-4-metilbensülfonamid (3) uygun koşullarda reaksiyona sokularak N,N'-[(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (12) elde edildi. Bu dibromo türevi (12) aşırı CuCN ile muamele edilerek N,N'-[(4,5-disiyan-1,2-fenilen) bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (14) elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın (6), (5) bileşiği kullanılarak sentezlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiği, kobalt(II) ftalosiyanın (8) ve (15) nolu bileşikleri, Nikel(II) ftalosiyanın (9) ve (16) nolu bileşikleri, bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiği sırasıyla kuru Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, NiCl₂ ve CuCl₂ tuzları ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol kullanılarak mikrodalga fırında elde edilmişlerdir. Yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, IR, kütle ve UV-vis spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Agregasyon, ftalonitril, ftalosiyanın, metal kompleksi, metaloftalosiyanın, mikrodalga.

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Containing Substitue Group

In this work, N-9H-fluoren-2-yl-4-methylbenzenesulfonamide (3) was synthesized by the reaction of 2-aminofluorene (1) and p-toluene-sulfonylchloride. N,N'-[(4,5-dicyano-1,2-phenylen)bis(tioethan-2,1-diyl)]bis(N-9H-flouren-2-yl-4-methylbenzenesulfonamide (5) was synthesized by the rection of N-9H-fluoren-2-yl-4-methylbenzenesulfonamide (3) and 1,2-bis(2-iyodo-ethylmerkapt)-4,5-dicyanobenzene (4) to get dinitrile derivative. N,N'-[(4,5-dibromo-1,2-phenylen)bis(oxyethan-2,1-diyl)]bis(N-9H-flourene-2-yl-4-methylbenzenesulfonamide (12) was prepared under suitable reaction conditions by the reaction of N-9H-fluoren-2-yl-4-methylbenzenesulfonamide (3) with 1,2-bis(2-iyodoethoxy)-4,5-dibromobenzene (11). This dibromo derivative (12) was treated with excess amount of CuCN to obtain N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen) bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensulfonamid (14). Metal-free phthalocyanine (6) was prepared by using compound (5). Zinc(II) phthalocyanine (7), Cobalt (II) phthalocyanines (8) and (15), Nickel (II) phthalocyanines (9) and (15), Copper (II) phthalocyanine were prepared by the reaction of the prepared phtalocyanine with dry metal salts $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, and $CuCl_2$ respectively, using microwave irradiation in 2-(dimethylamino)ethanol (DMAE). The structures of all these original compounds were identified by using elemental analysis, 1H -NMR and ^{13}C -NMR, IR, mass and UV-vis spectroscopic data.

Key Words: Aggregation, phthalonitrile, phthalocyanine, metal comlex, metallophthalocyanine, microwave.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı	6
Şekil 2. Dibenzo-18-crown-6 sentezi	8
Şekil 3. Benzo-18-crown-6 ve benzo-12-crown-4	9
Şekil 4. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması (a) 18-crown-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki 12-crown-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandwich tipi kompleks	10
Şekil 5. Aromatik taç polietterlerin sentezi	11
Şekil 6. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu	12
Şekil 7. 4,8,15,18-Tetratiya-1,12-diaza makrosikliği	13
Şekil 8. Hegzatiya-diaza-bisiklo makrosikliği	13
Şekil 9. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	14
Şekil 10. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri	14
Şekil 11. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan.....	15
Şekil 12. Metalli ftalosiyanın ve porfirin	18
Şekil 13. Metal ftalosiyanınların ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 6 koordinasyonlu tetragonal d) 8 koordinasyonlu sandviç	19
Şekil 14. Subftalosiyanın (SubPc) ve superftalosiyanın (SuperPc)	20
Şekil 15. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanınlar	20
Şekil 16. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyanın	23
Şekil 17. Bir subftalosiyanın örneği	23
Şekil 18. Substitue süperftalosiyanın sentezi	25
Şekil 19. Asimetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomerik karışımı	26
Şekil 20. 1,4- ve 2,3- substitue çözünür ftalosiyanınlar	27
Şekil 21. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın	29
Şekil 22. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın.....	30
Şekil 23. Çok çekirdekli ftalosiyanın	31

Şekil 24. Kiral ftalosiyanin sentezinde kullanılabilir yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanin.....	32
Şekil 25. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	33
Şekil 26. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanin sentezi	34
Şekil 27. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin sentezi	34
Şekil 28. 1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	35
Şekil 29. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanin sentezi	36
Şekil 30. Subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi	37
Şekil 31. Superftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi	38
Şekil 32. 3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanin eldesi	38
Şekil 33. İzoidolindiminler üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	39
Şekil 34. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanin sentezi	40
Şekil 35. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanin sentezi.....	41
Şekil 36. Metalsiz ftalosiyanin üzerinden metal ftalosiyanin sentezi	42
Şekil 37. Ftalosiyaninlerin substituentler ile olan reaksiyonu	43
Şekil 38. Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar.....	44
Şekil 39. Metalsiz ftalosiyanin için beklenen UV-vis spektrumu	47
Şekil 40. D _{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanin kompleksleri için beklenen genel UV-vis spektrumu	48
Şekil 41. İlave bandların gözleendiği UV-vis spektrumu	49
Şekil 42. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu	49
Şekil 43. H ₂ Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu.....	52
Şekil 44. H ₂ Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu	53
Şekil 45. Ftalosiyanin halkasının moleküler orbital gösterimi.....	54
Şekil 46. Merkez metal iyonu ile ftalosiyanin halkası arasındaki muhtemel yük transfer geçişleri	54
Şekil 47. Bakır(II) ftalosiyanin bileşiğinin α-formu ve β-formu	56
Şekil 48. Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyanin örnekleri	57
Şekil 49. Alkoksi zincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyaninin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi	58
Şekil 50. Metalli ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler.....	59
Şekil 51. Metalsiz ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler.....	59
Şekil 52. Işığa duyarlı bistienileten magnezyum ftalosiyanin bileşiği.....	61

Şekil 53. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun yapısı	63
Şekil 54. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter substitue ftalosiyanın	65
Şekil 55. Mikrodalga ışınlar kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın türevi	69
Şekil 56. (3) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	76
Şekil 57. (5) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	77
Şekil 58. (6) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	78
Şekil 59. (7) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	79
Şekil 60. (8) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	80
Şekil 61. (9) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	81
Şekil 62. (10) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	82
Şekil 63. (12) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	83
Şekil 64. (14) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	84
Şekil 65. (15) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	85
Şekil 66. (16) Bileşiminin elde edilış reaksiyonu	86

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri	87
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})	88
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri	88
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri	89
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri	89
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z).....	90

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
CD	: Kompakt disk
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(N,N-dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ICI	: Imperial Chemical Industries
IR	: Infrared spektroskopisi
M	: Molarite
MPc	: Metalli ftalosiyenin
MS	: Kütle spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
R	: Alkil
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
WORM	: Bir kez yazılıp çok kez okunabilen disk
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
CDCl ₃	: Döterokloroform
°C	: Santigrat derece
δ _{ppm}	: Kimyasal kayma değeri
e.n	: Erime noktası
g	: Gram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
¹³ C-NMR	: Karbon-13- nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

$^1\text{H-NMR}$: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
 $[\text{M}]^+$: Moleküler iyon piki

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler ilk zamanlarda, kimyacılar oldukça karmaşık gelmiş dolayısıyla bu maddelere “kompleks bileşikler” demişlerdir. Günümüzde ise bu tür maddelere “koordinasyon bileşikleri”, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” adı verilmiştir [1].

Modern koordinasyon kimyasının babası, koordinasyon kimyasını valans bağ teorisinin etkisinden kurtaran ve koordinasyon bileşiklerini bugünkü bilim anlayışına taşıyan ilk bilim adamı 1866 yılında doğan Alfred Werner'dir [1]. Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyıldan itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [2].

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

Koordinasyon kimyasının amacı, metal katyonu yada metal atomu ile ligandların etkileşimi sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini aydınlatmaktır [2]. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun özelliğine bağlı olarak farklı sayıda yüklü ya da nötr

grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde oluşan maddeye “koordinasyon bileşiği” ya da “donör–akseptör kompleksi” denir. Bu tür bir bileşik koordinasyon bileşiği olma özelliğini bazen anyonundan ($K_3[Fe(CN)_6]$) bazen kationundan ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) kazanır. Koordinasyon bileşiğinin bir parçası olan $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ gibi iyonlara da kompleks iyonlar denir [1].

Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom veya katyona bağlı olan nötral veya yüklü gruplara “ligand” denir. Yüksüz ligandlara H_2O , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$; yüklü ligandlara da CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlanan ligandların iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip grup içermesi halinde reaksiyon sonucu oluşan komplekste bir veya daha fazla sayıda halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen molekül “metal şelat” veya “şelat bileşiği” olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye “şelat teşkil edici” denir [1].

Koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6’dır [1]. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner’in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valans ile belirlenir. Bir koordinasyon bileşiğinde merkez atomu ile koordine olmuş grupların veya ligandların içinde bulunduğu hacme “iç koordinasyon küresi” denir. Bu şekilde merkez iyonu ve ligandlar, bileşiğin iç koordinasyon küresini oluştururken, iç küreden başka çoğu kez negatif ve pozitif iyonlar içeren bir de “dış koordinasyon küresi” vardır. Dış koordinasyon küresinde yer alan iyonlar kompleks iyonuna iyonik olarak bağlanırlar ve bu bileşik suda çözüldüğünde serbest iyonlar halinde ayrılırlar. Bunun tersine merkez iyonu ile ligandlar arasındaki bağ yüzde yüz iyonik karakterde değildir ve çözeltide iç koordinasyon küresinin tamamı bir kompleks halinde bulunur. Belli atomların veya atom grubunun iki koordinasyon küresinden hangisine bağlı olduğu bilinen fiziksel ve kimyasal metodlarla öğrenilebilir. Dış koordinasyon küresinde zayıf olarak bağlanmış gruplar suda elektrolitik dissosyasyona uğrarlar. Örneğin $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ bileşiğinde klorür anyonları $AgNO_3$ ile çöktürülebilir [3].

Bir koordinasyon bileşiğinde koordinasyon bağı teşkilinde metal ile ligand arasındaki koordine kovalent bağ (koordinasyon bağı) metal ve ligandın özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karakterde olabilir. Kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler; metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör atomlarının özelliklerine ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer

atomların elektron dekolizasyonuna bağlıdır. Bu da koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik karakter göstermelerinin sebebidir.

Valans Bağ Teorisi koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teoridir. Bu teori, merkez atomunu valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre kationlar ancak valans sayısı kadar bağ yapabilir. Bu yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan daha gerçekçi teoriler Kristal Alan ve Moleküler Orbital teorileridir. Kristal Alan Teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Kristal Alan Teorisi 1950'li yıllara kadar Valans Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [4]. Daha modern bir teori olan Moleküler Orbital Teori komplekslerin bağ oluşumunlarını sağlıklı şekilde açıklayabilmektedir.

Koordinasyon kimyası son zamanlarda oldukça hızlı bir gelişme süreci geçirmektedir. Sentezlenen ve karakterize edilen bileşikler birçok yerde kullanılmakta, özellikle canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Örneğin, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hem'in prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Yine bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Koordinasyon kimyasının vic-dioksim ve makrosiklik grubu bileşikleri günümüzde boyar maddeler ve lak sanayiinde, otooksidasyon kataliz, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [5].

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

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler, ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren siklik organik bileşiklerdir. Genellikle makrosiklik bileşikler en az üç donör atom içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [6].

Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından itibaren çalışılmaktadır. Ftalosiyanın, korrin ve porfirin kompleksleri, klorofil ya da sitokrom ve hem gibi makrosiklikleri yapısında barındıran türler ile ilişkilerinden dolayı araştırılmaktadır.

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

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali, geçiş metalleriyle ya da diğer iyonlarla kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi ”ne uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihli etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asitlerin ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [7].

Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları, 1950’lerde bazı makrosiklik ligandların sentezini rapor ettiler. Tri- ve tetradentat ligandlar olarak da adlandırılan bu ligandların bir kısmı porfirinler ve ftalosiyanınlarla ilgilidir [8]. Bu yeni makrosiklik bileşiklerin bakır, nikel ve kobalt kompleksleri rapor edilmiştir. Siklamın sentezi ilk olarak 1936 yılında rapor edilmesine rağmen siklamın kobalt ve nikel kompleksleri 1960’ların ortalarına kadar elde edilememiştir [9, 10].

Curtis 1960'lı yılların başında, Schrauzer, Umland ve Thierig 1962 yılında yeni sentetik makrosiklik komplekslerin sentezleriyle ilgili bir dizi çalışmalar yaptılar [11]. Çalışılan bileşiklerin çeşitliliği ve sahası kısıtlı olmasına rağmen 1964'den sonra makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyası hızlı bir şekilde gelişme gösterdi. Makrosiklik bileşiklerin, önemli doğal bileşiklere model olabileceği gerçeği bu gelişmede önemli bir etkidir.

Pedersen'in, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieteler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor etmesinden sonra [6], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmıştır [9]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek birçok taç eter türevi sentezlendi. Bunlardan bazıları, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyanimlerdir.

Son yıllarda en çok ilgi çeken alanlardan birisi de konak-konuk kimyasıdır. Konak-konuk kimyası, uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerle kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır[12]. Daha önceleri konak-konuk arasındaki etkileşimlerin sadece kovalent karakterli olduğu düşünülmesine rağmen Cram ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalar neticesinde bu etkileşimlerin hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde olabileceğini belirtmişlerdir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. Konuk ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [13].

Moleküler kimya, kovalent bağ kimyası, moleküler türlerin özelliklerini, yapılarını ve transformasyonunu yönlendiren ve açığa çıkaran kurallarla ilgilidir. Başka bir deyişle moleküler kimya kovalent bağ esasına dayanır. Supramoleküler kimya, moleküller arası bağ kimyası, iki veya daha fazla kimyasal türün moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan daha kompleks organize yapıları inceleyen bir bilim dalıdır. Kısaca moleküler kimyayı da içine alan moleküller arası etkileşimlerin kimyası şeklinde ifade edilebilir. Moleküler bağlanma ve seçicilik, verilen herhangi bir reseptörün bir veya daha fazla substratı bağlayabilmesi ve seçiciliği ile ilgili enerjiyi ve bilgiyi ifade eder. Bu nedenle, moleküler bilginin dışarı atılması (supramoleküler) ve depolanması (moleküler) şeklinde de tarif edilmektedir. Moleküler reseptörler, iyonlarla veya moleküllerle seçimli

kompleks oluşturabilen kovalent bağlı organik bileşiklerdir. Substratlar, organik, inorganik ya da biyolojik tüm katyonik, anyonik ve nötral türleri içermektedir. Reseptör kimyası, sentetik reseptör moleküllerin kimyası, sadece geçiş metalleriyle sınırlı olmayıp tüm substrat türlerini içeren genişletilmiş koordinasyon kimyası şeklinde düşünülebilir. Burada kullanılan terimler supramoleküler kimyanın dilini oluşturmaktadır [14, 15].

Supramoleküler türler, bileşenlerinin uzaysal düzenlenmesiyle, yapılarıyla ve bileşenleri bir arada tutan moleküller arası bağların doğasıyla karakterize edilirler. Supramoleküler türler çok iyi belirlenmiş yapısal, konformasyonel, termodinamik, kinetik ve dinamik özelliklere sahiptirler. Moleküller arası etkileşimler, uzaklık ve açılara bağlı olarak, kuvvet derecelerine ve yönelmelerine bakılarak farkedilebilir. Bu etkileşimler: metal iyonu koordinasyonu, elektrostatik kuvvetler, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri vb. etkileşimlerdir. Bununla birlikte moleküller arası kuvvetler kovalent bağlardan daha zayıftır, öyle ki supramoleküler türler, moleküllerden termodinamik yönden daha az kararlı, kinetik olarak daha kararsız ve dinamik olarak da daha esnektir. Bu nedenle supramoleküler kimya yumuşak bağlarla ilgilidir ve “soft kimya” olarak adlandırılır [16].

Supramoleküler bileşiklerin örneklerinden biri de rotaksenlerdir. Rotaksenler, ipliğe geçirilmiş bir tesbih tanesini andıran, doğrusal ve halkalı türlerin moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan bileşiklerdir. Rotaksen terimi Latince “tekerlek” ve “aks” kelimelerinden türetilmiştir. Rotaksenler moleküler ağırlıklarına göre ikiye ayrılır. Şekil 1’de görüldüğü gibi 1 tipindeki yapılara düşük molekül ağırlıklı rotaksenler adı verilir. 1 tipindeki yapılar, temel rotaksen tanımına uymakla beraber, potansiyel olarak kararsız olduklarından pseudorotaksenler şeklinde de tarif edilirler. 2 tipindeki yapılara ise yüksek molekül ağırlıklı rotaksenler (polirotaksenler) adı verilir. 1 tipindeki yapı oluştuktan sonra lineer zincirin uçlarına hacimli grupların eklenmesiyle elde edilirler. Bu hacimli gruplara “düğüm” veya “tapa” adı verilir. Bu düğümler yapının bozunmasını önler [17, 18, 19, 20].



Şekil 1. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı

İlk pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanın örneği Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada orta büyüklükte kaviteye sahip dibenzo-24-taç-8 ihtiva eden asimetrik ftalosiyanınlar (NiPc ve CuPc) ile dibenzilamonyum hekzafloro fosfat uygun şartlarda reaksiyona sokularak pseudorotaksenler sentezlenmiş, organizasyon ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [21]. İyonofor grubu bileşiklerin diğer bir ailesi de kaliks[n]aren'lerdir. Bu sınıf bileşikler uzun süredir bilinmesine rağmen, yüksek erime noktasına sahip oldukları için yapıları aydınlatılamamıştır. Kaliks[n]aren'ler, p-substitue fenoller ile formaldehitin bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan siklik yapıdaki oligomerlerdir [22]. Buradaki n ($n \geq 4$) sembolü tekrarlanan halkaları temsil eder. Kaliksarenlerin kullanım alanları özet olarak şöyle sıralanabilir: sezyumun geri kazanılması, çözümlerden laktik asidin geri kazanılması, saç boyalarının bileşenleri, iyon selektif elektrot, polimerizasyonu hızlandırıcı, stabilizatör, suyun saflaştırılmasında trihalometanları (CHCl_3 , CHClBr_2 , CHCl_2Br ve CHBr_3 gibi) tutucu reaktif olarak ve sıvı kristal vb. gibidir.

Makrosiklik ligand kimyası, biyolojiyle ilişkisi dışında diğer branşlarla da ilişkilidir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen gelişmeler, organik sentezler, metal-iyon katalizörleri, metal-iyon ayrımı ve analitik metodlar konusunda önemli katkılar sağlamıştır. Endüstriyel, medikal ve diğer alanlardaki gelişmeler de çok önemlidir. Son elli yıldır sürdürülen çalışmalar sonucunda sentetik makrosikliklerin elde edilmesinde büyük ölçüde başarı elde edilmiştir. Bununla birlikte makrosiklik bileşiklere olan ilgi katlanarak artmıştır. Bu zaman süreci içerisinde metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ile ilgili oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Böylece biyoorganik çalışmalar hem doğal hem de sentetik makrosiklik kompleksleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası, klorofil molekülü ve B_{12} vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Ancak doğal yolla oluşan ve biyolojik sistemlerde mevcut olan makrosiklik oluşumlar sadece bunlar değildir. Oldukça farklı yapıya sahip siklik ligandlar da vardır. Buna bir örnek potasyum katyonuna karşı seçicilik gösteren nonactin antibiyotığıdır. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Makrosiklik bileşiklerin oluşumunda, reaksiyon verimini ortamda bulunan katyonların büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturur. Reaksiyonun ikinci evresinde

halka kapanması gerçekleşir ve bu olaya “template etki” denilir. Template etkiye kalıp veya şablon etkisi de denilebilir [23, 24].

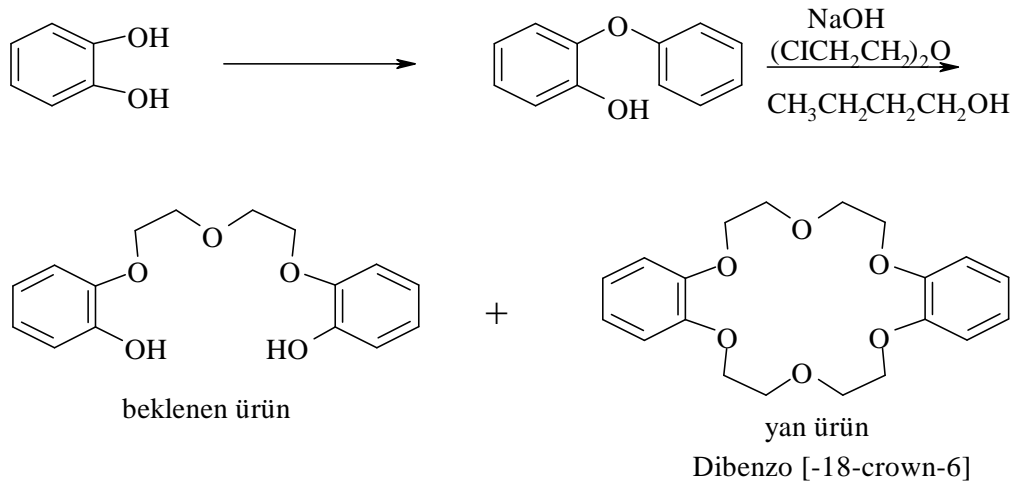
1.2.1. Makrosiklik Bileşikler ve Sentezi

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

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

1.2.2. Taç Eterler ve Sentezi

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

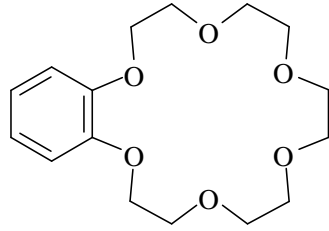


Şekil 2. Dibenzo-18-crown-6 sentezi

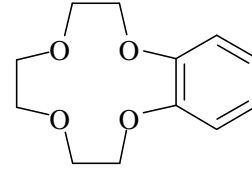
Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup, önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır [25]:

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

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler halkadaki bağ yapıcı uçların tipi, halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı, halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi, iyonun ve taç eterdeki oyuğun bağlı büyüklükleri, halkadaki sterik engeller, çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi ve iyonların elektriksel yükü şeklinde sıralanabilir [5].



Benzo [-18-crown-6]

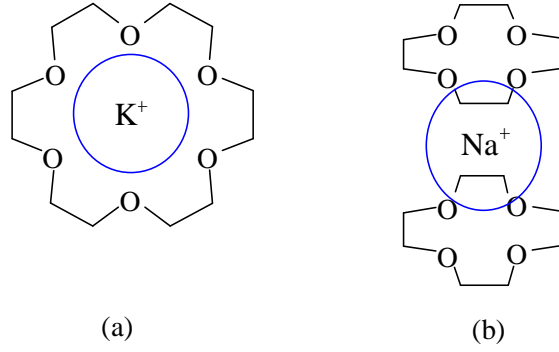


Benzo [-12-crown-4]

Şekil 3. Benzo-18-crown-6 ve benzo-12-crown-4

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlar olduklarından bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konak-konuk bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik oranlarda girebilirler. Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. Konuk molekülün konak moleküle uygun olması halinde katyon taç eter sisteminin kavite boşluğuna Şekil 4(a)'da gösterildiği gibi yerleşecektir. Konuk molekülün konak molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde farklı şekillerde kompleksleşmeler meydana

gelebilir. Bunlardan biri olan sandwich yapılı kompleksleşme Şekil 4(b)'de gösterilmektedir. Konak-konuk bileşikleri teknolojide ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb. birçok alanda kullanılmaktadır [6].



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

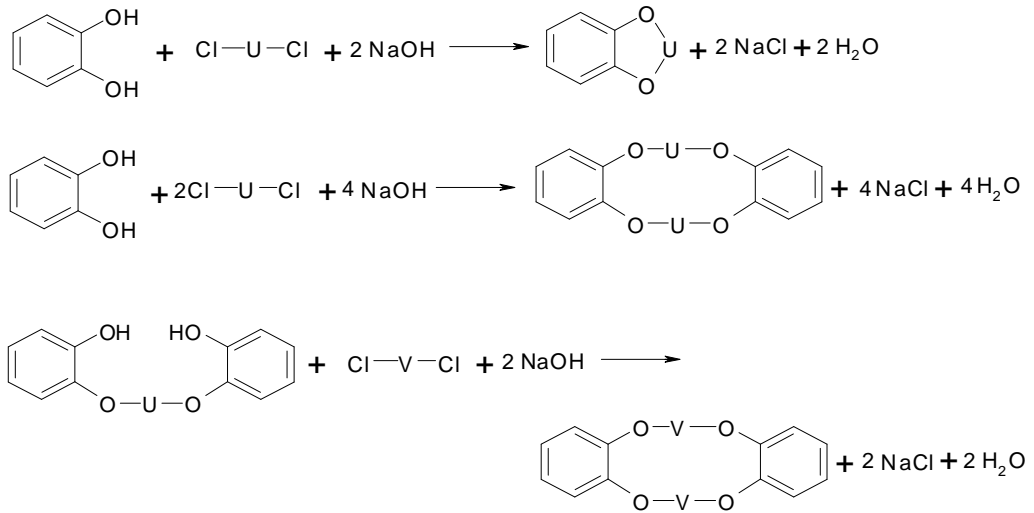
Alkali metal katyonları küresel olduğu için, donör gruplarının farklı sterik yönelmelerine uyum sağlayabilir. Bu durum geçiş metalleri için söz konusu değildir. Alkali metal katyonları için, eter oksijenleri kompleksleşmeyi destekler. Taç eterdeki oksijen yerine S ve N atomlarının girmesiyle alkali metallerine karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyetleri azalır. Oksijen yerine kükürt atomunun geçmesi halinde geçiş metalleriyle kompleksleşme alkali katyonlarla kompleksleşmeye nazaran tercih edilir. Bağlanmadaki farklılıkların bazıları, oksijenle kükürdün yer değiştirmesinin konformasyonel etkilerinden ortaya çıkabilir. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki bu, donör atomlarının elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim azalır [26]. Pozitif yük yoğunluğu daha fazla olan katyonlar ($Na^+ > K^+ >$; $Ca^{+2} > Na^+$) daha polar veya pozitif yükü daha fazla olan donör gruplar tarafından tercih edilmektedir. Konuklar vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler.

1.2.3. Siklik Polieterlerin Sentezi

İlk siklik polieter bileşiği dibenzo-18-crown-6, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eterin hazırlanması sırasında bis(2-kloroetil)eter ve az miktarda katehol içeren 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiran'dan beklenmedik bir ürün olarak elde edilmiştir. Bunu takiben çok fazla sayıda makrosiklik polieter sentezlenmiştir [27].

Aromatik taç polieterler basit kondenzasyon metotları ile hazırlanır. Şekil 5'te bu basit kondenzasyon metotlarını gösteren reaksiyonlarda U ve V divalent organik grupları temsil etmektedir. Bunlar genellikle $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ tarzındadır.

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



Şekil 5. Aromatik taç polieterlerin sentezi

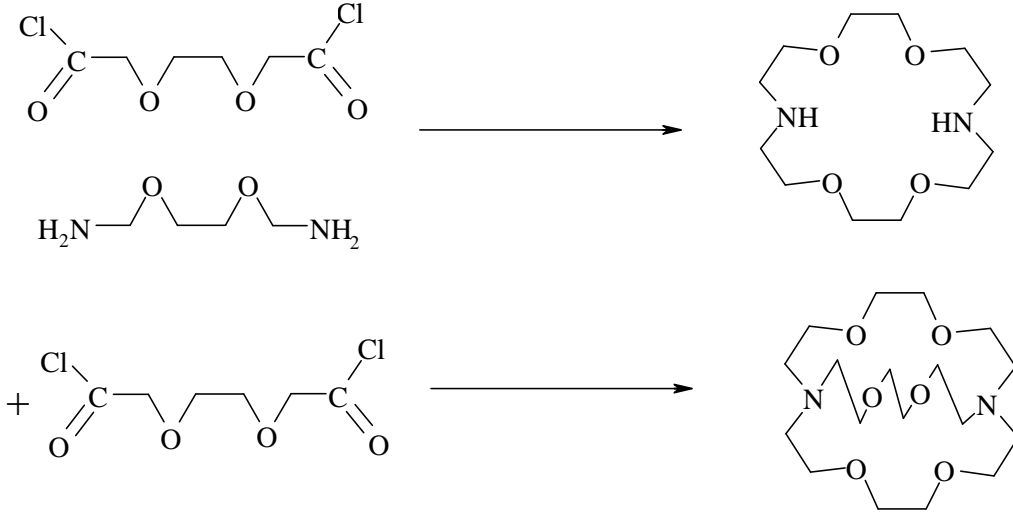
1.2.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

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

1.2.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Azot ve oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Dioksidiamin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [28].

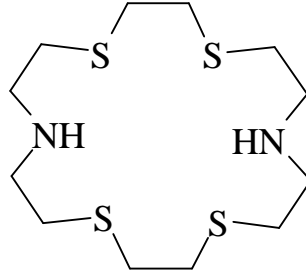
Uygun başlangıç materyaliyle asit klorürlerin kondenzasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürünün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.



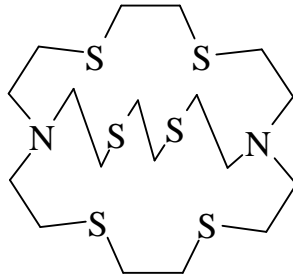
Şekil 6. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu

1.2.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

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



Şekil 7. 4,8,15,18-Tetratiya-1,12-diaza makrosikliği



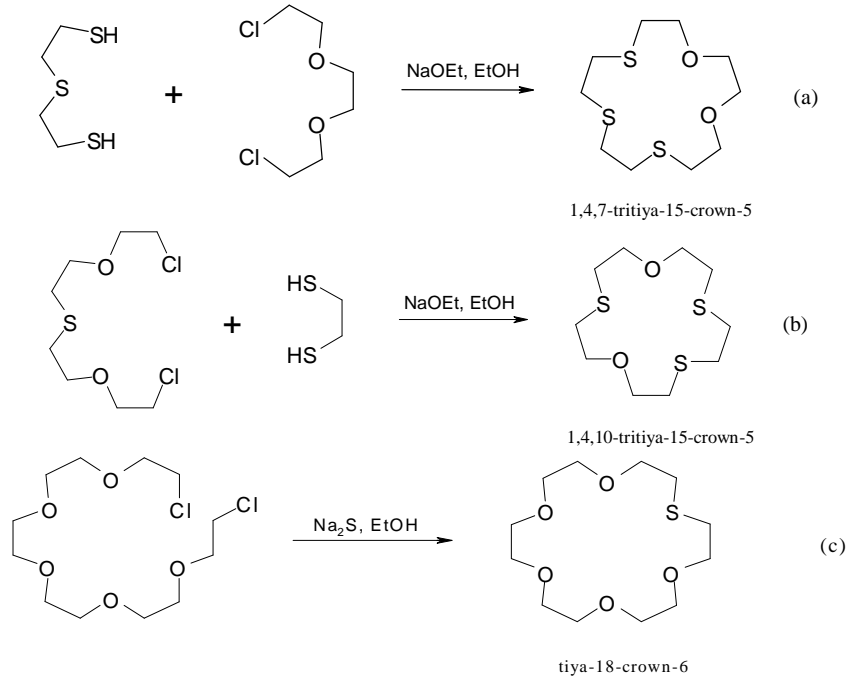
Şekil 8. Hegzatiya-diaza-bisiklo makrosikliği

Ayrıca, etan-1,2-diol'ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda %8 verimle elde edilmiştir [29].

1.2.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

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

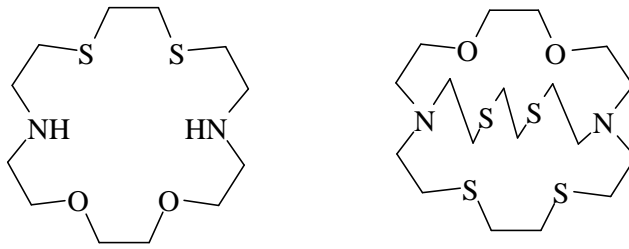
- α,ω -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan
- α,ω -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan
- α,ω -diklorür ile sodyum sülfür'ün reaksiyonundan



Şekil 9. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

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

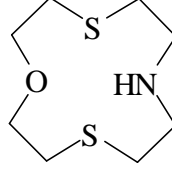
Monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, Şekil 6'da gösterildiği yöntemle sentezlenmiştir.



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

Ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermediat (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum

tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır [31].



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

1.2.5. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme

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

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

Toprak alkali metallerin kompleksleşmesi, doğal olarak meydana gelen birkaç antibiyotiğin davranışını andırır. Taç eterler belirli iyonlara karşı olağanüstü seçicilik gösterir. Çok sayıda taç eter bileşiğinin bu seçiciliğin altında yatan termodinamik faktörler çeşitli yönlerden incelenmiş ve bu faktörlerin kavite büyüklüğü, mevcut donör atom sayısı, kompleks formun olası halka konformasyonu ve çok sayıdaki türün solvasyon enerjisi olduğu saptanmıştır [9].

Küçük halkalı taç eter bileşikleri için, katyonun iyon çapı düzlemsel bir konformasyonda taç eter molekülünün kavite yarıçapına uygun olduğunda en uygun bağlanma olur [32]. Oksijen atomlarının hepsinin kompleksleşmeye katılması, taç eter molekülüyle metal katyonu arasında maksimum elektrostatik etkileşimin meydana gelmesine neden olur. Böylece kompleks formu için çok daha ideal bir entalpi değerinin elde edilmesi beklenir. En ideal kompleksleşme entalpisi, sadece küçük halkalı taç eter moleküllerinin kavite çapının metal iyonunun çapıyla uyumlu olmasıyla ilgilidir. Fakat bazı büyük halkalı taç eter moleküllerinin diğerlerine göre atom çapı daha büyük olan iyonlara(örneğin sezyum) karşı seçicilik gösterdikleri görülür. Bu özellik, bu tip büyük halka sistemlerinde fazla miktarda donör oksijen atomlarının bulunması durumunda çapı büyük olan iyonun bu halka sistemine daha kolay yerleşebileceğini gösterir. Bu tip halka sistemleri serbest metal iyonlarınca çevrili olan “doğal” çözücü sistemleri için “sentetik” yer değiştirici olarak düşünülebilir. Fakat, çok sayıda taç eter ligandının gösterdiği metal-iyon afinitesiyle ilgili genelleme yapmak oldukça güçtür [33].

Taç eter molekülünün kavitesi metal iyonuna kıyasla çok büyük olduğu durumlarda ikinci bir geometri ortaya çıkar ve bu yapı katlanmamış bir konfigürasyondur. Böyle bir durumda oksijen atomlarının bazıları metal iyonlarıyla koordine olmadıkça taç eter molekülü, katyonu normal bir şekilde saracaktır. Böyle özel durumlarda taç eter molekülü, kavitesinde iki metal iyonuyla koordine olabilir. Sarma tarzı moleküler düzenlenmeye K^+ iyonunun dibenzo-30-crown-10 molekülüyle 1:1 oranında oluşturduğu kompleks örnek olarak verilebilir. Kompleksleşmede ligand düzlemsel olmayıp katlanmış yapıdadır. Sanki on tane oksijen atomunun hepsi K^+ iyonuyla koordine olmuş biçimdedir ve iyodat iyonu koordine olmadan kalır. Katlanmayla makrosiklik, K^+ iyonunun elektronik ve elektrostatik gereksinimlerine cevap verebilecek üç boyutlu daha küçük bir kavite oluşturur [34].

Metal iyonunun taç eter molekülünün kavitesine uymayacak kadar büyük çapta olduğu durumlarda ise metal-ligand oranı 1:1'den daha büyük kompleks oluşturma eğilimi vardır. Birçok durumda metal-ligand oranı 1:2 ve 2:3 olan kompleksler oluşur. Bu geometrik yapıya potasyum iyodürün benzo-15-crown-5 ile metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksi örnek olarak verilebilir [35]. K^+ iyonu sandviç şeklindeki yapının simetri merkezinde yer alır ve iki ligand molekülündeki on oksijen donör atomu pentagonal anti prizma geometrisinde bir yapı oluşturur.

Bir taç eter-metal kompleksinin stokiometrisi sadece halka büyüklüğüne bağlı değil, ayrıca metalin yük yoğunluğu, anyonun doğal yapısı (yumuşak ya da sert olması gibi) ve

farklı konformasyonlardaki taç eter molekülünün gerginlik enerjisi gibi birçok faktöre bağlıdır.

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

1.3. Kompleks Kararlılığına Etki Eden Faktörler

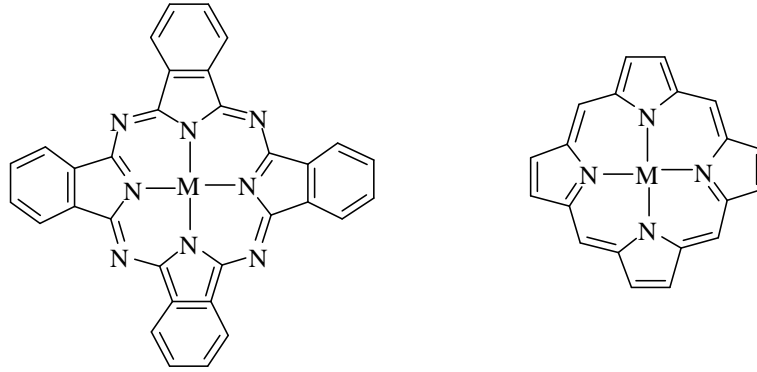
Karışık donörlü taç eterler alkali metallerle daha az kararlı kompleksler oluştururlarken geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturma eğilimindedirler. Örneğin, metanolde K^+ ile diaza 18-crown-6 için bağlanma sabitinin logaritması 2.0 iken 18-crown-6 analoglarının değeri 6.1'dir. Su içerisinde Ag(I) 'in kompleksleşmesine karşılık gelen logaritma değerleri sırasıyla diaza 18-crown-6 için 7.8 ve 18-crown-6 türevi için 1.6'dır. Halkada farklı kompleksleşme affinitelerine sahip azot donörlerinin bulunması, polieter gruplarının elektrostatik (iyon-dipol) etkileşim yerine kovalent etkileşim göstermelerine neden olur. Diaza 18-crown-6'nın Cu(II) klorür kompleksi izole edilmiştir. Bunun X-ray yapısı, Cu(II) iyonunun makrosiklinin kavitesine yerleştiğini ve halkadaki her iki azot atomu ile mevcut dört oksijen atomundan sadece ikisine bağlandığını göstermektedir [36]. Taç eter bileşiklerinde eterlerin tiyoeterler ile değiştirilmesi, onların alkali metallere olan affinitelerini azalttığı gibi, Ag(I) gibi ağır metallerle çok kuvvetli kompleksler oluşturmalarına neden olmaktadır [37].

Belirli bir taç eterin katyon seçiciliği, halka substituentlerinin çeşitliliğine göre değişiklik gösterebilir. Örneğin, dibenzo-18-crown-6 molekülü, genellikle onun substitue olmayan türevi 18-crown-6'dan daha zayıf bir liganddır. İlkinde elektron-çekici benzen substituentlerinin varlığında yakındaki eter gruplarının donör kapasitesi azalır. Bununla

birlikte, aromatik grupların sikloheksanil halkalarına indirgenmesi, yine bu son ürünün bağlanma kuvvetinin artmasına neden olmaktadır.

1.4. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler, yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilirler. Metalsiz ftalosiyanimler kısaca (PcH_2), metaloftalosiyanimler ise (PcM) formülleriyle gösterirler. Ftalosiyanimler yapısal olarak hemoglobin, klorofil a ve B_{12} vitamini gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Biçimsel olarak, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyanimlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir.



Metalli Ftalosiyanim

Porfirin

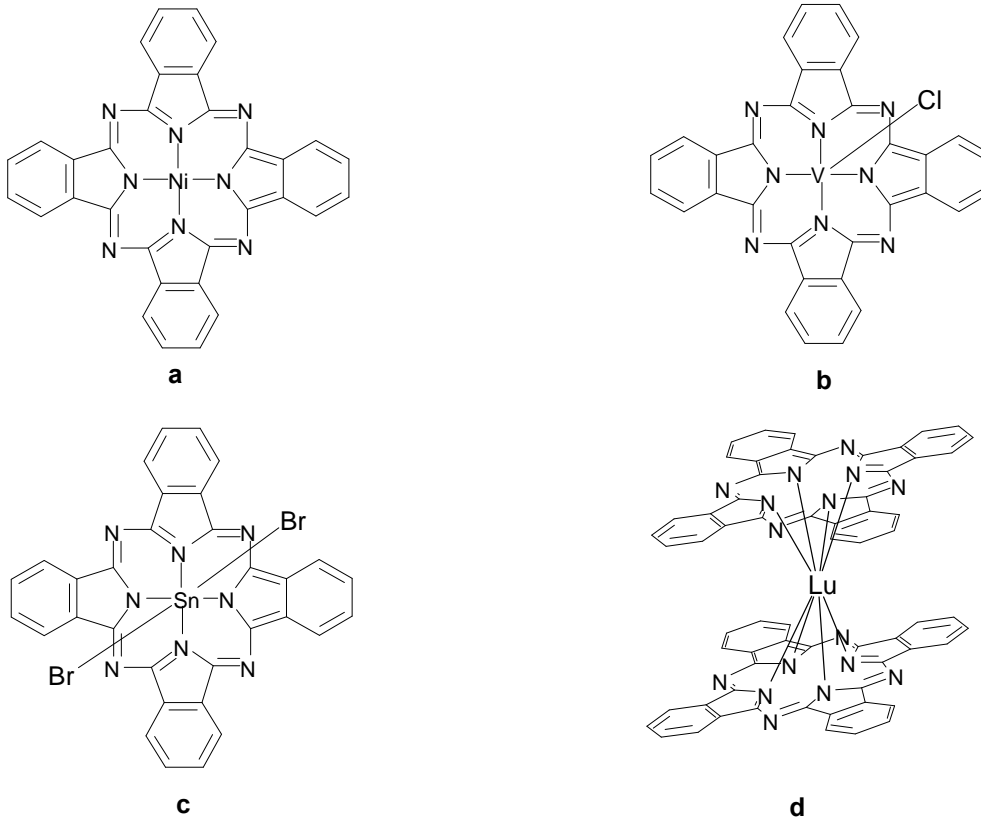
Şekil 12. Metallik ftalosiyanim ve porfirin

Ftalosiyanimler ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamit'in, ftalimid ve asetik anhidridten sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyanimlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafından o-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır(I) siyanürle olan reaksiyonundan elde edilmiştir. Diesbach ve von der Weid sentezledikleri bu ftalosiyanimin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlediler. Ftalosiyanimlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşları 1933 yılında aydınlatıldı. Linstead ve arkadaşları

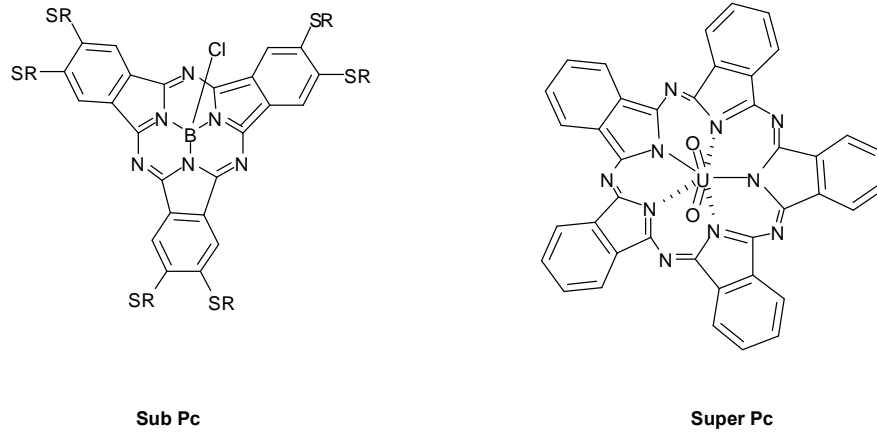
“ftalosiyanin” ismini benimseyip birkaç metaloftalosiyaninin (PcM) yapısını aydınlattılar [38].

Şimdiye kadar, 70 civarında farklı element ftalosiyaninlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Hemen her metalin yanı sıra bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metalloidler ve ametal olan fosfor, bir ftalosiyaninin ligandı ile koordinasyona girebilir. Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dördtür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile birleşme sonucu kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılar oluşur. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi aksiyal ligandların bir ya da ikisi ile koordine olur. Lantanid ve aktinidler durumunda, iki ftalosiyanin ve bir merkez atomu sekiz koordine azot atomuyla sandviç yapılı bir kompleks oluşturur [39].

Diğer nadir ftalosiyanin halkaları; merkezinde bor atomu bulunan ve üç izoindolin biriminden oluşan subftalosiyaninler (SubPc) [40] ile merkezinde uranyum atomu bulunan ve beş izoindolin biriminden oluşan superftalosiyaninler (SuperPc)’dir [41, 42].

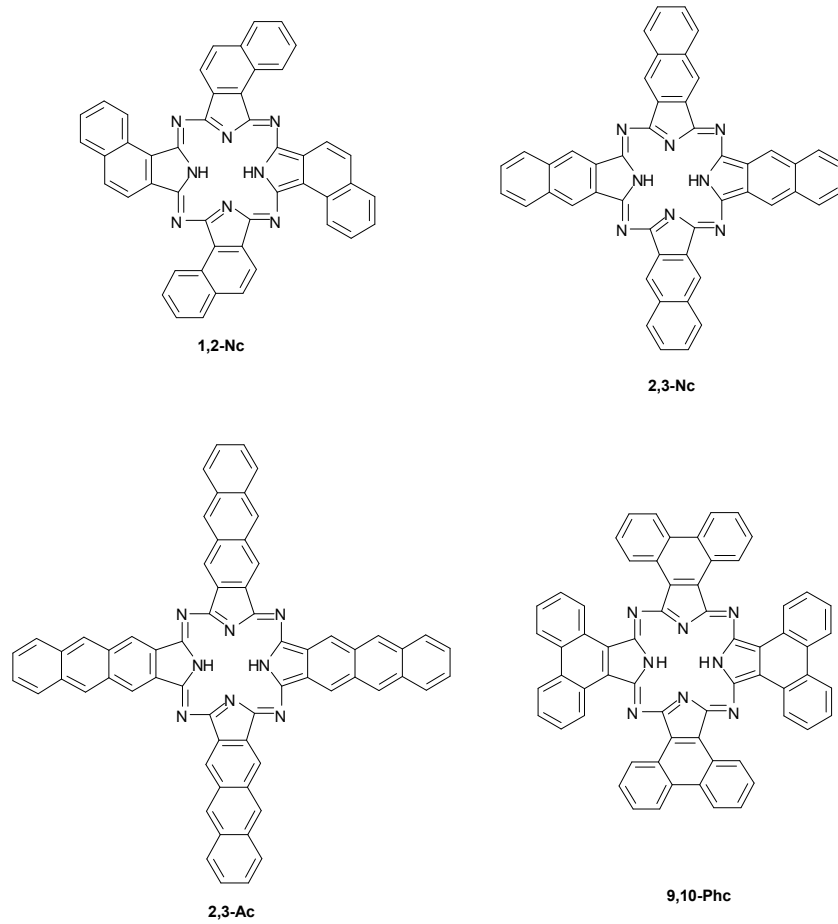


Şekil 13. Metal ftalosiyaninlerin ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 6 koordinasyonlu tetragonal d) 8 koordinasyonlu sandviç



Şekil 14. Subftalosiyanın (SubPc) ve superftalosiyanın (SuperPc)

Benzen birimlerinin yerine, genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ek türevler naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) yapılar da ftalosiyanın sınıfındadır. [43].



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

1.5. Ftalosiyanin Türleri

1.5.1. Metal Ftalosiyaninler

Metalofthalosiyaninler (PcM), elektrokimyasal cihazların yapımında, non-lineer optik (NLO) ve Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde kullanıldıklarından dolayı ayrıntılı bir biçimde incelenmektedirler. Metalofthalosiyaninlerin geniş bir şekilde araştırılmasının ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma özellikleridir. Buna ilave olarak moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [44].

Kolay çözünebilir ftalosiyaninlerin sentezi, çözünürlüğü az olan ftalosiyaninlerin sentezinden çok daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilir. Bunun nedeni, substituentlerin termal kararlılığıdır. Reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi amacıyla son zamanlarda araştırmalar gerçekleştirilmiştir [45]. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metalofthalosiyaninlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo 5.4.0-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metalofthalosiyanin türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanin ara ürün (intermediat) oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metallsiz ftalosiyanin (PcH₂) elde edilir.

Bu yöntemler merkez atomu farklı (örneğin, H₂, Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, vb.) içeren çok sayıda ftalosiyaninin sentezinde kullanıldığı gibi, bütün metal ftalosiyaninlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum ftalosiyanin, renyum ftalosiyanin ve bor subftalosiyanin sentezi daha şiddetli koşullar gerektirir.

Metalofthalosiyaninler özellikle düşük-boyutlu metaller ve yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar için özel öneme sahiptir. Metalofthalosiyaninler 18- elektronlu makrosiklik sistemler olduklarından çok kararlı organik fotoyarıiletkenler (OPC) oluşturabilirler. Metalofthalosiyaninlerin elektriksel iletkenliklerini artırmak ve metalofthalosiyaninleri fotoyarıiletken olarak kullanmak için kristal yapıları değiştirilir. Böylece karşılıklı etkileşimi arttıracak benzer girişimlerde bulunulmuştur. Bu amaca yönelik olarak metalofthalosiyanin çekirdeğine lineer iki dişli aksiyel ligandlar bağlanmıştır. Düşük boyutlu polimerik iletkenler için bu tür ligandlar önemli örneklerdir. Ligand bağlı sistemlerde, merkezdeki metal ile aksiyel ligand arasındaki esas zincirin iletkenliği

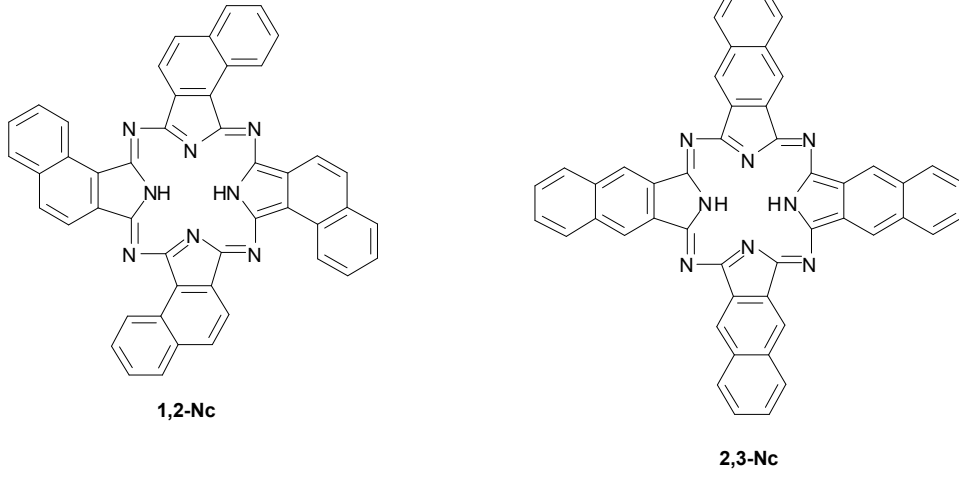
sağladığı kabul edilir. Molekül ne kadar düzlemsel olursa iletkenlik de o kadar yüksek olur. Metalofthalosiyanimlerin tek boyutlu koordinasyon polimerleri baskın tetragonal geometriye sahiptir. Bundan dolayı yüksek elektriksel iletkenlik gösterirler.

1.5.2. Metallsiz Ftalosiyanimler

Metallsiz ftalosiyanimler (PcH_2) ftalonitril, diiminoizindol ya da diğeri başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir [46, 47]. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir. Baz olarak lityum veya sodyum alkoksit kullanılırsa, reaksiyon sonucunda alkali metal ftalosiyanim oluşabilir. Bu alkali metal ftalosiyanim asit veya su ile muamele edilirse serbest baz olan metallsiz ftalosiyanim elde edilir [48]. Çözücü kullanmadan, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C'de ısıtılarak metallsiz ftalosiyanim sentezlenebilir [49]. Bu yöntemlerin dışında da çeşitli yöntemler kullanılarak metallsiz ftalosiyanim türevleri hazırlanabilir.

1.5.3. Naftaftalosiyanimler

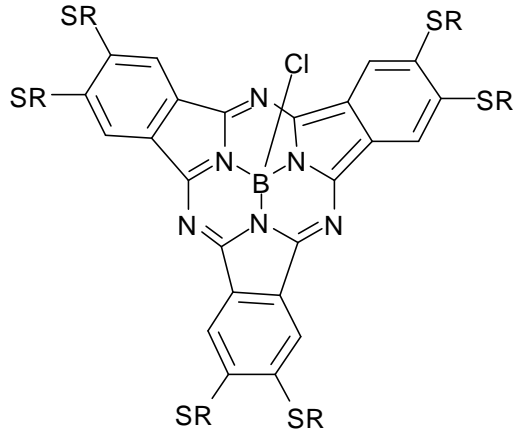
Naftaftalosiyanimler ftalosiyanimlerin diğeri bir türevidir (Nc). Naftaftalosiyanimler herbir izindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli soğurma piki verirler. Genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanimlerin 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmektedir. İlave π -elektron sistemi Nc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler. Yapılarında buldukları ilave π -elektron sistemi ile oldukça ilgi çeken bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin ve analoglarının birçok uygulama alanı bulmasına karşın, naftaftalosiyanimler daha az ilgi çekmişlerdir. Bunun nedeni, sentezlenmelerindeki güçlüğü yanı sıra birçok organik çözücü içerisindeki çözünürlüklerinin az olması olarak açıklanabilir [50, 51].



Şekil 16. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyenin

1.5.4. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [40]. Genel ftalosiyaninler, yapısında dört diiminoizindol birimi bulundururlar ve düzlemsel yapıdırlar. Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklikleridir [52].



Şekil 17. Bir subftalosiyanin örneği

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- π elektronu içerirler ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler, Soret ile Q bandına benzer 305 ve 565 nm

civarında ve absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyanınların diğeri bir türü de subnaftaftalosiyanınlardır. Subnaftaftalosiyanınlar yapılarında delokalize olmuş $20-\pi$ elektronu bulunduran konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyanınlar de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm’de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler.

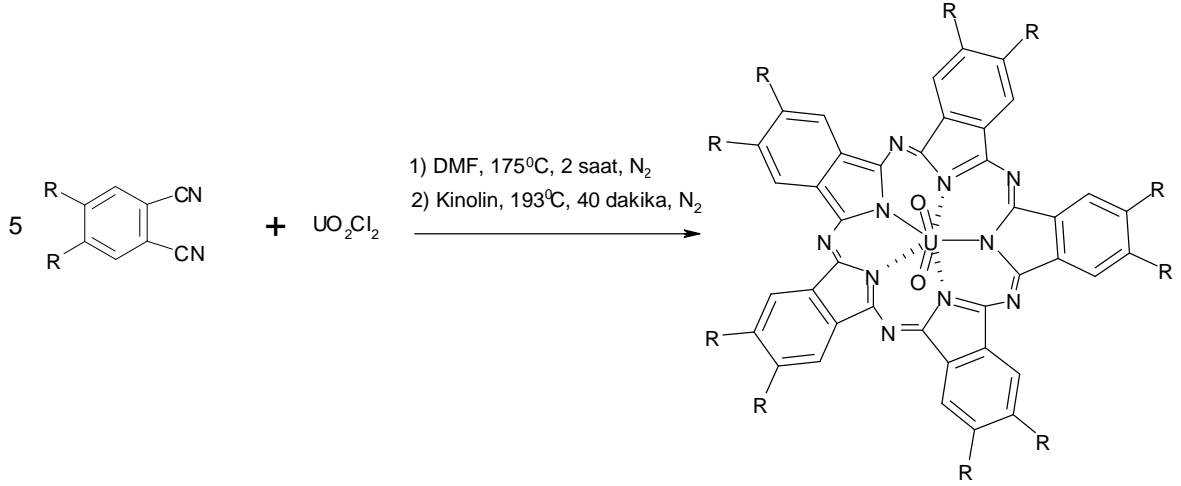
Hem subftalosiyanınlar hem de subnaftaftalosiyanınlar çözücü ortamında ve katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyanınların kristal yapıları aydınlatılmış olup “kase” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [53].

Subftalosiyanınlar diğeri ftalosiyanınlar gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyanınlar, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük soğurma katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğeri ftalosiyanınlar gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

1.5.5. Süperftalosiyanınlar

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanın kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanın (SuperPc) elde edilir. Süperftalosiyanınlar 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyanınlar uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanın çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyanınların elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm’de yoğun bir band, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğeri ftalosiyanın türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır.

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



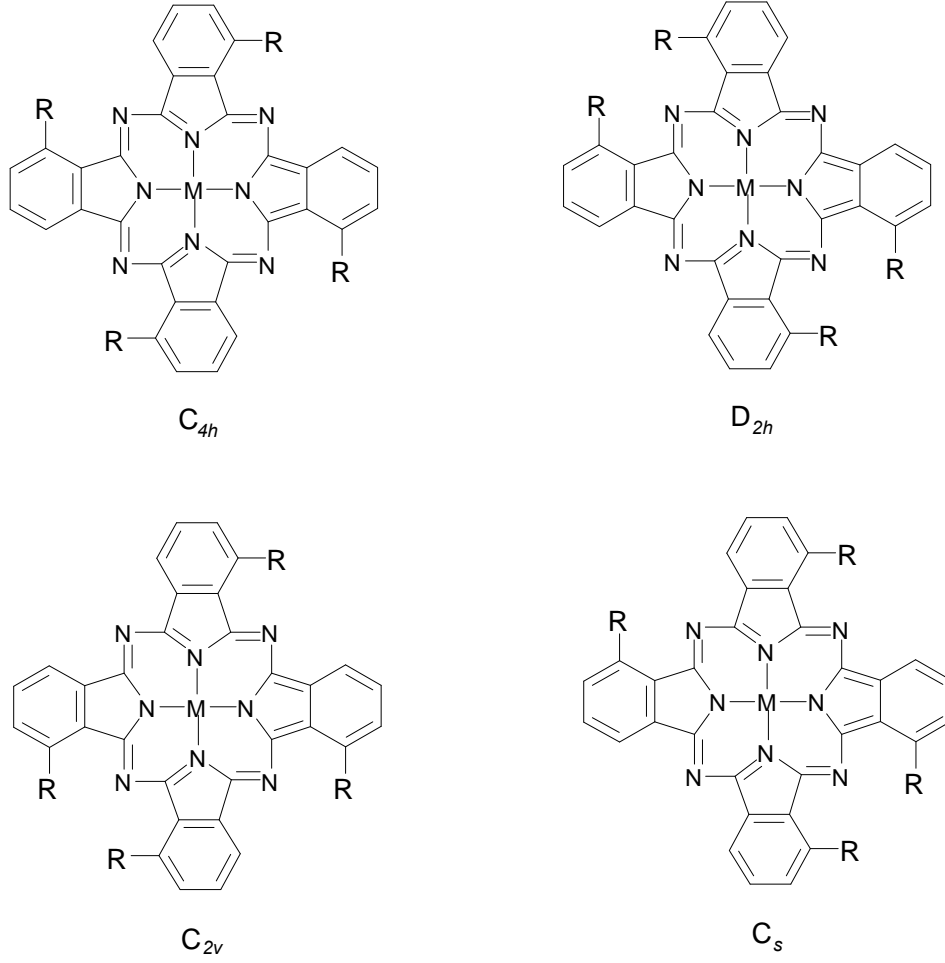
Şekil 18. Substitue süperftalosiyenin sentezi

Süperftalosiyeninlerin asitlerle, metaloftalosiyeninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyaninden dört tane iminoizoidol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine büzülmesine neden olur, Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ya da Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıli dört alt birimli metaloftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyeninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyeninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir [41, 42, 51].

1.5.6. Asimetrik Ftalosiyeninler

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

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



Şekil 19. Asimetrik ftalosiyanın dört yapısal izomerik karışımı

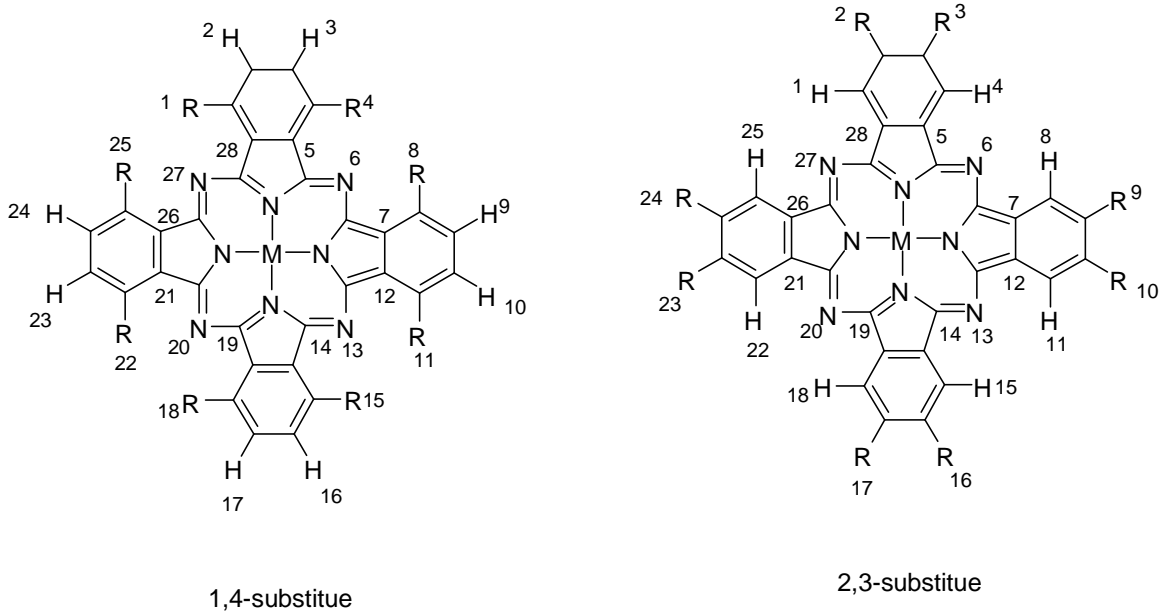
İki farklı izoindolin birimi içeren asimetrik ftalosiyanın sentezi için dört yöntem bilinmektedir. Bu yöntemler, polimer destek yöntemi [54], subftalosiyanın genişlemesi [55], 1,3,3-trikloroizoindolin ve izoindolindiiminin reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [56].

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

1.5.7. Çözünür Ftalosiyaninler

Genel olarak ftalosiyaninlerin çözünürlüğü ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferik substituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar içermesiyle ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [57]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarına substituentlerin yerleşmesi nedeniyle tetra- ve oktasubstitue ftalosiyaninler sırasıyla 2,3- ve 1,4-substitue yapılar olarak adlandırılırlar.

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-substitue ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilirler. Bu en yaygın tetra- ve oktasubstitue ftalosiyaninlerden başka, 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-oktasubstitue ve 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 - hegzadecasubstitue ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [58].



Şekil 20. 1,4- ve 2,3- substitue çözünür ftalosiyaninler

Bu substituentler, yığılmış makrosiklikler arasındaki daha büyük bir mesafeden sorumludurlar ve bu makrosikliklerin solvasyonunu kolaylaştırırlar. Etraflı bir şekilde incelenen periferik substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra- ve oktasubstitue olanlardır. Genellikle, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarının çözünürlüğünden daha fazladır. Bu davranışın ana nedeni, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir [59]. Bu durum, katı halde

simetrik oktasubstitue ftalosiyeninler ile karşılaştırıldıklarında, onların daha düşük bir düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olmaktadır [60]. Ayrıca, daha düşük dereceli simetrik izomerler, makrosikliliğin çevresindeki substituentlerin daha çok simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan daha yüksek bir dipol momente sahiptirler. Bu yapısal izomerler karışımının ayrılmasının mümkün olduğu kanıtlanmıştır [61].

1.5.8. Polimerik Ftalosiyeninler

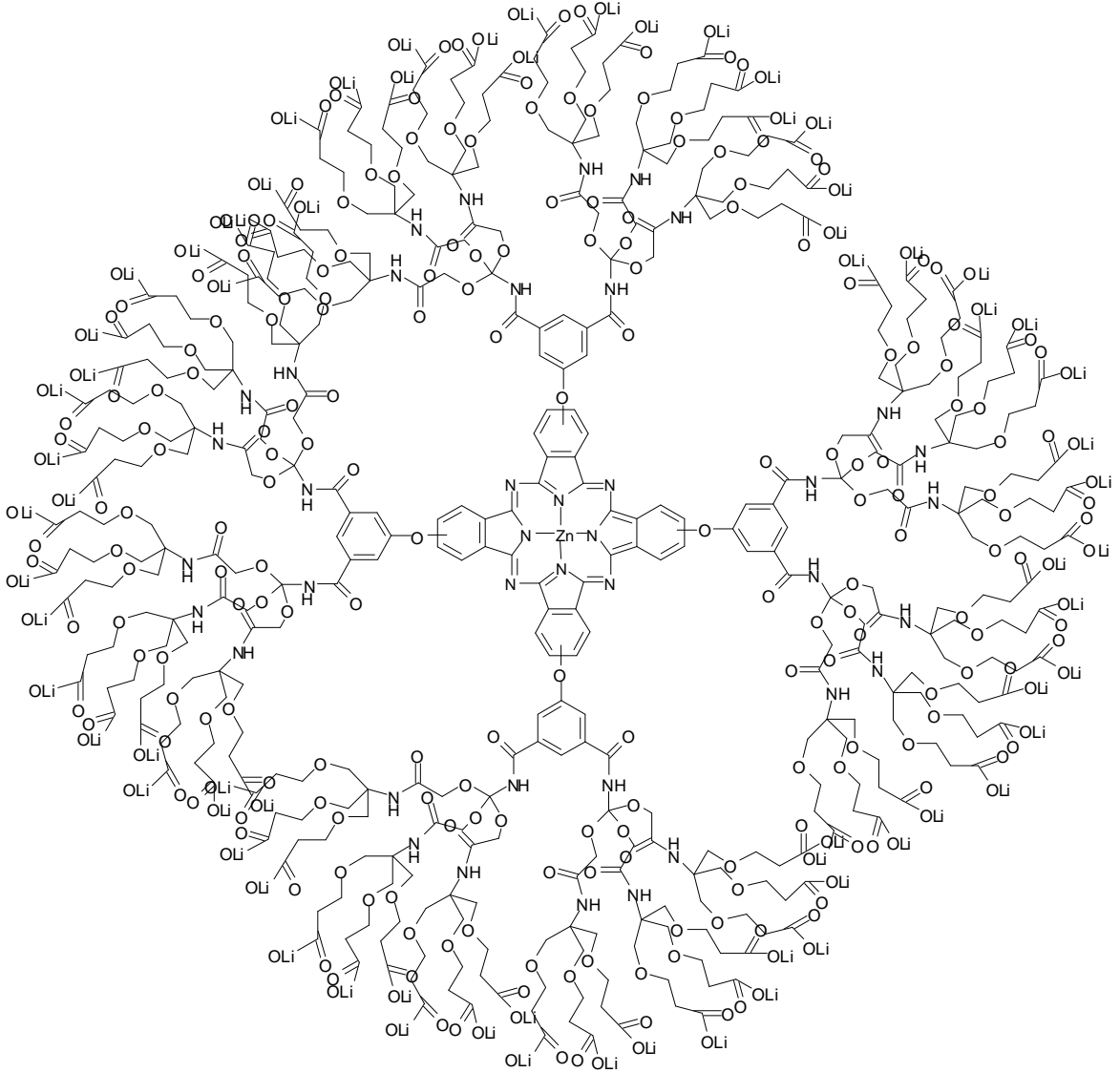
Polimer ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili çalışmaların sayısı diğer ftalosiyenin türlerine göre daha az olmasına rağmen, özellikle son yıllarda polimerik ftalosiyeninlerle ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmektedir. Bu tip ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine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

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

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyeninler, bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu nedenle reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli- izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyenin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyeninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyenin biriminin dianyonik formunu oluşturur [62].

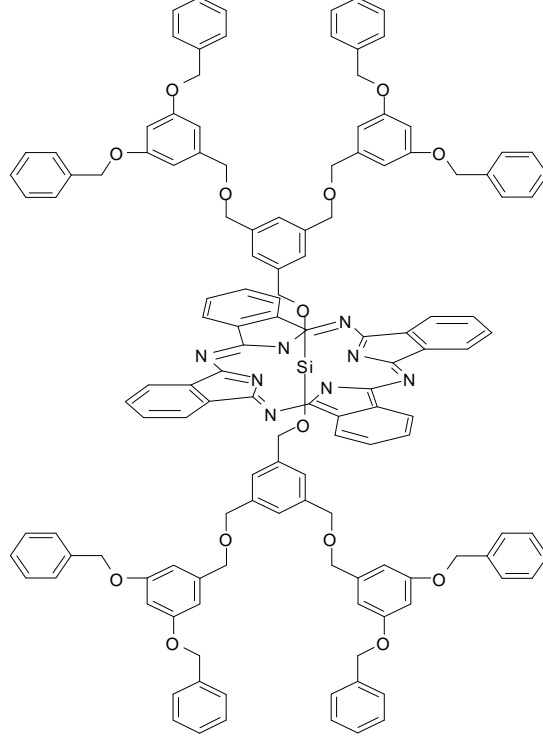
1.5.9. Dendritik Ftalosiyanimler

Sentezlenen ilk dendritik ftalosiyanın Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmiştir. İlk olarak [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanın içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disiklohekzilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize uğratıldı. Bu reaksiyonun tekrar edilmesi ile ikinci jenerasyon dendrimer elde edilmiştir. İkinci jenerasyon dendrimerin hidroliz edilmesi ile, ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyanın olmuştur [63].



Şekil 21. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın

İkinci dendritik ftalosiyanın örneği silikon ftalosiyanıdır. Bu bileşik yukarıdaki dendritik ftalosiyaninden farklıdır. Burada dendritik substituentler direkt olarak ve aksiyal pozisyonlarda merkez atoma bağlanmışlardır [64].

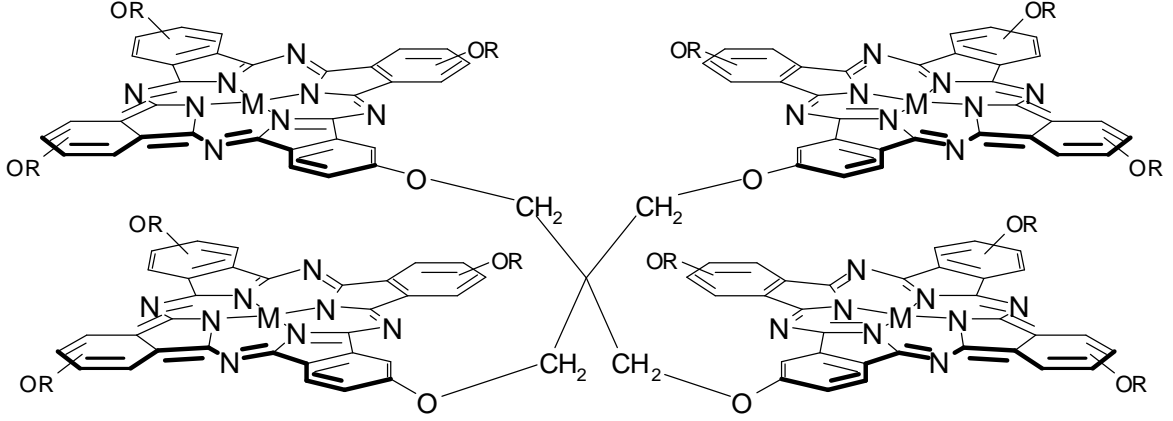


Şekil 22. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın

1.5.10. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Metaloftalosiyaninler, genellikle bir fuel hücre katodunda oksijen indirgemedi kullanılmaktadırlar. Dimerik ve polimerik ftalosiyanın türevleri oksijen indirgemedi mono nükleer türevlerine göre daha etkilidiler. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanın türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanın halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile polinükleer ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil23). Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaertirol gurubunun ftalosiyanın merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da, her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyanın merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu

düzenlenme sayesinde oksijen indirgenmesinde etkili olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)-Co(I) sistemi bu yapı içerisinde daha etkili olmaktadır [65].



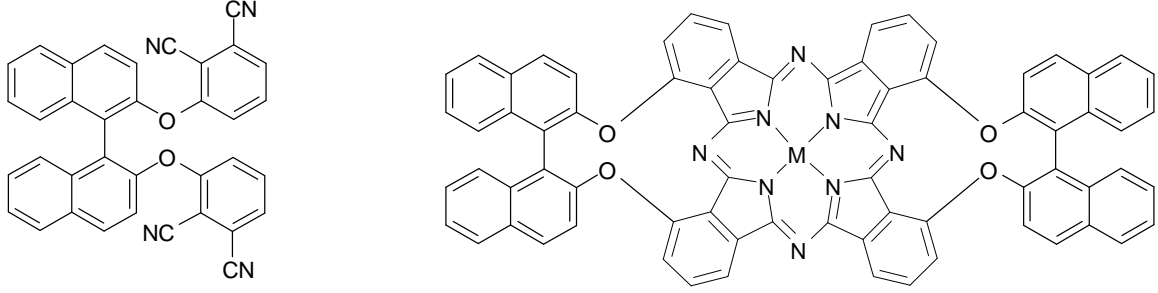
Şekil23. Çok çekirdekli ftalosiyanın

1.5.11. Kiral Ftalosiyaninler

Doğanın her yerinde optikçe aktiflik mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak incelenmesine rağmen ftalosiyaninlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyaninlerin genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmelerinin bir sonucu ftalosiyaninlerin moleküler yapılarını kontrol etmekteki güçlük olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda kiral ftalosiyaninler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyaninler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyaninlerin sirküler dikroizm oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyaninler üzerinde yoğunlaşmaktadır [66].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanin ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri bildirilmiştir. Bu bileşiklerin eldesinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan (Şekil 24) ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamaktadır. Bundan daha da önemlisi,

bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentezi şartlarında bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni tür kiral ftalosiyaninler elde edilmektedir [67].



Şekil. 24. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilir yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın

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

1.6. Ftalosiyaninlerin Sentezi

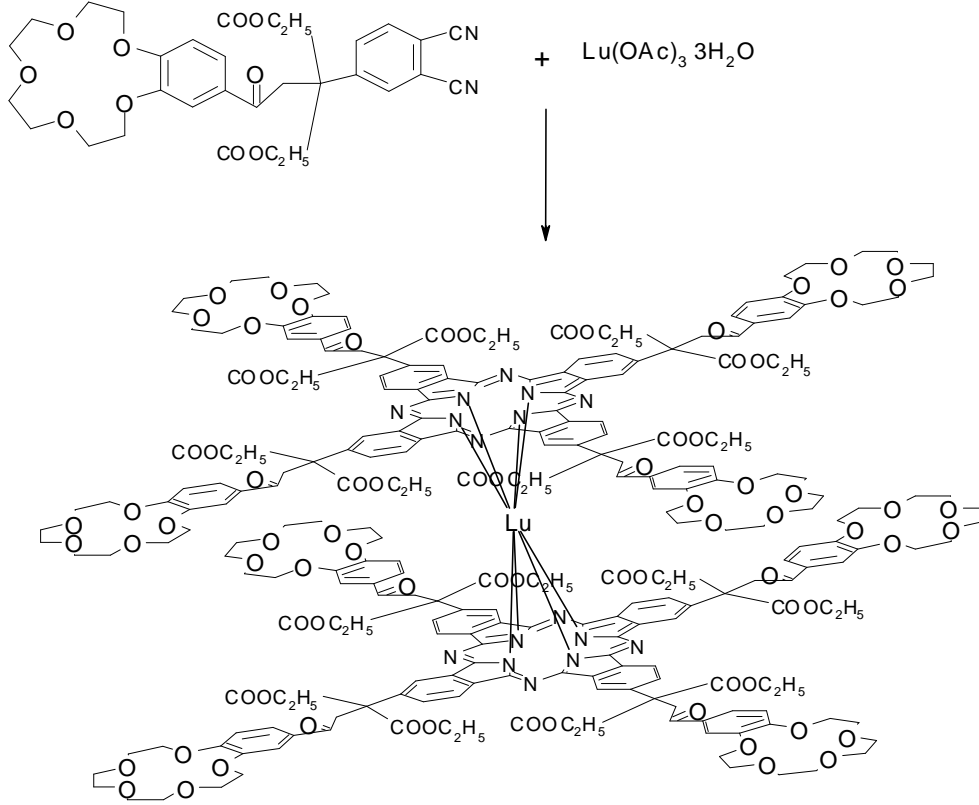
Ftalosiyaninlerin ve türevlerinin hazırlanmasında yapılan ilk çalışmalardan günümüze kadar çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

1.6.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Substitüentsiz ftalosiyaninler, metal koordinasyon bileşikleri, metal tuzları, metaller ve alaşımlar ile ftalonitrilin reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [68].

Koçak ve arkadaşlarının sentezlediği iki katlı ftalosiyanin, ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezine örnek verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi, $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DBU

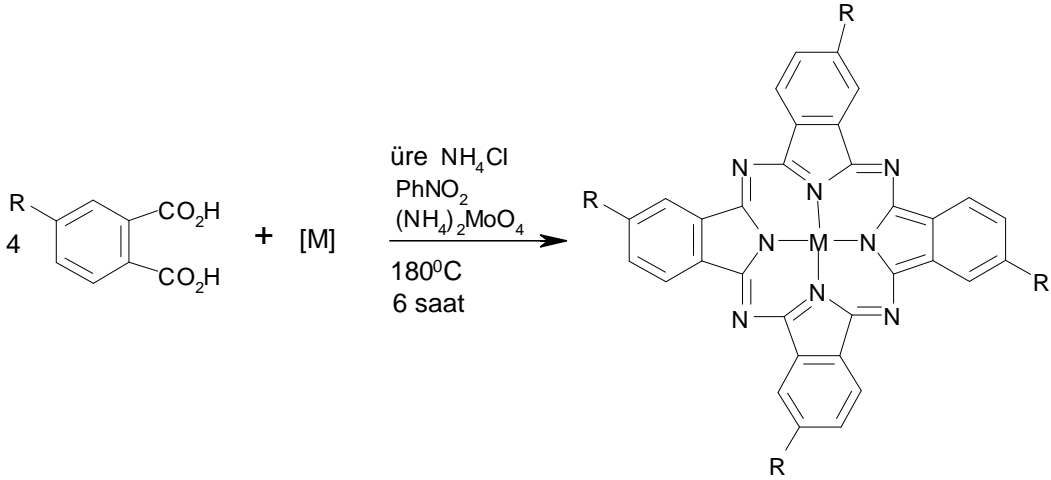
ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde 170-175 °C'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Uygulanan kolon kromatografisi ile istenilen çift katlı ftalosiyanın bileşiğine ulaşılmıştır [69]. Reaksiyon denklemi Şekil 25'de verilmiştir.



Şekil 25. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.2. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C'de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C'de çözülür ve süzülür. Çözeltiyeye NaCl ilave edilerek 80°C'de amonyak gazı çıkışı tamamlanincaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Bu yöntemle benzer şekilde diğer metalofthalosiyanınlar de sentezlenebilir [70, 71]. Reaksiyon denklemi Şekil 26'da verilmiştir.

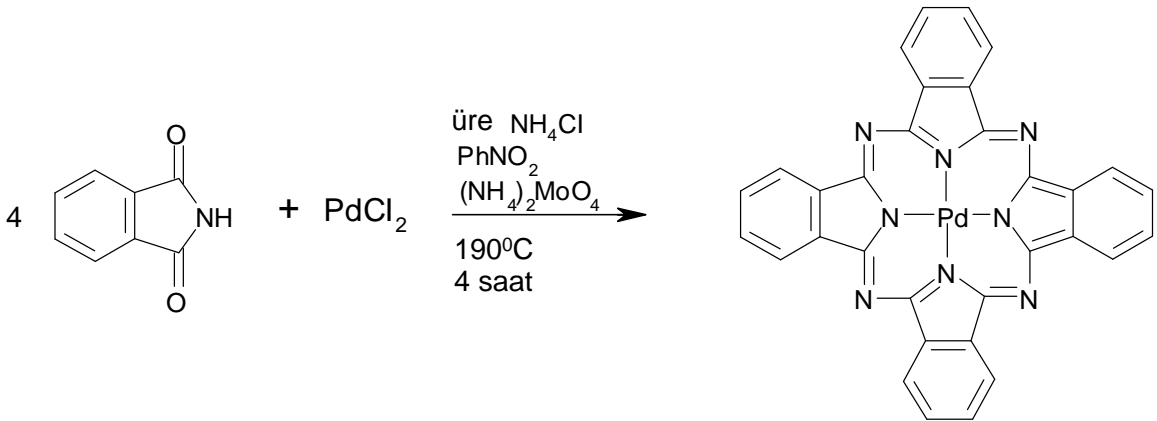


Şekil 26. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır.

Ftalimid, üre ve PdCl_2 (1:4:14 mol oranlarında), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ katalizörlüğünde PhNO_2 içerisinde 4 saat kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, % 2-3'lük NaOH çözeltisi ve % 2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen palladyum ftalosiyanın türevi konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [72]. Reaksiyon denklemi Şekil 27'de verilmiştir.

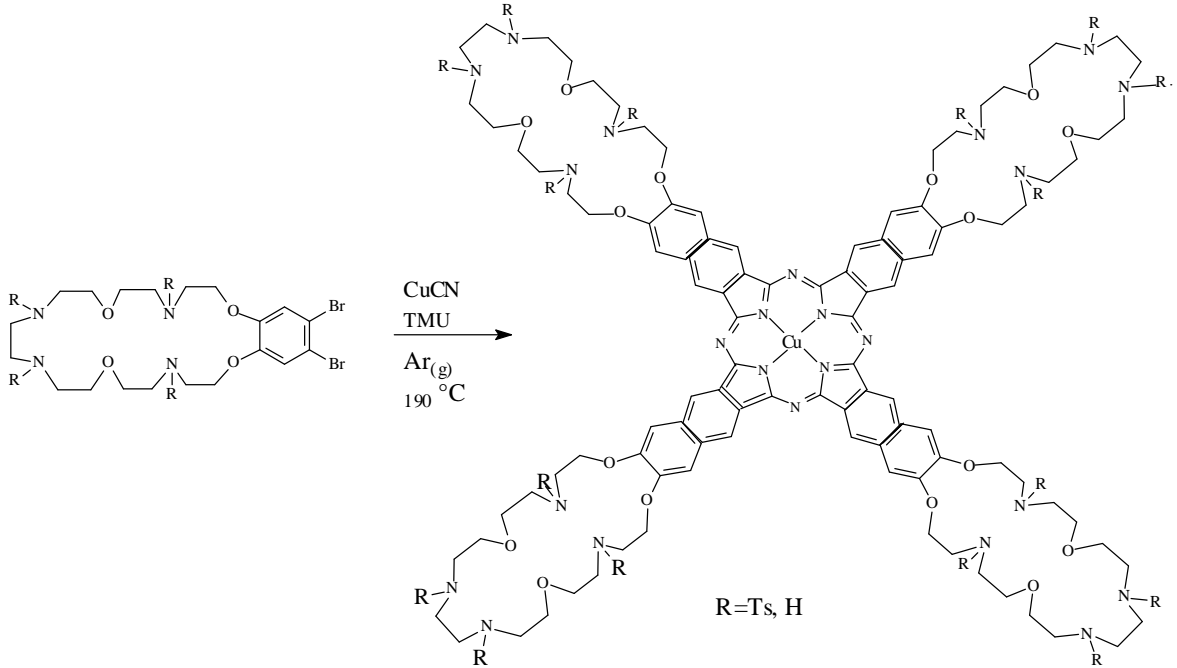


Şekil 27. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.4. 1,2-Dibromobenzenden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitrillerin sentezi sırasında, bazen bakır(II) ftalosiyanine doğrudan dönüşüm meydana gelir. Ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında çoğunlukla yan ürün olarak elde edilen bakır (II) ftalosiyaninler, büyük ya da tek ürünler olarak da elde edilebilirler [73, 74].

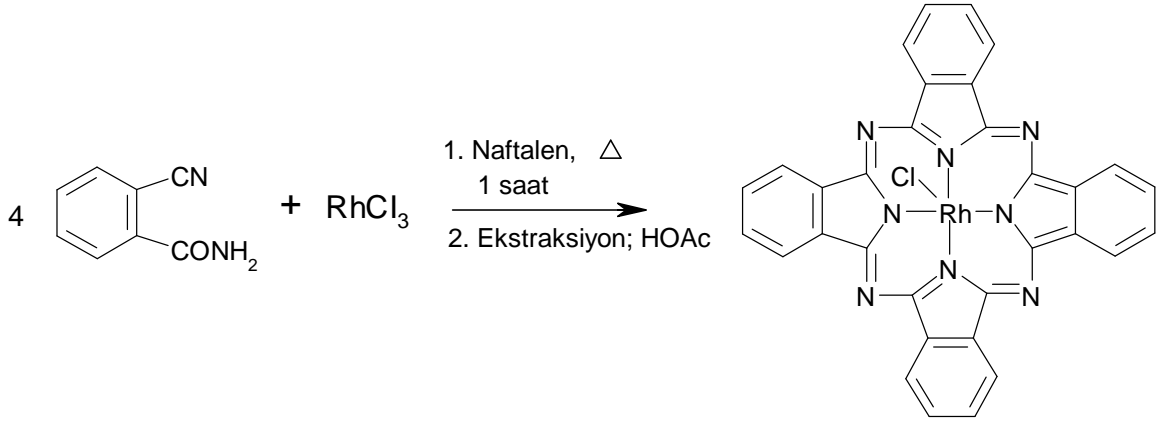
Dibromo türevi, CuCN, kinolin ve argon gazı atmosferinde 190 °C'de 22 saat ısıtılır. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra koyu yeşil renkli ürün elde edilir [75]. Reaksiyon denklemi Şekil 28'de verilmiştir.



Şekil 28. 1,2-Dibromobenzenden ftalosiyanin sentezi

1.6.5. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

İlk ftalosiyanin CuPc, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Fakat yine de substituentsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmiştir.

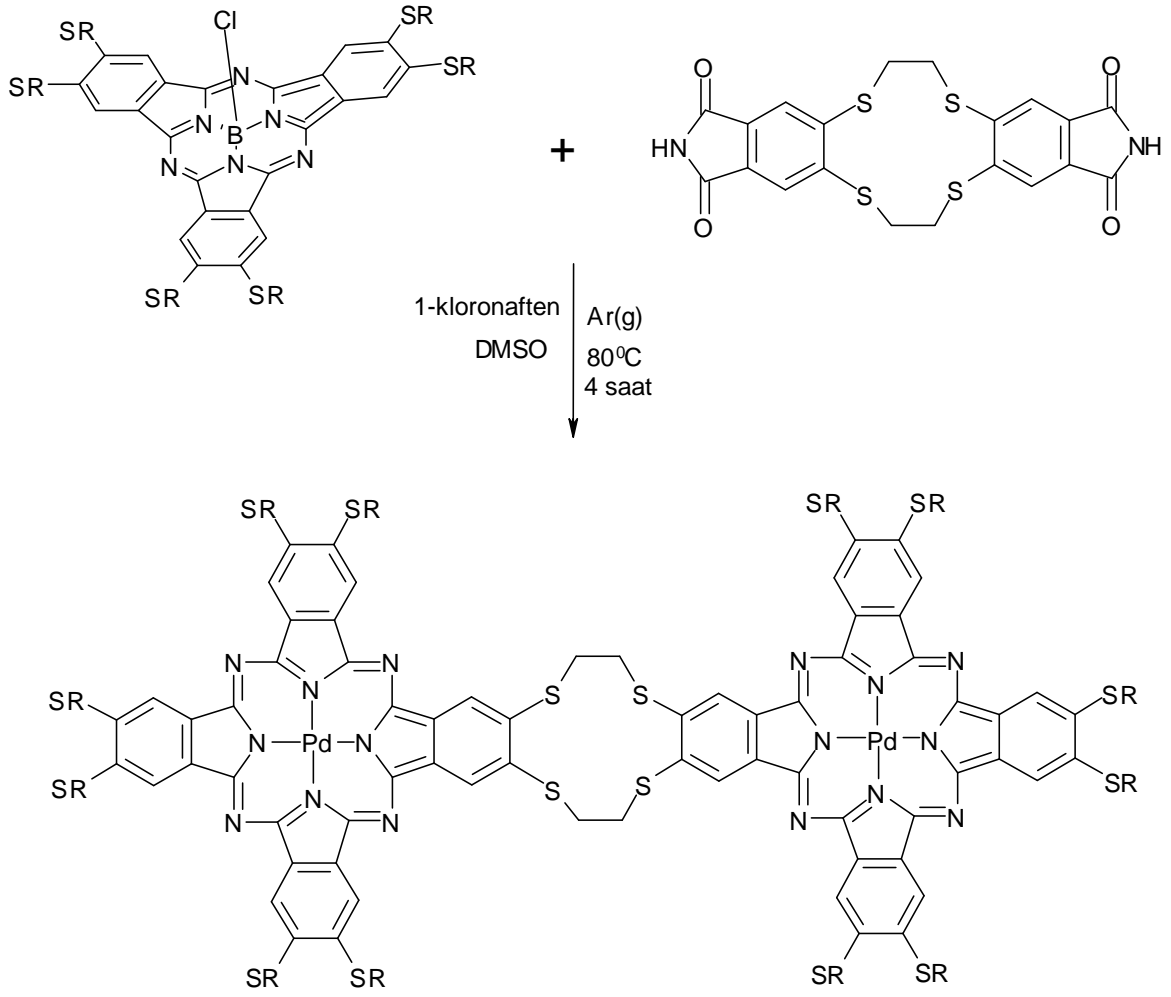


Şekil 29. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $OsCl_3 \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $SiCl_4$ ve $RhCl_3$) kullanılarak, çeşitli metalofthalosiyaninler sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışımı 1 saat kaynatılır. Elde edilen mavi renkli katı, glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında sıcak ekstraksiyona tabi tutulur. Asetik asit fazlası $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurutularak giderilir [42, 76]. İlgili reaksiyon denklemi Şekil 29'da gösterilmiştir.

1.6.6. Halka Büyümesiyle Subftalosiyaninlerden

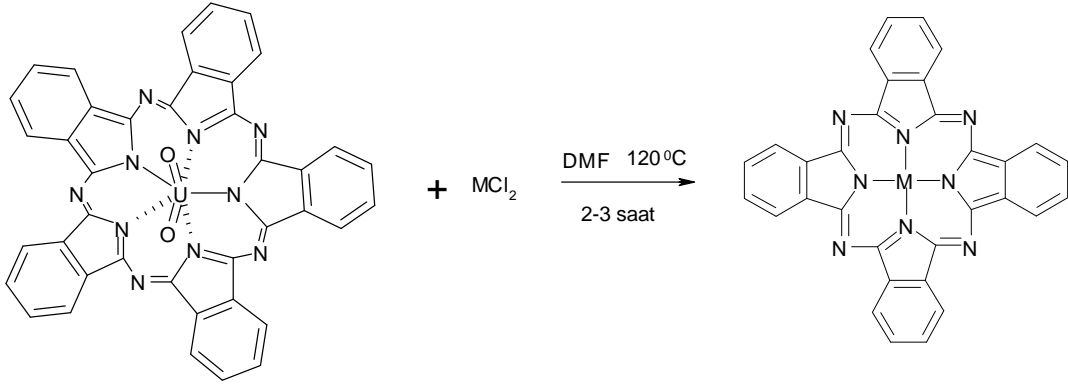
Kloro[2,3,9,10,16,17-hekzakis(hekziltiyo)-7,12,14,19-diimino-2,5-nitrilo-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazasiklopentadesinato-(2-)-N22,N23,N24]-(T-4)-boron (SubPc), izoindolin- diimin bileşiği, susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat ısıtılır. Karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir. Ayrılan yarı katı madde etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen yeşil renkli ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılır [77]. Reaksiyon denklemi Şekil 30'de gösterilmiştir.



Şekil 30. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.6.7. Halka Büzülmesiyle Superftalosiyeninlerden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyenin türevi, metaloftalosiyeninler ya da metalsiz ftalosiyeninleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF’de çözünen susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$)’e diokzouranyum (VI) süperftalosiyenin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [78]. Reaksiyon denklemi Şekil 31’de gösterilmiştir.

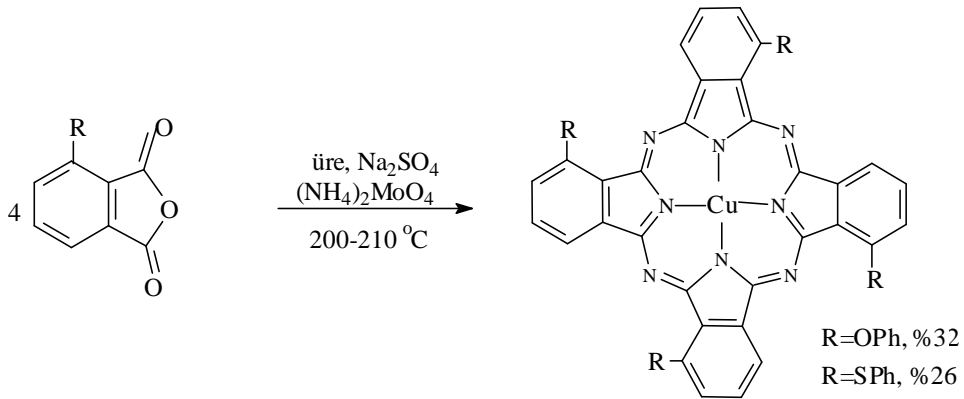


Şekil 31. Superftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.8. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri ftalosiyanın oluşumu için tipik başlatıcılar olmamalarına rağmen ftalosiyanın reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 varlığında 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C'de triklorobenzen içerisinde 1 saat ve takiben 200-210 °C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C'de % 3'lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [79]. Reaksiyon denklemi Şekil 32'de verilmiştir.

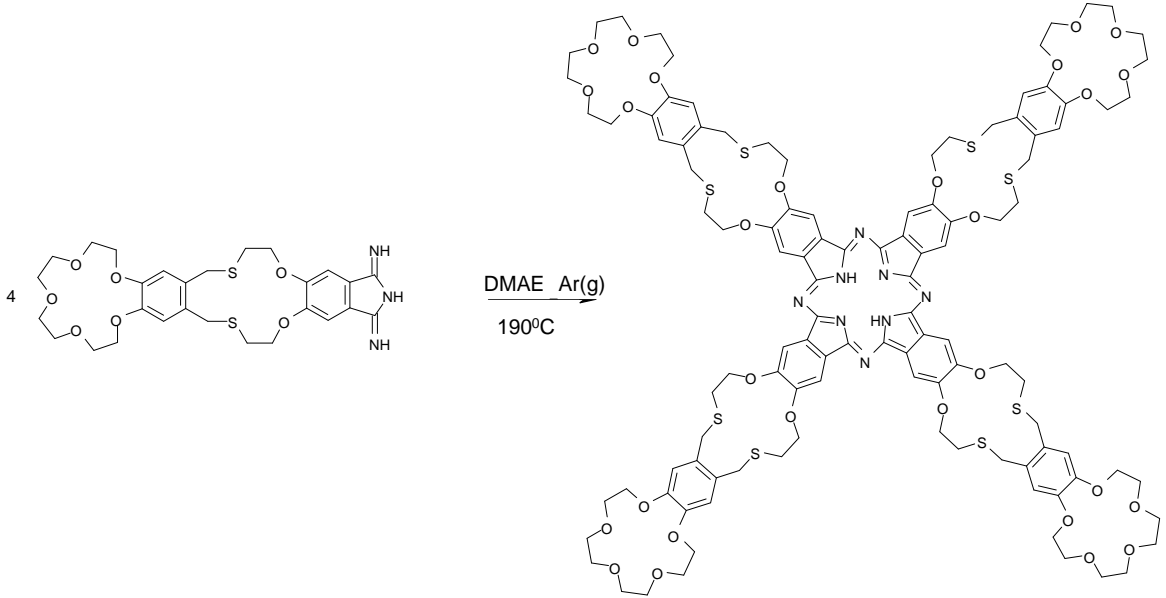


Şekil 32. 3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.6.9. İzoindolindiimin Türevleri Üzerinden

Diiminoizoidol, ftalonitril türevlerine sodyum metoksit ve metanollü ortamda içerisinde amonyak gazı geçirilmesi ile elde edilir. Yeteri kadar yüksek sıcaklık olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir.

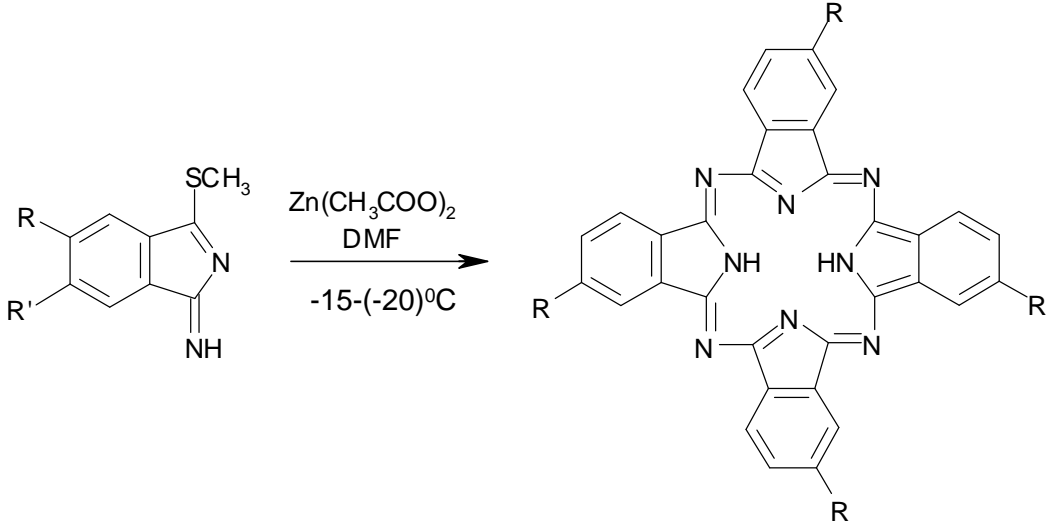
Bu senteze Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği ftalosiyanın örnek olarak verilebilir. 1,3 diiminoizoidol türevi kuru 2-(dimetilamino)amino (DMAE) 190 °C’de 48 saat süreyle reaksiyona sokulmuş gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilmiştir [80]. Reaksiyon denklemi Şekil 33’de gösterilmiştir.



Şekil 33. İzoindolindiiminler üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.6.10. 1-İmino-3-metiltiy-izoidolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20 °C’ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiy-6-neopentoksiizoidolin veya 1-imino-3-metiltiy-5-neopentoksiizoidolin’in DMAE’de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, %5-18’lik bir verimle elde edilir.



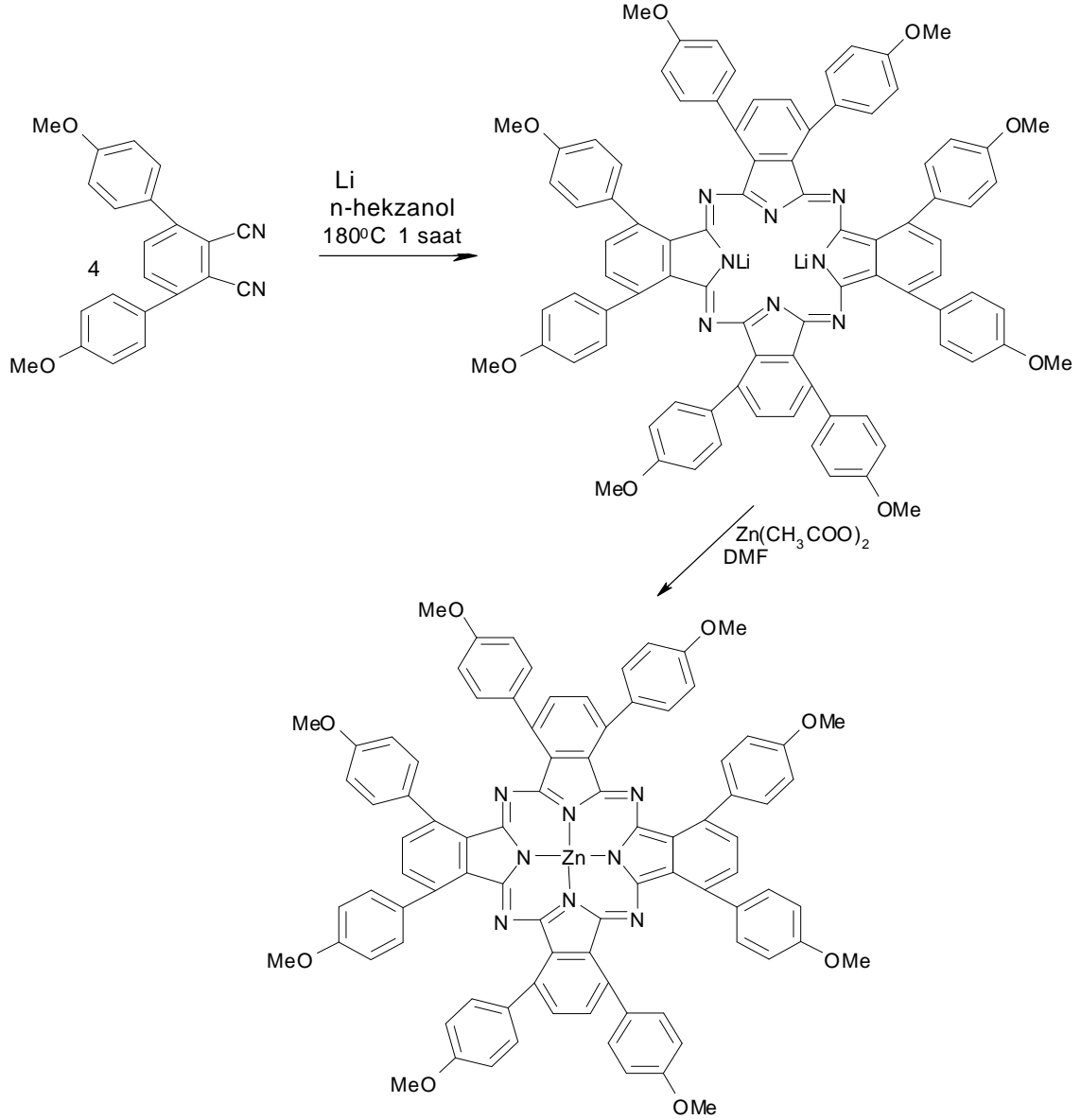
Şekil 34. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15, -20 °C'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanimato Zn(II) elde edilir [81]. Reaksiyon denklemi Şekil 34'de verilmiştir.

1.6.11. Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyanimlerden

Alkali-metal ftalosiyanimler, genel olarak uygun ftalosiyanimin pentan-1-ol gibi bir alkolde lityum ile reaksiyonundan elde edilirler. Eğer sentez süresince yüksek sıcaklıklar gerekli ise, kaynama noktası çok daha yüksek olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomunu içeren bir bileşik ile riflaks edilerek uygun metal ftalosiyanim elde edilir.

Ftalonitril türevi ile lityum heksiloksitin 180 °C'de 1 saat n-hekzanol içerisinde ısıtılması ile alkali-metal ftalosiyanim elde edilir. Ham ürün asetik asit ile protonlandıktan sonra silikajel kolondan saflaştırılır. Ele geçen kahverenkli ürün, susuz Zn(CH₃COO)₂ ile DMF içerisinde reaksiyona sokulur. Çözücü 90 dakika sonra evapore edilir ve silikajel kolondan saflaştırılarak elde edilir [82]. Reaksiyon denklemi Şekil 35'de verilmiştir.

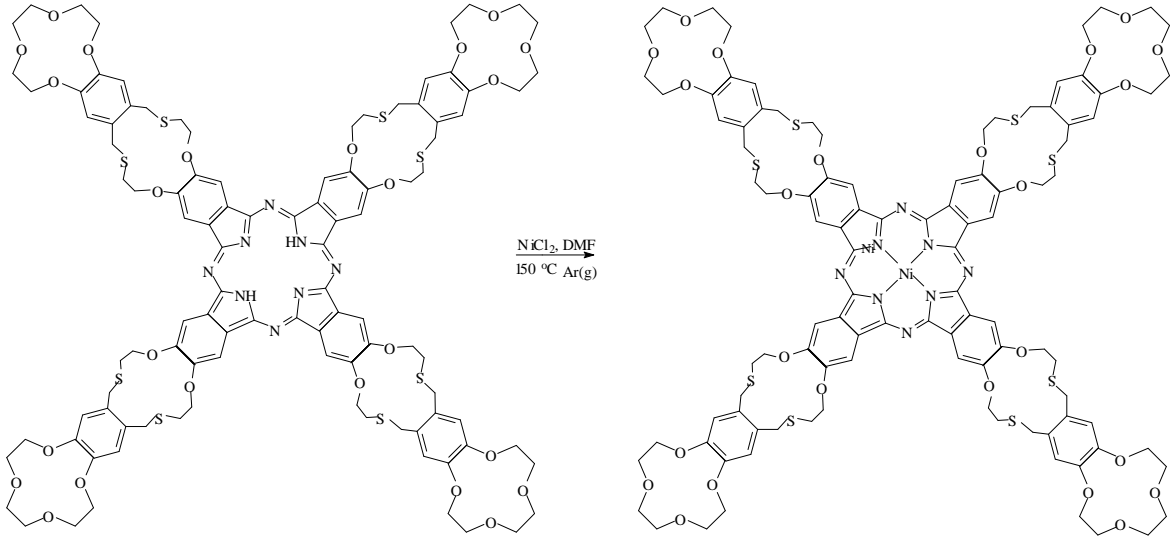


Şekil 35. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi

1.6.12. Metalsiz Ftalosiyanimlerden

Metal ftalosiyanimler, hidrojen/metal değişimi ile metalsiz ftalosiyanimlerden sentezlenebilirler.

Metalsiz ftalosiyanim ve NiCl_2 'ün DMF 'deki çözeltisi ile 150°C 'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve içerisine dietil eter ilave edilerek ham ürün çöktürülür. Kısa alumina kolondan geçirilerek saflaştırılır ve vakumda kurutulurak elde edilir [80].



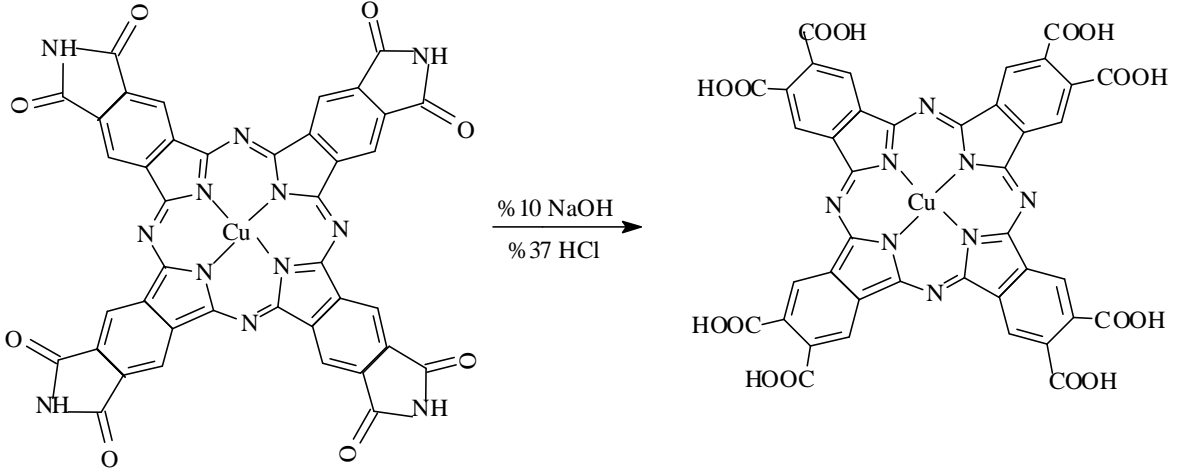
Şekil 36. Metalsiz ftalosiyanın üzerinden metal ftalosiyanın sentezi

1.7. Ftalosiyanın Reaksiyonları

Genellikle, ftalosiyanın üzerine yapılan reaksiyonlar, diğer ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi olarak düşünülebilir. Ftalosiyanın, genellikle çok kararlı bileşiklerdir. Bu nedenle, bu bileşiklerin makrosiklik yapısı, kimyasal reaksiyonların çoğunda korunmaktadır. Eğer reaksiyon şartları makrosiklik yapının bağlarını kırmak için yeterince sert ise, genellikle elde edilen ürün miktarı az olur.

1.7.1. Substituentler ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanın, yan gruplar olarak adlandırılan değişik fonksiyonel gruplar nedeniyle çeşitli kimyasal reaksiyonlara maruz kalmaktadırlar. Yan gruptaki reaksiyonlar istenen ürünler ftalik asit türevinden doğrudan elde edilemiyor ya da reaksiyon, ftalosiyanın ferrosen ve C_{60} gibi ikinci bir moleküle, bir polimere ya da silikajel gibi inorganik bir substrata katmak için kullanılıyorsa, normal olarak gerçekleştirilmektedir (Şekil 37) [83].



Şekil 37. Ftalosiyanın substituentler ile olan reaksiyonu

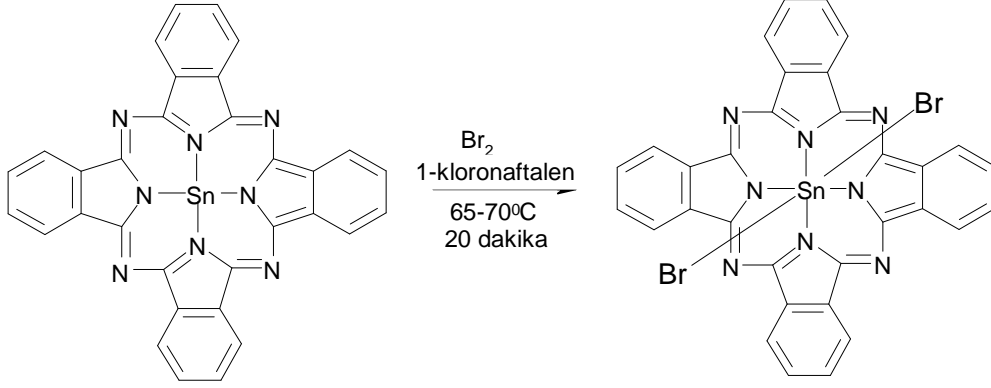
1.7.2. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, düzlemsel π -elektron sistemleri nedeniyle hem enzimi, B₁₂ vitamini ve sitokrom P450'ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin katalitik ve fotokatalitik özelliklerine ilgi artmıştır. İlave aksiyal ligandları bağlama kabiliyeti olan geçiş metal (örneğin, kobalt, demir, rutenyum) ve alkali metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri oksijen taşıyıcıları olarak, epoksidasyonların oksidasyon katalizörü olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonlarında, fenol ve tiollerin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak görev yaparlar. Bununla birlikte, platin ftalosiyaninler gibi kapalı elektron kabuklu düzlemsel kompleksler de katalitik özellik gösterirler [84, 85, 86].

1.7.3. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyaninlerin oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyonejen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferik substitüentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, SnPc(II) ve

Br_2 karışımı 1-kloronaftalenli ortamda $65-70^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün SnPc(IV) elde edilir [87].



Şekil 38. Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

1.7.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanın birleştirilmesi ya da bir polimer içerisine bir ftalosiyanın yerleştirilmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalıdır. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif yöntem vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyano-benzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir [88, 89]. Diğer bir alternatif yöntem ise ftalosiyanın düzlemsel makrosiklikler yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır [90].

1.8. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmayan ftalosiyanın ve bunların metal türevleri, konsantre sülfürik asitte çözülmelerini takiben suda çöktürülerek yada süblimasyon ile kolayca saflaştırılabilirler. Ancak bu yöntemler substitue ftalosiyanın için pek kullanılmaz.

Çünkü bu bileşiklerin çoğu yüksek sıcaklıklarda veya sülfürik asitli ortamda bozunmaktadır. Bununla birlikte çözünebilir ftalosiyanimler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür [91].

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

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

Yukarıda bahsedilen saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Substitue ftalosiyanimlerin molekül ağırlığında meydana gelecek artış, substituent gruplar arasındaki dipol etkileşimi artıracaktır. Bu etkileşimin artması sonucunda, bu tür ftalosiyanimlerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılması mümkün olmamaktadır [58]. Substitue ftalosiyanimler için zaman zaman uygulanan sülfürik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyanimlerin bazıları sülfürik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Ya da sülfürik asit varlığında bazı substitue metal ftalosiyanimlerin sülfürik asit içerisinde çözünmüyor olmalarına rağmen fenil halkalarının sülfolandığı gözlenmiştir [92]. Bu sebeplerden dolayı, substitue ftalosiyanimlerin sülfürik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur. Amino substitue ftalosiyanimler, HCl asit içerisinde çözüldükten sonra sulu baz

içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünebilir hem de yeniden ftalosiyanınle birlikte çökebilir. Çözünebilir substitue ftalosiyanınler için kromatografik saflaştırma oldukça sık kullanılan bir yoldur. Fakat ftalosiyanınler oldukça kuvvetli agregasyon özelliği göstermesinden dolayı [65], kolon kromatografisi sırasında elue edilen band saf substitue ftalosiyanın olarak sanılsa da, substitue olmayan türevide içerisinde bulundurabilir. Bundan dolayı TLC’de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek band olarak toplanan fraksiyonların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte elue edilmiş olabilir. Bundan dolayı maddeler bu safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmalıdırlar [65]. Çözünür olmayan substitue ftalosiyanınler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geride kalacaktır. Çözünür substitue ftalosiyanınlerde çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığında ftalosiyanın ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyanın saflaştırılabilir. Ancak TLC’den saflaştırılmış ftalosiyanıni geri kazanmak oldukça zahmetlidir.

1.9. Ftalosiyanınlerin Spektral Özellikleri

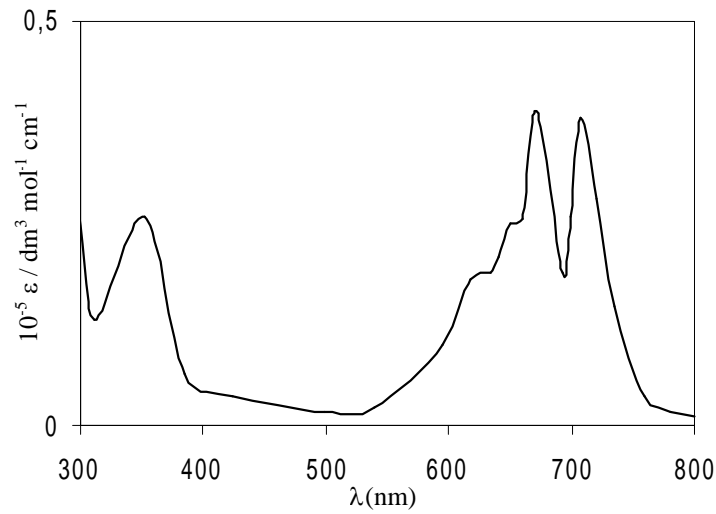
Ftalosiyanınler, görünen ışığı absorplarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopi açısından çok ilginç özellikler gösterirler. Ayrıca, bu bileşiklerin optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ile kristal özellikleri de ilginç olduğu kadar önemlidir.

1.9.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik spektrumunda (UV) iki adet karakteristik pik gözlenir. Bu işlem basitçe ftalosiyanın bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyanın bileşiğinin metallsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı veya Soret bandı adını alır. İkinci pik

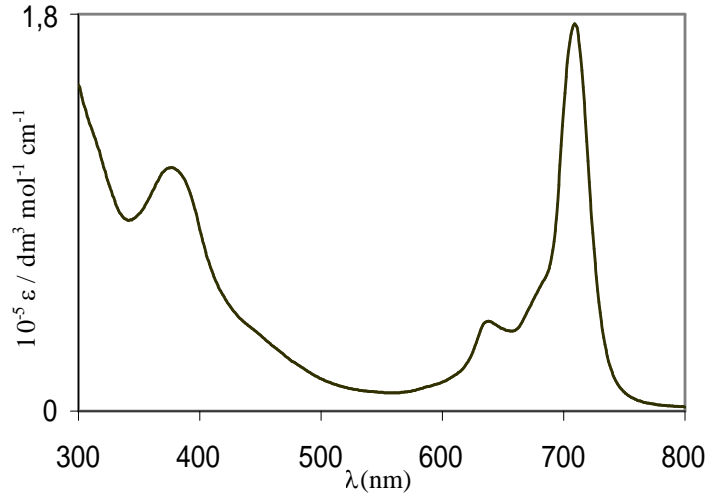
ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. Ftalosiyanimler için UV-vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifikdir ve molar soğurma katsayısı genellikle $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir soğurma 340 nm civarındadır ve bu bant B (Soret) bandı olarak adlandırılır [93]. Ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumu 10^{-5} M 'lık çözeltileriyle alınır. Ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bantlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubunun bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara neden olur [94]. Çeşitli bilimsel makale ve kitaplarda, ftalosiyanimlere ait kristal, ince film, çözelti ve buhar fazı deneylerinden elde edilmiş UV-vis spektrumlarına yer verilmiştir. Şimdi bu kaynaklardan elde edilen bilgiler ışığında, ftalosiyanimler ve metal kompleksleri için geçerli olan UV-vis spektrumlarını genel hatlarıyla açıklayalım.

Metalsiz ftalosiyanimler için, azalan D_{2h} molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu nedenle, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Tüm temel belirgin geçişler x veya y yönlerinde polarize olmaktadır. Şekil 39'da bu tür geçişlerin görüldüğü metalsiz ftalosiyanimin türevleri için örnek UV-vis spektrumuna yer verilmiştir.



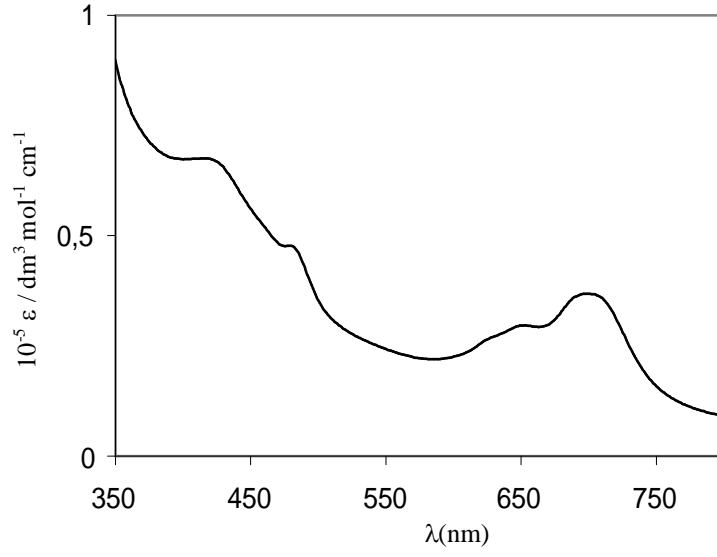
Şekil 39. Metalsiz ftalosiyanimin için beklenen UV-vis spektrumu

D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyenin kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca π - π^* geçişlerinden meydana gelen bandlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir band ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki metal ftalosiyenin spektrumunda yoğun Q bandı, $E_u (a_{1u}^1 e_g^1)$ simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile $A_{1g} (a_{1u}^2)$ temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir. π - π^* geçişine imkan sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır [95]. Bu tür ftalosiyenin komplekslerine ait örnek bir UV-vis spektrumu Şekil 40'ta gösterilmektedir.



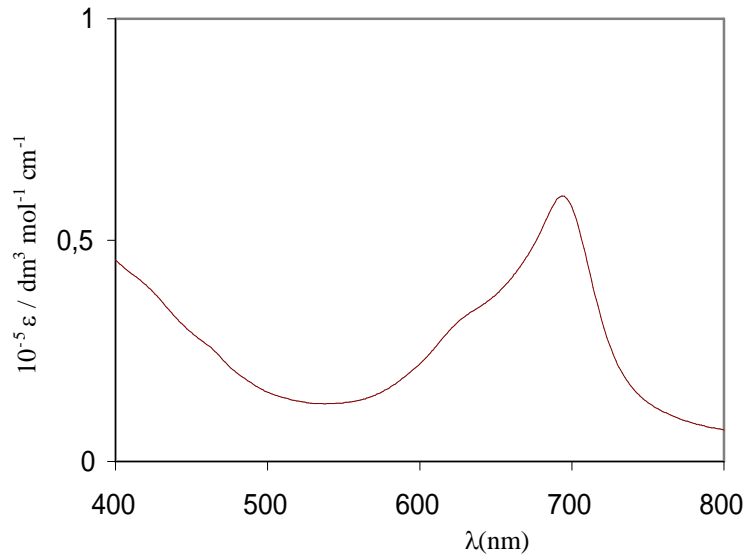
Şekil 40. D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyenin kompleksleri için beklenen genel UV-vis spektrumu

Genellikle yük transfer bandları olarak adlandırılan ve ftalosiyenin halkasının π - π^* geçişlerinin gözlendiği bölgede gözlenen metal-ligand veya ligand-metal yük geçişlerine ait ilave bandları içeren UV-vis spektrumları da gözlenmiştir. Yük geçişlerinden meydana gelen bu bandlar daha çok 450-600 nm bölgesinde ortaya çıkmaktadır [94]. Yük geçişlerinin gözlendiği bir ftalosiyenin kompleksinin UV-vis spektrumu Şekil 41'de gösterilmektedir.



Şekil 41. İlave bandların gözleendiği UV-vis spektrumu

Ftalosiyanın türlerinin çözelti içerisinde dimerik türler oluşturduğu, alınan UV-vis spektrumunda 620 nm civarında gözlenen güçlü bir absorpsiyon ile karakterize edilmektedir. Bu iki π sistemi arasında meydana gelen etkileşim sonucu Q bandının maviye kayması ile ortaya çıkmaktadır. Çözeltideki dimerik türlerinin varlığını gösteren bir UV-vis spektrumu Şekil 42’de gösterilmektedir.



Şekil 42. Çözeltideki dimerik türlerin bulunduğu UV-vis spektrumu

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

1.9.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının, makrosiklik π -sistemi nedeniyle büyük diyamanyetik halka akım kaymaları gösterdiği bilinmektedir [96]. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlanmış ligandların protonları, yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterirler. Yüksek alana kayma, makrosiklikteki protonların ilgili durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik $^1\text{H-NMR}$ kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Son zamanlarda, düzlemsel ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının, agregasyon olayı nedeniyle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma gösterdiği belirlenmiştir [48]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligandlarla ya da 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenirse, bu etki azaltılabilir.

1.10. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

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

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna etki eden faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyenin metalsiz ya da metaloftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim ihtiva eden ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik soğurma spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait soğurma pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa, metalsiz ftalosiyenler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyenlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki soğurma bandı Q_y ve Q_x olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [97]. Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır.

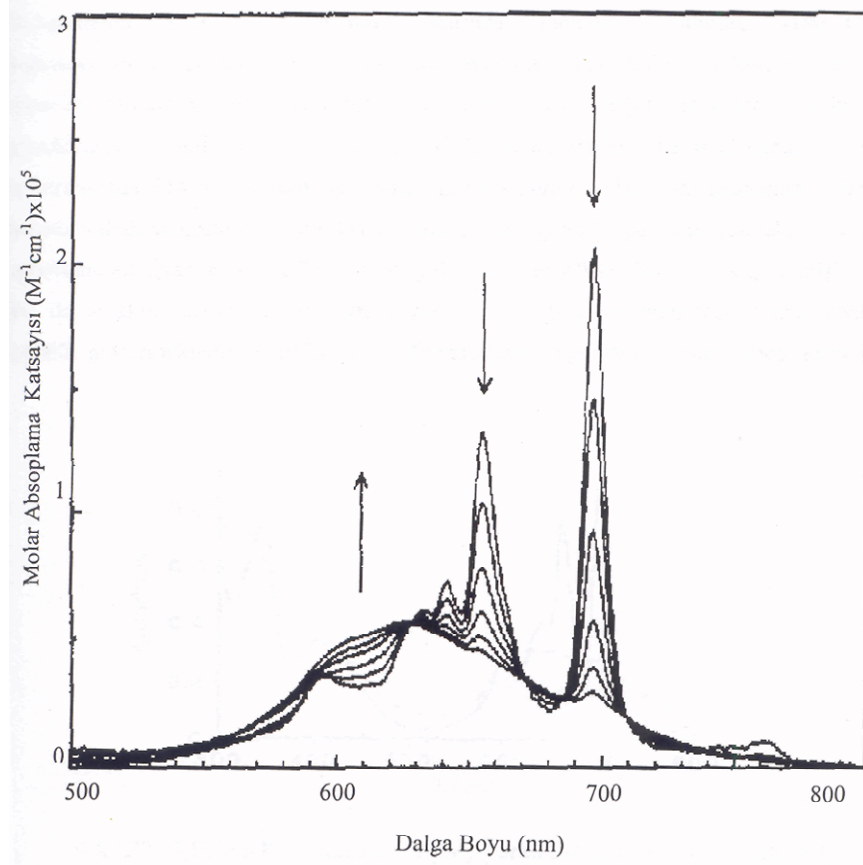
Metalofталosiyenler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalofталosiyenlerin elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalofталosiyenlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [98].

Ftalosiyenlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [99, 99]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyenlerin UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıdaki ftalosiyenlerin 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı (broad) artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyenin (PcH₂) dodekan çözeltilisinde farklı derişimlerde soğurma spektrumu incelenmiştir (Şekil 43).

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

şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [100]. Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.

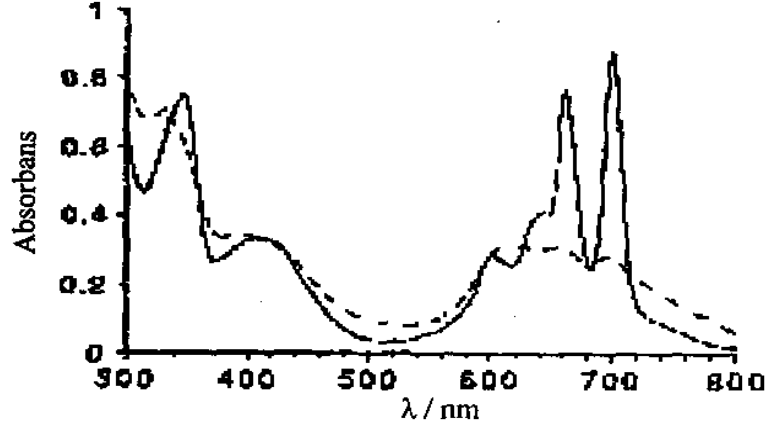


Şekil 43. H₂Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu (konsantrasyon aralığı $(7.74 \times 10^{-6} - 4.89 \times 10^{-4} \text{M})$, okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir)

Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı ftalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanın agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona neden olur [49, 99, 101].

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bantlarını 670

ve 720 nm civarında monomer halinde, $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuttuklarında bu bantları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [98].



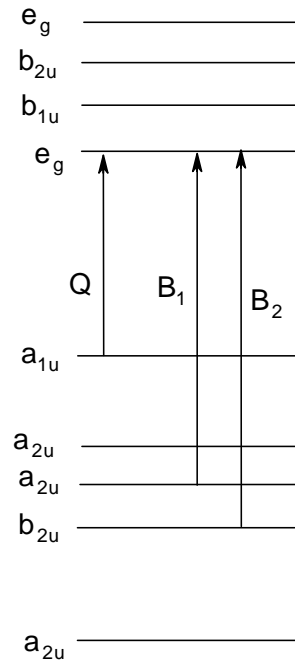
Şekil 44. H_2Pc 'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de elektronik absorpsiyon spektrumu

1.11. Ftalosiyanimlerde Elektronik Yapı

Ftalosiyanimin bileşiklerinin moleküler orbitalleri için detaylı teorik hesaplamalar yapılmıştır [102]. Bu hesaplamalara göre, ftalosiyanim halkasının dejenere olmuş en yüksek enerjili dolu iki molekül orbitali a_{2u} ve a_{1u} , en düşük enerjili boş orbitali e_g olarak ifade edilmiştir (Şekil 45). Çözelti içerisindeki metal ftalosiyanimin spektrumunda yoğun Q bandı, $E_u (a_{1u}^1 e_g^1)$ simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile $A_{1g} (a_{1u}^2)$ temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir. $\pi-\pi^*$ geçişine imkan sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır.

Metalli ftalosiyanimin türevlerinde, d^0 ve d^{10} elektronik konfigürasyonu sahip metaller dışındaki tüm metal iyonları ile ftalosiyanim halkası arasında, metalden liganda veya ligandan metale bir yük transfer geçişi 200 ile 1000 nm arasında görülebilir [94]. Yük transfer bandlarının yönü ve enerjisi, metal atomunun hem oksidasyon basamağına hem de spinine bağlıdır. Metal ftalosiyanimin türevlerinde görülebilecek muhtemel yük transfer geçişleri Şekil 46'de verilmektedir.

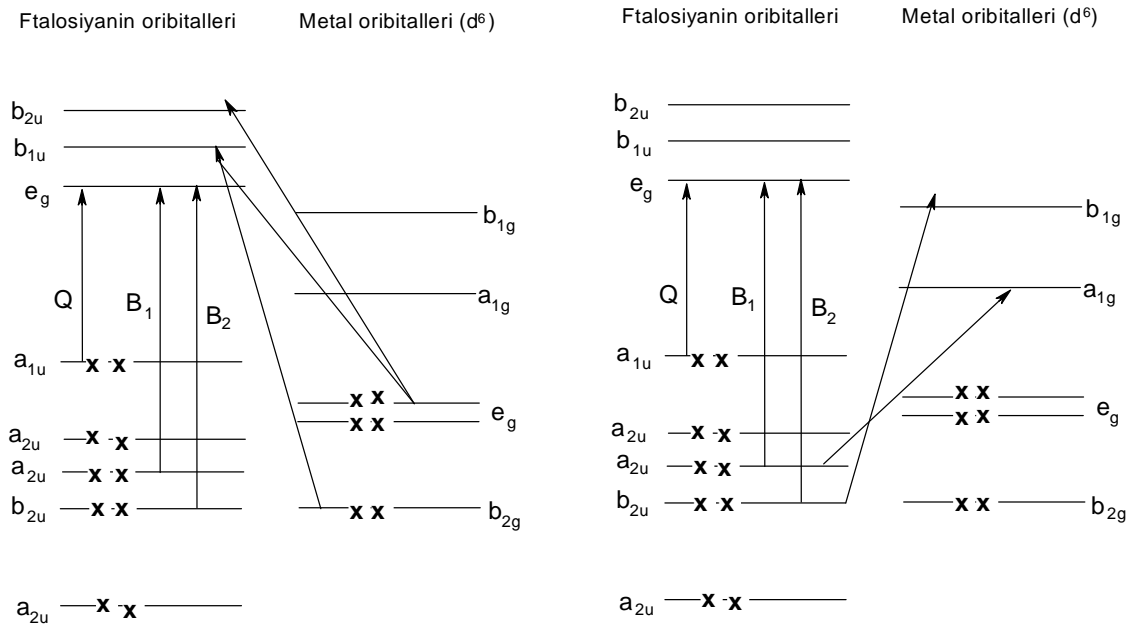
Ftalosiyenin



Şekil 45. Ftalosiyenin halkasının moleküler orbital gösterimi

Metal-Ligand Yük Transferi

Ligand-Metal Yük Transferi



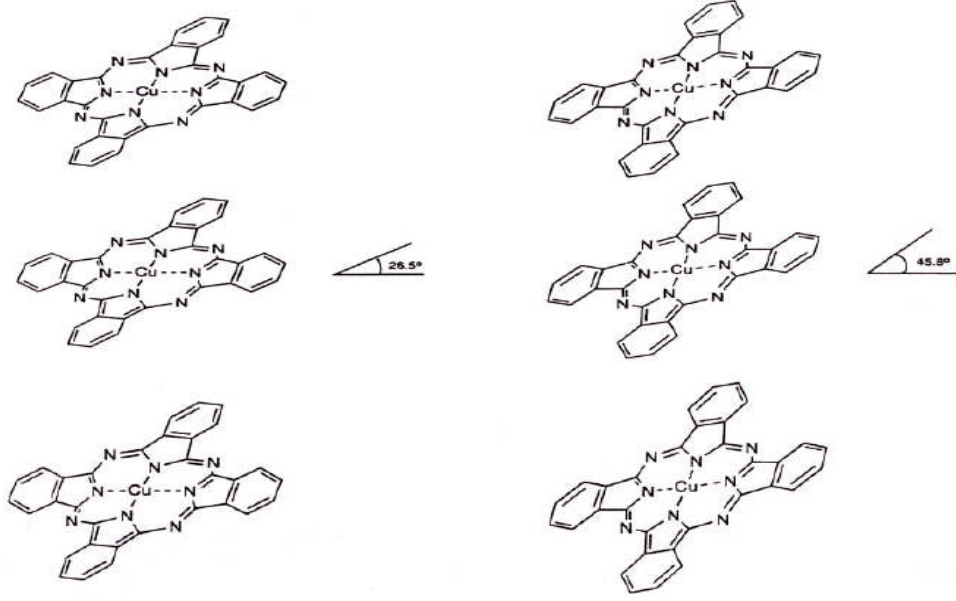
Şekil 46. Merkez metal iyonu ile fталosiyenin halkası arasındaki muhtemel yük transfer geçişleri

1.12. Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları

Çoklu düzen, bir kimyasal bileşiğin birden daha fazla kristal düzeninde bulunması olarak tanımlanmaktadır. Organik molekül kristallerinde, molekül içi etkileşimler oldukça zayıftır. Bu nedenle, aynı enerji düzeyinde birden fazla molekül düzenlenmesi mümkün olmaktadır. Metalsiz ftalosiyenin yapısının belirlendiği andan beri, bu organik moleküle ait on farklı kristal düzenlenmesi ortaya çıkarılmıştır. Bunlar α , β , γ , π , ϵ , η , τ , η , ι ve χ formlarıdır. Metalsiz ftalosiyenin polimorfik yapıları vakumla biriktirme, direkt sentez, öğütülme ve organik solvent muamelesi farklı yöntemler ile hazırlanabilmektedir. Metalsiz ftalosiyenin molekülünün çeşitli organik çözücüler ile muamelesi sonucu polimorfik formların birbirine dönüşümünün mümkün olduğu gözlenmiştir [103]. Metalsiz ftalosiyeninlerin direk sentezi ile termodinamik yönden en kararlı β -formları elde edilmektedir.

Metalsiz ftalosiyenin α -formu, β -formu içerisinde dimorfik değişimle elde edilir. Bu form değişikliği ısı veya çözücü etkisiyle kolayca gerçekleştirilebilir. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin sülfürik asit, izopropanol veya 2-dimetiletanolamin içerisinden yeniden çöktürülmesi ile α -formunun elde edildiği görülmüştür [104].

Farklı geçiş metalli ftalosiyeninlerin tekli kristalleri ile ilgili X-ışını kırınım çalışmaları, β -formunun kolonlardaki moleküler istiflenme ile molekül düzlemleri, kolon eksenleri boyunca eğilmiş olduğunu göstermektedir. Eğilmenin yönü, pek çok aromatik halkanın bulunduğu çapraz bir düzenleme için kolondan kolona değişmektedir. Ftalosiyenin halkası düzleminin normali ile kolon ekseni yaklaşık 45.8° lik bir açı oluşturur. α -Formu için bu açı 26.5° olarak hesaplanmıştır. PcCu'nun α - ve β -formu Şekil 47'de gösterilmiştir.

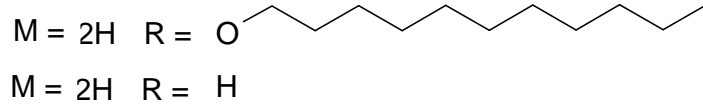
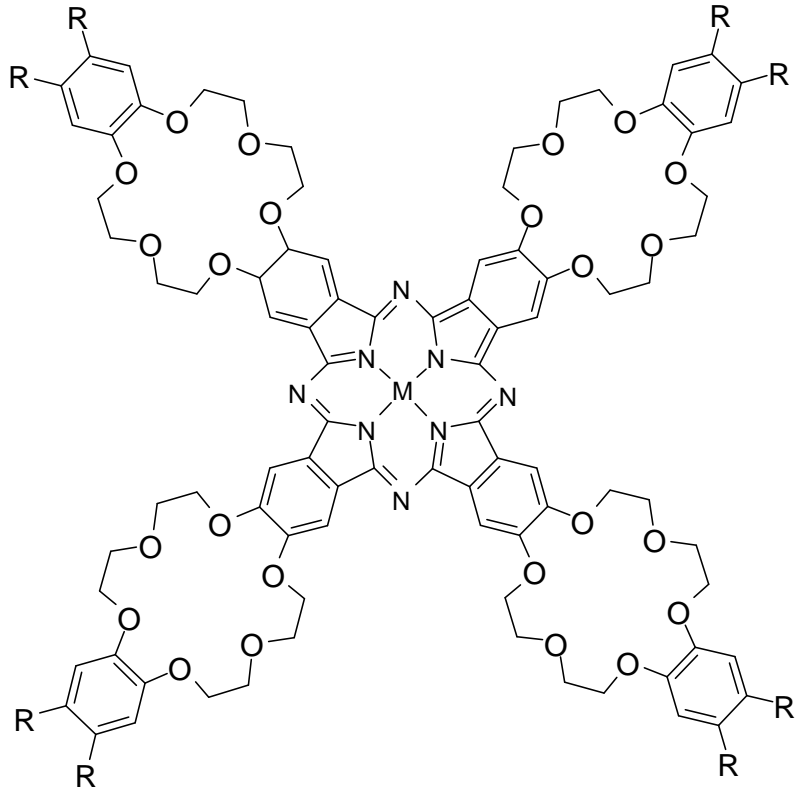


Şekil 47. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiminin α -formu ve β -formu

1.13. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

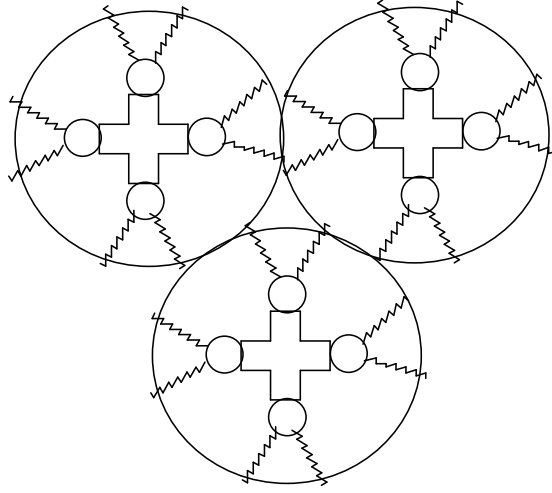
Moleküler ftalosiyanın malzemelerin dizilimi, çeşitli uygulama alanları için aydınlatılmalıdır. Bu amaçla ftalosiyanın moleküllerine taç eter eklenmesi, alkali metal iyonlarının katılması veya polimerleştirme işlemleri uygulanır. Diğer bir yaklaşım Simon ve arkadaşlarınca 1982 yılında ortaya atılmıştır [105]. Bu çalışmada ftalosiyanın molekülüne, sıvı kristal dizilimine imkan sağlayan sekiz tane alkoksümetil zinciri periferik olarak bağlanmıştır. O günden beri alkil, alkilkarboniloksi ve alkoksi zincirleri ihtiva eden çeşitli sıvı kristal ftalosiyanın türevleri sentezlenmektedir.

148 °C'den bozunma sıcaklığı olan 320 °C kadar mezofaz gösteren, çok geniş sıcaklık aralığında bir sıvı kristal taç eter ftalosiyanın hazırlanabilir. [106, 107].



Şekil 48. Sıvı kristal özelliği gösteren alkoksi zincir ve taç eter içeren ftalosiyanın örnekleri

Hazırlanan bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın molekülleri birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyondadır. Mezofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmişlerdir. Ayrıca ilginç bir özellik olarak bu ftalosiyanın bileşiği kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluşturarak kendiliğinden düzenlenmektedir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde kloroformlu ortamda bu agregatların birbirine karışmış çok uzun lifler olduğu tespit edilmiştir. Oluşan fiber ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durum, büyük ftalosiyanın diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel bir dengenin sonucudur.



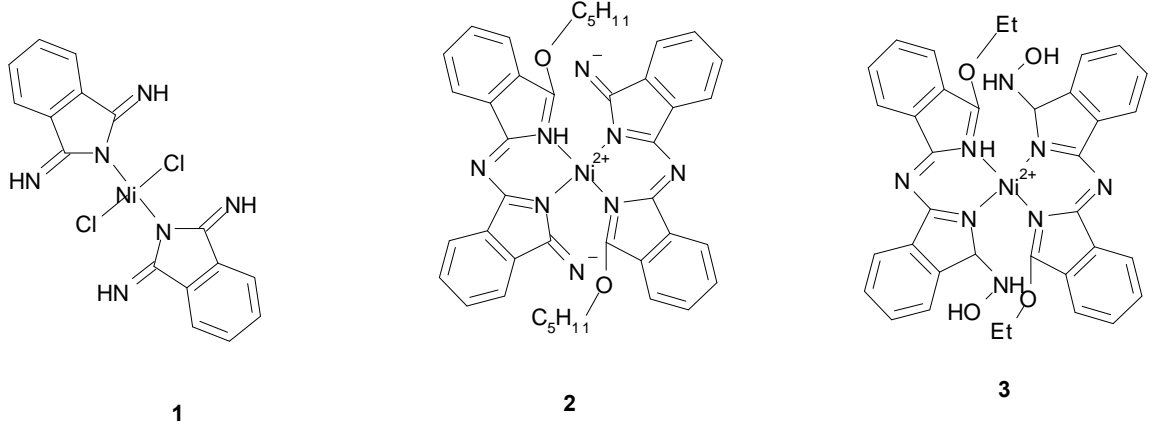
Şekil 49. Alkoksi zincirleri içeren taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi

Oluşum ısısı -125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sadece π - π istiflenmesine dayanan etkileşimler için bu değer oldukça büyüktür. Aynı bileşiğin hidrokarbon zincirleri içermeyen türevi, organik çözücülerde çözünmemektedir. Hidrokarbon zinciri içeren bileşikte solfobik etkileşimlerin kuvvetli agregasyona katkı sağladığını desteklemektedir [108]. Ftalosiyanın molekülüne periferal olarak ekstra aromatik grupların eklenmesi agregasyonu arttırmaktadır. Bu etki, benziloksietoksi grupları ihtiva eden ftalosiyaninleri kullanarak O'Brien ve arkadaşlarınca da gösterilmiştir. Bu bileşik ekstra π - π etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar [109].

1.14. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları

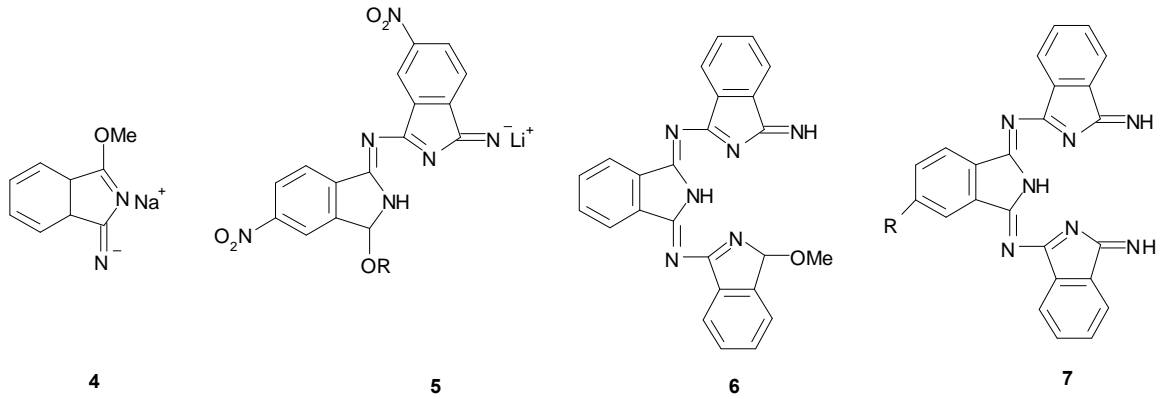
Ftalosiyanınların reaksiyon mekanizmalarını, başlangıç maddelerinin ve uygulanan reaksiyon şartlarının karmaşıklığı ve yüksek sıcaklık nedeniyle detaylı olarak aydınlatmak çok zordur. Ftalik anhidrid ile ürenin ftalonitril benzeri ftalik aside dönüşümü üzerinden yürüyen ftalosiyanın oluşumu mekanizması için yapılan bir öneri doğrulanmasına rağmen, tamamen anlayamamıştır [110]. Ftalosiyanınlar çok farklı yöntemlerle elde edilebilir. Bu sentetik yöntemlerin bazıları bilinen ara ürünler üzerinden yürütmesine rağmen bütün yöntemlerin aynı mekanizma ile ilerlemesi gerekmez. Örneğin, izoindolindiimin ile nikel(II) klorürün 1-pentanol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen **1** ve **2** ara ürünleri veya

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



Şekil 50. Metalli ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

Özellikle metallsiz ftalosiyanın oluşumunda, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metallsiz ftalosiyanın sentezi reaksiyonlarında herhangi bir template merkezi olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır [111]. Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden bazıları izole edilebilmiştir.



Şekil 51. Metallsiz ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan muhtemel ara ürünler

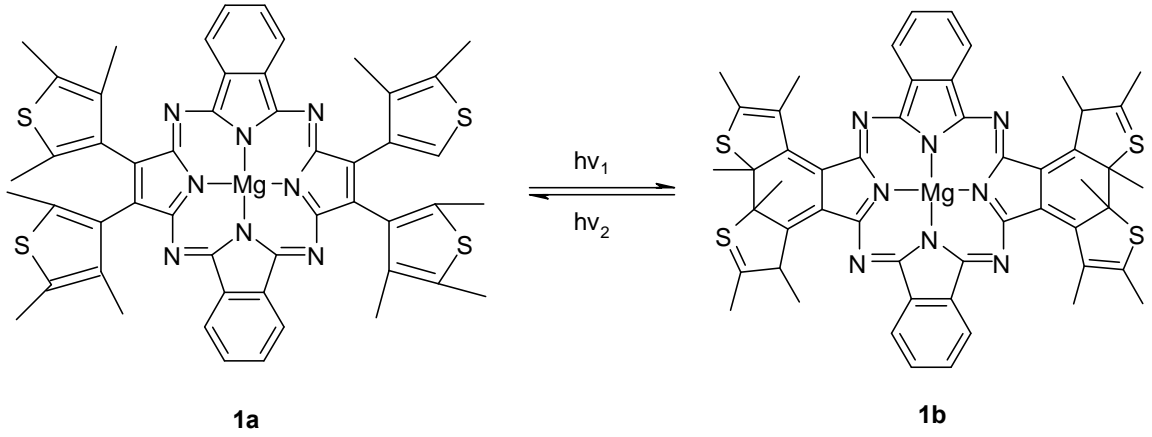
Metallsiz ftalosiyanın ve metalli ftalosiyanın oluşum mekanizmalarındaki fark, ancak bunların sentezi sırasında uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında

ftalosiyenin oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır [112]. Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir [43]. Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan ilk dimer ara ürünü için koordinasyon merkezi olarak hareket ederek ftalonitril moleküllerine saldırır ve reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar. Template etki, ayrıca son zamanlarda, çok büyük substituentler içeren asimetrik ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyenin senteziyle oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamada yardımcı olmaktadır. Örneğin, 3,5-di-tert-butilftalonitril, metal iyonu varlığında beklenen istatistiksel izomer karışımını meydana getirirken, metal yokluğunda yalnızca en küçük sterik engelli izomer meydana getirmektedir.

1.15. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

İlk zamanlarda sadece boyarmadde olarak bilinen ftalosiyaninler, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Hızlı veri transferi ve yüksek kapasiteli bilgi depolama gibi ileri teknoloji uygulamalarında fotokromik maddeler oldukça önemlidir. Fotokromik maddeler uyarıldıklarında oluşan her izomer kendine özgü ve eşsiz spektroskopik özellikler göstermektedir. Gösterdikleri bu özelliklerden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde, veri okuma, yazma ve silmede kullanılmaya başlanmıştır. Fakat bu maddelerin izomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları zaman zaman girişim yapabilmektedir. Bu durum ileri teknoloji uygulamalarında istenmeyen bir durumdur. Fotokromik maddelerin ışın spektrumunun ultraviyole ve görünür bölgesinde absorpsiyon yapabilen ftalosiyanin molekülleri ile birleştirilmesi sonucu, izomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları arası etkileşim yapmayacak kadar açılabilir. Bu tür uygulamaya yönelik yapılan bir çalışmada, fotokromik bir bileşik olan bistieniletan bileşiği bir ftalosiyanin ile birleştirilerek, yeni bir ftalosiyanin ve hibrid türleri elde edilmiştir (Şekil 52).



Şekil 52. Işığa duyarlı bistienileten magnezyum ftalosiyanın bileşiği

Elde edilen bistienileten magnezyum ftalosiyanın bileşiği ışık ile uyarıldığında fotosiklizasyon reaksiyonu göstermektedir. Bileşik dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarılmadan önce 1a formunda 609 ve 702 nm’de yarılmış Q bandına sahip iken, dalga boyu 365 nm olan ışık ile uyarıldığında halka kapanması meydana gelmekte ve bileşik 1b formuna dönüşmektedir. Bu bileşiğin UV-vis spektrumunda, 730 nm’de şiddetli başka bir absorpsiyon daha gözlenirken 609 nm’deki absorpsiyon bandının şiddetinin yaklaşık 3 kat azaldığı tespit edilmiştir. 1b formu tekrar dalga boyu 730 nm olan ışık ile uyarıldığı zaman halka açılması meydana gelerek bileşik 1a formuna tekrar dönüşmüştür. Daha sonra bu bileşiğin ince filmi hazırlanarak aynı özellikleri gösterip göstermediği test edilmiş ve film formunda sadece UV-vis bandlarında ufak kaymalar dışında bileşiğin aynı özellikleri taşıdığı gözlenmiştir. Film halinde alınan UV-vis spektrumunda 609 nm’deki band 619 nm’ye 730 nm’deki band 759 nm’ye kaymıştır. Bileşiğin bu şekilde sırası ile 365 ve 730 nm’lik dalga boyundaki ışık ile 30’ar kez uyarılmış ve her seferinde bileşiklerin UV-vis spektrumları tekrar incelendiğinde aynı özelliği gösterdiği ve hiçbir girişimin olmadığı tespit edilmiştir. 365 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma silme, 780 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma yazma ve 609 nm dalga boyundaki ışın ile uyarma okunma komutu olarak kullanılmaktadır [113].

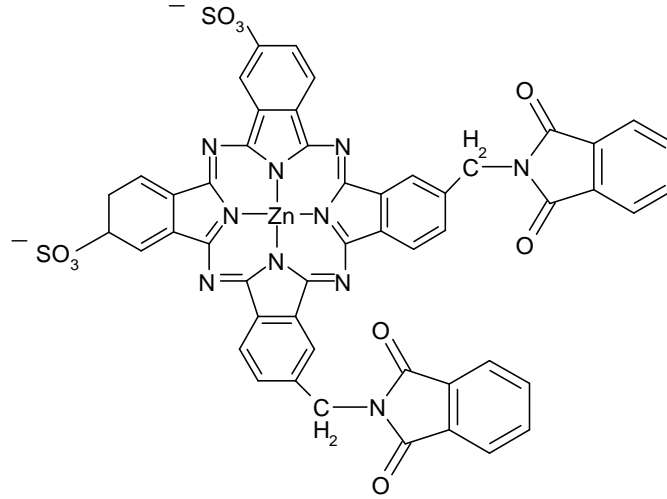
Bir maddedeki renk değişiminin görsel sinyaller vermesi bir gözlemci için oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Özellikle görüntü teknolojisinde renk değişimlerinin incelenebilmesi oldukça önemlidir. Lutesyum bis(ftalosiyanın) ince filminin elektrokromik özellik göstermesinin keşfinden beri, metal ftalosiyanınlar elektrokromik özellikleri incelenmeye başlamıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin uygulanan potansiyellere

bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesi, bu bileşiğin birçok protatip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Yapılan denemeler sonunda lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin elektrokromik özelliğinin dönüşümlü olduğu, hızlı cevap zamanı ve 5×10^6 döngüden sonra çok az bir bozulma gösterdiği belirlenmiştir. Elektrokromik etki gösteren ftalosiyanın ticari olarak bulunduğu uygulama alanları araba aynaları, ışık yansımını engelleme, pil ömrü göstergeleri, elektrokromik güneş gözlükleri, kamuflaj malzeme üretimi olarak sıralanabilir [114].

Ftalosiyanın bileşiklerinin mikroelektronik cihazlarda kullanılabilmesi için genellikle bu bileşiklerin ince filmlerinin üretilmesi gerekmektedir. Birçok film üretme tekniğinin arasında, teknolojik uygulamalarda oldukça sık kullanılan bir teknik Langmuir-Blodgett film yapımı tekniğidir. Bu teknikte, ampifilik ftalosiyanın uçucu bir solventin içerisinde çözülerek su yüzeyine serpilir ve uçucu çözücünün evapore olması beklenir. Daha sonra oluşan ince film tabakası yüzen bariyerler ile tek tabaka oluşturacak şekilde sıkıştırılır. Oluşan tek tabakalı katman bir substrat yüzeyine, daldırma, kaldırma veya döndürme teknikleri kullanılarak tutturulur. Çok tabakalı katmanlar bu işlemlerin tekrarlanması ile elde edilmektedir [115].

Ftalosiyanın tıp alanında oldukça önemli uygulamalarda da yeri vardır. Özellikle kanserli hücrelerin tedavisinde de kullanılan fotodinamik tedavide (PDT) kullanımı gittikçe artmaktadır. Fotodinamik tedavi iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda ışığa karşı hassasiyet gösteren ftalosiyanın gibi maddeler kanserli hücre içerisine veya etrafına yerleştirilmeye çalışılmaktadır. Daha sonra bu alan görünür bölge ışığına maruz bırakılarak buradaki zararlı hücre ölümünün gerçekleşmesi sağlanmaktadır. PDT’de kullanılan ilk jenerasyon moleküller olan hemotoporfirinlerin dezavantajı, bu moleküller maksimum absorpsiyonlarını 400 nm civarında yapmaktadır. Bu da enjeksiyon sonrası hastanın güneş ışığından 10 haftaya yakın kendisini korumasını gerektirmektedir. Bu nedenle yeni tür ışığa duyarlı moleküller araştırılmaya başlanır. Bu noktada ftalosiyanın PDT’de ikinci jenerasyon molekülleri olarak kullanılır. Ftalosiyanın, porfirin sistemine oldukça benzediklerinden porfirinden ftalosiyanın molekülüne geçilirken meydana gelen yapısal değişim molekülün absorpsiyon bandınının 400 nm’den 650-700 nm arasına kaymasına neden olmuştur. Ftalosiyanın gözlenen 300-400 nm’deki absorpsiyon bandınının daha düşük olması PDT çalışmaları için ayrıca bir avantaj olmuştur. Bu sayede hastaların derilerinin ışığa karşı gösterdikleri hassasiyet azalmıştır [116].

Klinik gelişmelere paralel olarak PDT için geliştirilmiş ikinci nesil ftalosiyanın biyolojik özellikleri geniş bir biçimde araştırılmaktadır. İlaç geliştirme çalışmalarına yönelik olarak, son zamanlarda Peng ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve patent alınan 2,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun (Şekil 53) S₁₈₀ kanser türüne karşı farelerde yapılan ilaç testi denemelerinden %90 oranında hastalıklı bölgeyi iyileştirdiği görülmüştür. Bu çalışmalardan hidrofobik ve hidrofilik grupları yapısında bulunduran ftalosiyanın türevlerinin PDT’de daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [117].



Şekil 53. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun yapısı

Ftalosiyanın halkasının merkezinde bulunan metal iyonu, bileşiğin fotofiziksel özelliklerini oldukça etkilemektedir. Çinko metalinin ışığa duyarlı madde geliştirilmesinde en uygun metallerden biri olduğu gözlenmiştir. Çinko metali kullanmanın diğer avantajları, singlet oksijen üretebilmekte, sadece +2 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Bundan dolayı yapı kesin olarak bilinebilmektedir [112].

Günümüzün modern endüstrisi günlük yaşantımız için oldukça iyi imkanlar sunmakla birlikte beraberinde problemleri de getirmektedir. Özellikle çevresel kalite bakımından hava kirliliğinin kontrol altında tutulabilmesi ve sürekli olarak değişimlerin hassas bir şekilde izlenebilmesi alınacak tedbirler bakımından oldukça önemlidir. Özellikle son yıllarda atmosferde zehirli gazların oranı gittikçe artmaktadır. Büyük şehirlerde kış aylarında yaşanan hava kirliliklerinin sebeplerinden olan bu zehirli gazların düzeylerinin

tespiti ve sürekli izlenebilmesi için bu gazların tespitine yönelik hassas sensörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Metal ftalosiyanimler bu açıdan oldukça önem taşımaktadır. Bu sınıf bileşikler birçok zehirli gaza karşı oldukça hassas ve seçimli olabilmektedirler. Ayrıca bu bileşiklerin diğer bir avantajı, metal atomunun veya substitüenlerin değiştirilmesi ile istenilen özelliklere sahip moleküllerin sentezine olanak sağlamaktadırlar. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, nikel ftalosiyanimlerden üretilen ince filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ozon'a karşı iyi bir sensör olarak davranabildiğini ortaya koymuştur [118].

Ftalosiyanim bileşiklerinin film şekline getirildikten sonra sensör geliştirmede kullanılmasına ilişkin diğer önemli gelişmeler de tıp alanındadır. Metal ftalosiyanimlerin bazı gaz moleküllerine karşı gösterdikleri hassasiyet ve seçimlilik, bazı hastalık türlerinin teşhisinde önemli olmaktadır. Özellikle insan nefesinde var olan uçucu gazların konsantrasyonlarının ppb seviyesindedir. Bu gazlar biyo-işaretçiler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu gazların konsantrasyonlarının hassas bir şekilde tayini ile bazı hastalıkların teşhisi konulabilmektedir. Normal sağlıklı bir insanın nefesinde aseton 5 ppm ve azot monoksit 5-8 ppb arasında iken, şeker hastası bir kişide aseton seviyesi 300 ppm ve astım hastası bir kişide azot monoksit seviyesi 50-80 ppb arasında olmaktadır [119].

Organik ışık veren malzemelerin (OLED) düz ekran ya da plazma teknolojisinde kullanımı oldukça önemli olan bir diğer gelişmedir. Organik ışık veren malzeler çoklu tabaka olarak yapılandırılırlar. Bu malzeme içerisinde ftalosiyanim molekülü yük taşıyıcı olarak görev yapmaktadır. Ftalosiyanim bileşiklerinin bu tür malzeme içerisinde kullanılması ile giriş voltajının düşmesi sağlanmış, sistemde ilerleyen akım kararlılığı sağlanmış ve en önemlisi cihazların kullanım ömrünün artışı sağlanmıştır [120].

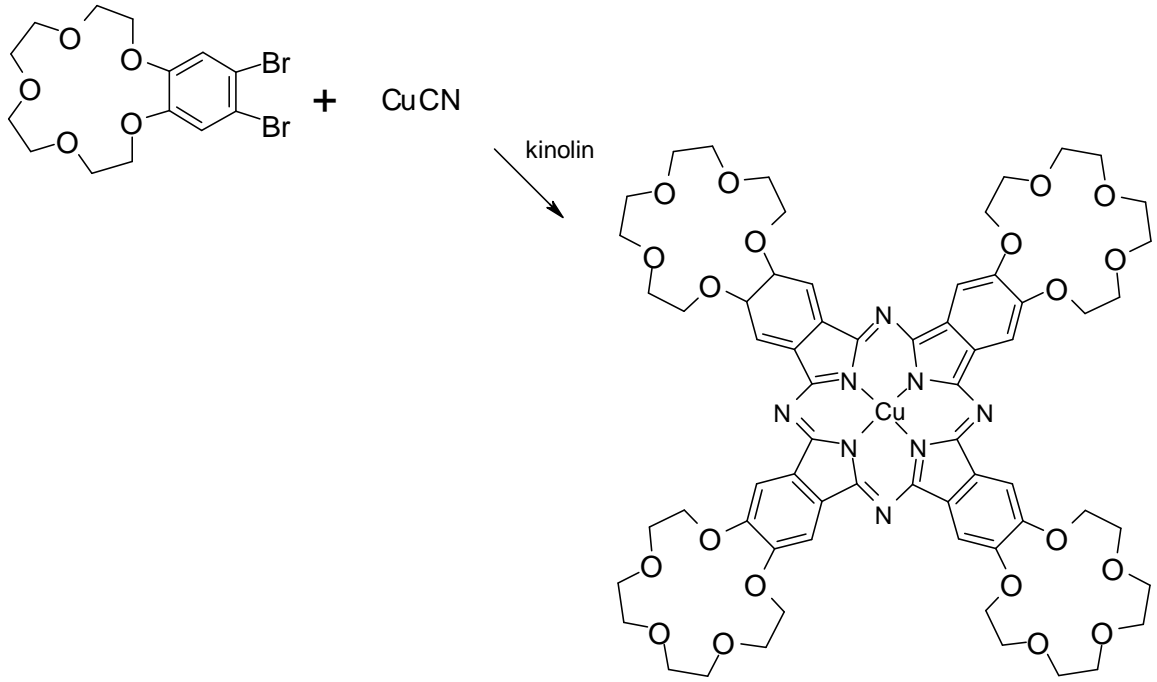
Ftalosiyanimlerin kullanım alanı bulunduğu diğer uygulamalar:

- Sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılırlar.
- Demir, bakır, nikel, kobalt ve palladyum ftalosiyanimler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanimler, yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidirler.
- Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel ve platin ftalosiyanimler hidrojenleme katalizörü olarak kullanılırken, bakır ftalosiyanim ile diklorotitanyum ftalosiyanim polimerizasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır.

- Metal ftalosiyanimler, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar [121].

1.16. Ftalosiyanimlerle İlgili Son Gelişmeler

Makrosiklik taç eterlerin ftalosiyanimlerle birleştirilerek ilk örneklerinin verilmesi Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yapılmıştır [122]. Çözünebilir taç eter substitue bakır(II) ftalosiyanim bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-crown-5 ile CuCN'ün kinolin içerisinde 8 saat kaynatılması ile elde edildi.



Şekil 54. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter substitue ftalosiyanim

O zamandan beri bu bileşik sınıfı üzerine artan bir ilgi olmuş ve günümüze kadar birçok özellikleri araştırılmış ve sentezleri olanca hızıyla sürmüştür.

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

Mikrodalga, yaygın olarak ısıtma ile reaksiyon ortamına enerji verilmesidir ve mikrodalgalar bu enerji girişine alternatiflerdir. Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölge kırmızı ötesi ve radyo dalgaları arasında kalan bölgededir. Bu aralık 1cm ve 1m dalga boyu aralıklarındadır. Evsel ya da endüstriyel mikrodalga sistemleri ya 12.2cm (2.45GHz) ya da 33.3cm (900MHz) dir. Mikrodalga dielektrik ısıtma sıvı ve katı fazlar için uygun olmakla birlikte gaz fazlar için uygun değildir. Bunun yerine gaz fazında mikrodalga spektroskopik etkileri uygundur [123]. Mikrodalga ile ısıtma olayı polar moleküllerin elektrik alanındaki davranışlarından türetilmektedir. Genel olarak, dipoller hiçbir noktaya yönelemez fakat bir elektrik alan uygulandığında dipoller kendilerini alanla birlikte düzene sokmak isterler. Bir elektrik alan titreşiminde dipoller alanla birlikte yönlerini sürekli olarak değiştirirler. Yönün sürekli değişmesi moleküller arasında çarpışmaya ve karışmaya neden olur ve bunun sonucunda homojen iç ısıtma gerçekleşir [123].

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

Bu durum enerji kaynağının türünün farklılığıyla açıklanabilir. Normal ısıtmadaki enerji transferi camdaki kusurlardan etkilenebilir çünkü baloncuk oluşabilir. Normal ısıtmada kap çeperleri ısıtıcılar yardımıyla doğrudan ısıtılır ve kaynama er ya da geç gerçekleşir (kap çeperlerinden başlayarak). Mikrodalga ısıtmada kap çeperleri hava akımıyla soğutulur. Mikrodalga ile ısıtmada direkt olarak çözücünün bütünü ısıtılır, burada çekirdeklenme noktaları yoktur ve enerji transferi kap çeperlerine yayılmamaktadır. Bu sayede çözücü baloncuk oluşana yani kaynayanaya kadar daha yüksek sıcaklığa ulaşır. Şuna dikkat edilmelidir ki süper ısıtma olayı karıştırıcılar ya da kaynama taşı veya düşük mikrodalga gücü varlığında kaybolmaktadır. Birçok araştırmacı süper ısıtma etkisinin birçok mikrodalga destekli organik reaksiyonların hızının artışının nedeni olduğuna inanmaktadır [123].

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

Reaksiyon hızının arttırılması madde ışın etkileşmesinden kaynaklanabilir, ısı transferinin direkt olarak gerçekleşmesidir. Diğer yandan bu hız artışı reaktiflerin moleküler düzeydeki spesifik aktiflenme etkisinden de kaynaklanabilir (termal olmayan etki ya da spesifik mikrodalga etkisi). Çoğu durumda reaksiyon hızındaki artış termal

etkiye bağlanmaktadır. Eğer klasik yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonla mikrodalga ile gerçekleşen reaksiyonun sonucu farklıysa ya da reaksiyon zamanı daha kısaysa, fakat son sıcaklık klasik yöntemle aynıysa spesifik mikrodalga etkisi mevcuttur.

Arhenius kinetik kanununa göre;

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

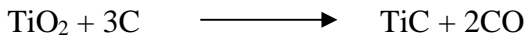
Reaksiyon hızına etki eden üç faktör vardır: sıcaklık T (termal etki), üstel faktör A ve serbest aktivasyon enerjisi $\Delta G'$ (termal olmayan etki).

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

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

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

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



c- ΔG aktivasyon enerjisindeki azalma aynı zamanda reaksiyon zamanında da azalmaya neden olabilir. Eğer sadece serbest aktivasyon enerjisi bileşenlerini (entalpi ve entropi) dikkate alırsak, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, mikrodalga destekli bir reaksiyonda moleküllerin düzenlenmesiyle (dipolar polarizasyon) entropik faktörde meydana gelecek artış serbest aktivasyon enerjisinde düşmeye neden olmaktadır. Bu teoriyle ilgili deneysel veriler Lewis [124] tarafından poliamik asidin mikrodalga destekli imidizasyon reaksiyonunda gösterilmiştir. Termal olmayan etki çözücüsüz reaksiyonlarda da olabilir ve transisyon halinin doğasına bağlıdır. Loupy son yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli bir reaksiyonda $\Delta G'$ yi spesifik mikrodalga etkisi hakkında görüşlerini açıklamıştır [125].

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

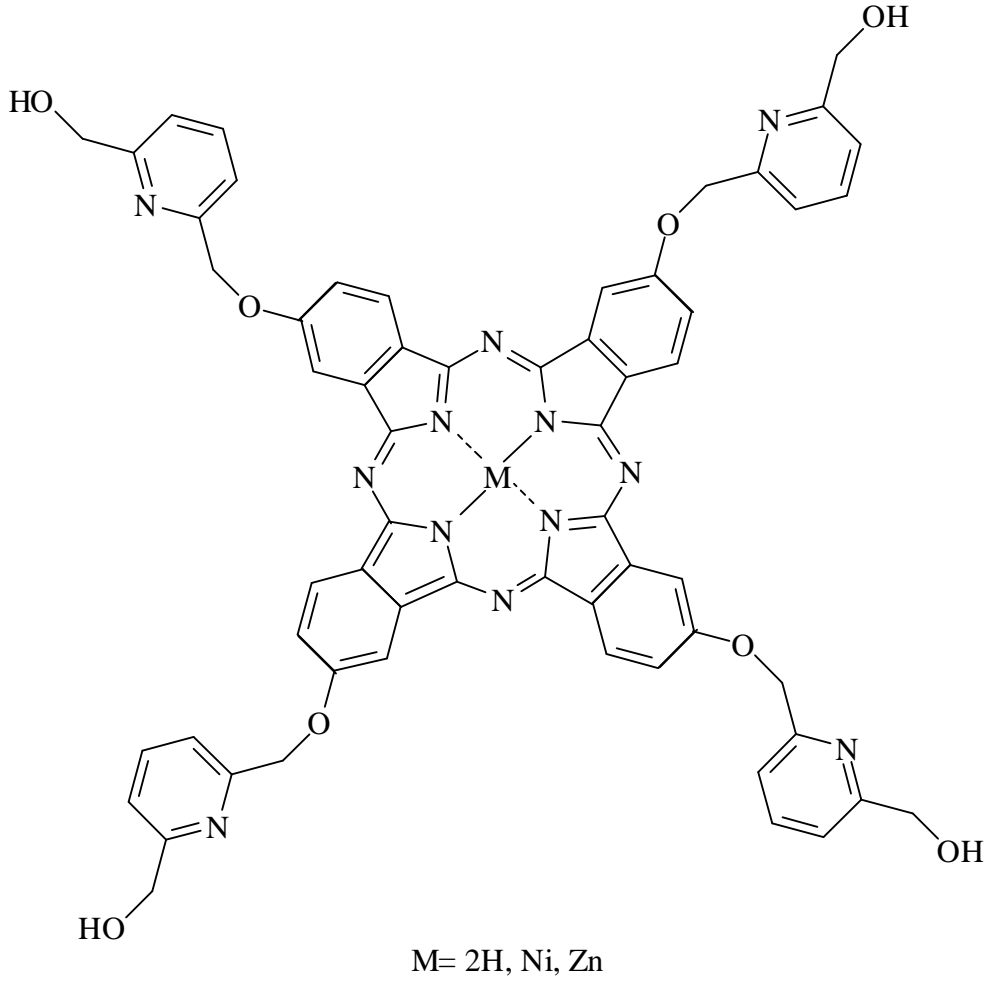
Mikrodalga destekli reaksiyonlarda farklı metotlar uygulanabilir. Mikrodalgayı direk absorblayan polar çözücülerin reaksiyonları daha hızlıdır. Enerji çözücüden reaksiyon karışımına transfer edilir. Polar çözücüler düşük molekül ağırlıkları ve yüksek dielektrik sabitiyle kısa zamanda yüksek sıcaklıklara ulaşırlar. Apolar çözücüler mikrodalgaları absorblayamazlar, fakat mikrodalga ile etkileşebilen materyaller içinde doğrudan ısıtılabilirler. Mikrodalga kimyasında kullanılan tipik çözücüler su, metanol, DMF ve asetonur. Reaksiyonlar geri soğutucu altında kaynatmayla veya basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleştirilebilir [126]. Birçok makalede katı-hal reaksiyonlarda mikrodalganın kullanıldığı yayınlanmıştır. Çözücüsüz yöntem farklı koşullarla uygulanabilir [127]. Katı mineral taşıyıcı üzerindeki reaksiyonlarda reaktantlar alimuna veya silika gibi katı taşıyıcı içerisine bırakılır. Sonunda ürünü süzülerek ve elüe edilerek taşıyıcıdan uzaklaştırılır. Katı taşıyıcı genellikle mikrodalgayı absorblayabilir. Isıtma hızı ve sıcaklık homojenliği sayesinde katı taşıyıcı mikrodalgayı absorblar. Sonuç, son ürünün düşük sıcaklıkta hızlı reaksiyonudur [128].

Çözücüsüz reaksiyonda (taşıyıcı veya kataliz) reaksiyon temiz reaktantlar arasında olur. Bu durumda, mikrodalga reaksiyonu ile etkileşebilmek için bir reaktif polar olmak zorundadır. Literatürde bulunan mikrodalga aktivasyon üzerinden çözücüsüz reaksiyonların birçok örneği vardır [129]. Reaksiyon güvenle uygulanabilir. Klasik kimyasal yöntemlerle atık ürünler indirgenir.

Mikrodalga ışınların yararları Şunlardır;

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

Mikrodalga ışınlar kullanılarak sentezlenen yeni bir ftalosiyanın türevi Zekeriya Bıyıklıoğlu ve arkadaşlarınca sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın türevinin formülü Şekil 55'de gösterilmiştir [130].



Şekil 55. Mikrodalga ışınlar kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın türevi

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

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

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

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Katehol, 2-kloroetanol, hidroklorik asit (%37), sodyum hidroksit, dietil eter, magnezyum sülfat, dimetil formamit, fosfor pentaoksit (P₂O₅), amonyak (%25'lik) tiyonil klorür, metanol, 2-merkaptioetanol, piridin, p-toluensülfonil klorür, sodyum sülfat, mavi bant süzgeç kağıdı, siyah bant süzgeç kağıdı, kloroform, benzen, petrol eteri, glasiyal asetik asit, bor triflorür dietileter kompleksi, brom, aseton, sodyum iyodür, potasyum karbonat, asetonitril, n-pentanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 2-(dimetilamino)-etanol, nikel(II) klorür, çinko asetat, bakır(II) klorür, kobalt (II) klorür, bakır(I) siyanür, floren, Nitrik asit, potasyum asetat, preparatif TLC. Kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırılmıştır [131].

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi) Benzen Sentezi

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 ml etil alkol konuldu ve Schlenk sisteminde oksijeni giderilerek azot gazı ile doyuruldu. Azot atmosferi altında, balona katehol (55 g, 0.5 mol) ilave edildi. Yağ banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye ayarlandı ve balon içerisindeki

katehol'ün geri soğutucu altında karıştırılarak çözülmesi sağlandı. Bu çözeltiye (50.5 g, 1.26 mol) sodyum hidroksit ilave edildi. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 ml saf su ilave edildi ve çözünme tamamlanmaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra çözünmüş oksijeni giderilerek tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltisine 80 ml 2-kloroetanol (96 g, 1.2 mol) bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlandı. Bu çözelti 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan tuzlar mavi banttardan süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsi kalıntı 1.5 litre kloroformda çözüldükten sonra, 100 ml %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Kloroformun uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edildi. Ele geçen ürün P₂O₅ yanında vakumda kurutuldu. Ürün benzen/petrol eteri karışımı ile tekrar kristallendirildi E.n.: 78-80 °C. Verim: 64 g (%75) [132].

2.3.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi

Bir litrelik üç boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen (60 g, 0.30 mol), 54 ml piridin ve 270 ml benzen konuldu. Yağ banyosunda 86 °C'ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözüldü. Bu esnada kaynama başladı. Geri soğutucu altında kaynamakta olan reaksiyon çözeltisine SOCl₂ (90.12 g, 0.757 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, ilave işleminden sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3.6 ml %37'lik HCl'in 9 ml saf sudaki çözeltisi 15 dakikada damla damla ilave edildi. Bu işlem sonunda oluşan çökelek kayboldu ve altta koyu kırmızı, üstte açık sarı olmak üzere iki faz meydana geldi. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alınarak düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yarı katı madde metanolde yeniden kristallendirildi. Ele geçen ürün P₂O₅ yanında vakumda kurutuldu. E.n.: 63-64 °C. Verim: 52 g (%73) [133].

2.3.3. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi

İki litrelik bir balona 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen(41.5 g, 0.176 mol) ve 415 ml buzlu asetik asit konulup karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti 0-5 °C'ye soğutulurak 20.8 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kompleksi ilave edildikten sonra bu sıcaklıkta Br_2 'un (56.48 g, 0.353 mol) 200 ml buzlu asetik asitteki çözeltisi 4 saatte ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Bu süre içerisinde HBr gazı açığa çıktı. 36 saat sonunda reaksiyon içeriği 2000 g kırılmış buza döküldü ve 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar bol su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde, vakumda P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n.: 98-100 °C. Verim: 67 g (%96) [134].

2.3.4. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi

Tek boyunlu bir litrelik bir balona 1,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (35 g, 0.089 mol) ve 785 ml kuru aseton konularak argon gazı altında çözüldü. Bu çözelti üzerine kuru NaI (53.43 g, 0.356 mol) ilave edilerek 48 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Kısa süre sonra çözelti bulanmaya başladı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tuz mavi banttandır süzüldü ve kuru asetonla yıkandı. Ana çözelti ve yıkama çözeltileri birleştirilerek düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı yeniden 500 ml kloroformda çözüldü ve organik faz saf su (2x200 ml) ile yıkandı. Kloroform fazı bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzüldükten sonra, kloroform düşük basınç altında 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gece bekletildiğinde yıldız şeklinde kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzülüp oda sıcaklığında vakumda P_2O_5 yanında kurutuldu. E.n.: 93-94 °C. Verim: 37.5 g (%73) [134].

2.3.5. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 4,5-dikloroftalik asit (50 g, 0.212 mol) ve asetik anhidrit (116.6 ml) konuldu ve balonun ağzına geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üstüne kuru CaCl_2 tüpü takıldı. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında

kariştirilerek 20 saat dikkatlice kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzöldükten sonra petrol eteri ile bolca yıkandı. Ele geçen yeşilimsi katı vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n. 184-186 °C. Verim: 43 g (%93) [135].

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

Tek boyunlu 250 mL'lik bir balona, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (43 g, 0.198 mol) ve HCONH₂ (59.82 ml) ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karişımı oda sıcaklığına soğutularak süzöldü. Elde dilen katı su ile yıkayıp vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n.: 217 °C. Verim: 42.5 g (%99) [135].

2.3.7. 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksiamid Sentezi

İki litrelik bir erlene, 5,6-Dikloro-1H--izoindol-1,3-(2H)-dion (42.5 g, 0.195 mol) ve %25'lik 582 ml NH₄OH ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında kariştırdıktan sonra bu sürenin sonunda %32'lik 196 ml NH₄OH ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında kariştırıldı. Oluşan ürün süzöldü. Ele geçen katı, yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60 °C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n.: 245-247 °C. Verim: 38.08 g (83%) [135].

2.3.8. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi

Çift cidarlı bir kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutularak yeni destillenmiş SOCl₂ (134.2 ml) ve 190.4 ml kuru DMF ilave edilerek argon gazı atmosferinde 2 saat kariştırıldı. Bu sürenin sonunda üzerine 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (38.08 g, 0.163 mol) küçük kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon karişımı 0-5 °C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında argon gazı atmosferinde 24 saat kariştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 1500 ml'lik bir erlene aktarılıp üzerine 700 g çok ince kırılmış buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar kariştırıldı. Süzölüp bol su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. E.n.: 180 °C. Verim: 30 g (%93) [135].

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

Üç boyunlu bir litrelik bir balona, 2-merkaptotanol (11.74 g, 150.53 mmol), 89 ml kuru DMF ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (13.18g, 66.9 mmol) ilave edilerek argon gazı atmosferinde 50 °C'de 15 dakika karıştırıldı. Hızlı bir şekilde karıştırılan bu çözeltiye iyice ezilip toz haline getirilmiş kuru Na₂CO₃ (24.82 g, 234.15 mmol) küçük kısımlar halinde 2 saati aşan bir sürede ilave edildi. Reaksiyon karışımının oksijeni giderildikten sonra, argon gazı atmosferinde 50 °C'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan kırmızı-kahverengi karışım oda sıcaklığına soğutulup süzülde. Çökelek 50 ml diklorometanla yıkandı. Süzüntü vakum pompasıyla düşük basınçta buharlaştırıldı. Elde edilen yağmsı maddeye 15 ml diklorometan ilave edilip bir gece buzdolabında bekletildi. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metanolden kristallendirilip vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n.: 165-166 °C. Verim: 13 g (%61) [136].

2.3.10. 1,2-Bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi

Çift cidarlı bir kriyostat hücreğine 1,2-bis-(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.2 g, 47.14 mmol)konularak argon atmosferinde 57 ml kuru DMF'de çözüldü. Bu çözelti 0 °C'ye soğutulurak tiyonil klorür (16.82 g, 141.42 mmol) bir damlatma hunisinden damla damla yarım saatte ilave edildi. Tiyonil klorür ilavesi tamamlanınca oda sıcaklığında iki saat daha karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği 110 g buz üzerine döküldü ve 110 ml saf suyla seyreltilde. Oluşan çökelek süzüldektan sonra sırasıyla, doymun sodyum bikarbonat çözeltisiyle, suyla ve etanolle yıkandı. Metanolde yeniden kristallendirildi. E.n.: 118-120 °C. Verim: 13.10 g (%88) [136].

2.3.11. 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi

Bir litrelik tek boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (13.10 g, 41.32 mmol), kuru NaI (24.8 g, 165.3 mmol) ve 360 ml kuru aseton konularak argon atmosferinde sistem iki kez degaz edildi. Daha sonra 72 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon TLC kloroform/petrol eteri/metanol (7:2:1) çözücü sistemi ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan tuzlar mavi

banttan süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geriye kalan kalıntı 200 ml kuru diklorometanda çözülerek yeniden mavi banttan süzüldü. Diklorometan vakumda uzaklaştırıldı ve oluşan ham ürüne 25 ml metanol ilave edilerek bir gece buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzüldü ve P₂O₅ yanında vakumda kurutuldu. E.n.: 152-153 °C Verim: 16 g (%77) [137].

2.3.12. 2- Nitrofloren Sentezi

Üç boyunlu bir balonda floren (60g, 0.6 mol), 500 ml sıcak buzlu asetik asit içinde çözüldü. Sıcaklık 50 °C'ye ayarlanarak 80 ml konsantre nitrik asit (1.42 g, 1.3 mol) damlatma hunisinden faydalanarak damla damla 15 dakikada ilave edildi. İlave sırasında çözelti rengi hafifçe sarıya dönüştüğü ve katı parçacıkların oluştuğu görüldü. Sıcaklık 60-65 °C'ye çıkarıldığında katı kısımların çözüldüğü ve rengin derinleştiği gözlemlendi. Sıcaklık 80 °C'ye kadar arttırıldı ve 80 °C'de 5 dakika kaldıktan sonra karışım 2 saatte oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldükten sonra 25 ml'lik kısımlar halinde 0.5 g potasyum asetat içeren soğuk buzlu asetik asit ile yıkandı. Daha sonra birkaç kez su ile yıkandı ve vakumlu etüvde P₂O₅ yanında kurutuldu. E.n.: 155-156 °C. Verim: 60 g (%79) [138].

2.3.13. 2-Aminfloren Sentezi

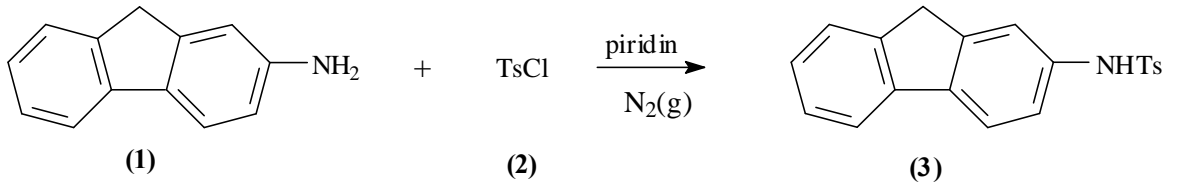
İki litrelik bir balona kurutulmuş ve toz haline getirilmiş 2-nitrofloren (30 g, 0.14 mol) ve 1 litre %78'lik alkol konuldu. Kalsiyum klorürün (10 g) 15 ml sudaki çözeltisi üzerine toz çinko (300g) ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Bu süre sonunda çözelti sıcak iken süzülerek çinko ve çinko oksit ayrıldı. Süzüntü %78'lik sıcak alkol ile ekstrakte edildi ve ekstraktlar birleştirilerek 2 litre suya döküldükten hemen sonra topak topak katı elde edildi. Karışım süzüldükten sonra 400 ml %50'lik sıcak etil alkol ile kristallendirildi. E.n.: 127.5 °C. Verim: 21 g (%82) [138].

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid Bileşiminin Sentezi (3)

Bir kriyostat hücreğine, 2-aminofloren (15 g, 82.76 mmol) ve 660 ml piridin ilave edildi. P-toluensülfoniklorür (15.76 g, 82.76 mmol) 232 ml piridinde çözülerek damlatma hunisine konularak ve $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de azot atmosferindeki çözelti üzerine yarım saatte damlatıldı. Damlatma sona erdikten sonra 3 saat daha $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı, 3300 g buza dökülerek 3-4 saat karıştırıldığında çökelek oluştu. Karışım süzüldü ve pembe renkli katı madde vakumlu etüvde kurutuldu. E.n.: $153-154\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verim: 21.18 g (%76).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$
Hesaplanan(%)	: C: 71.64; H: 5.07; N: 4.17
Bulunan (%)	: C: 71.68; H: 5.12; N: 4.21
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3220 (N-H), 3043 (Ar-H), 2921 (Alif. C-H), 1594 (Tosil), 1455, 1455, 1399, 1156, 1090, 971, 771, 697, 541.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.65 (d, 2H, ArH), 7.63 (d, 1H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.32 (t, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, NH), 7.22 (d, 2H, ArH), 7.01 (s, 1H, ArH), 6.56 (d, 1H, ArH), 3.83 (s, 2H, CH_2), 2.36 (t, 3H, CH_3).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 144.58, 143.87, 143.14, 140.85, 135.95, 134.98, 129.64, 127.30, 126.90, 125.06, 121.16, 120.98, 119.76, 119.37, 36.91, 21.58.
MS (m/z)	: 358 $[\text{M}+\text{Na}]^+$



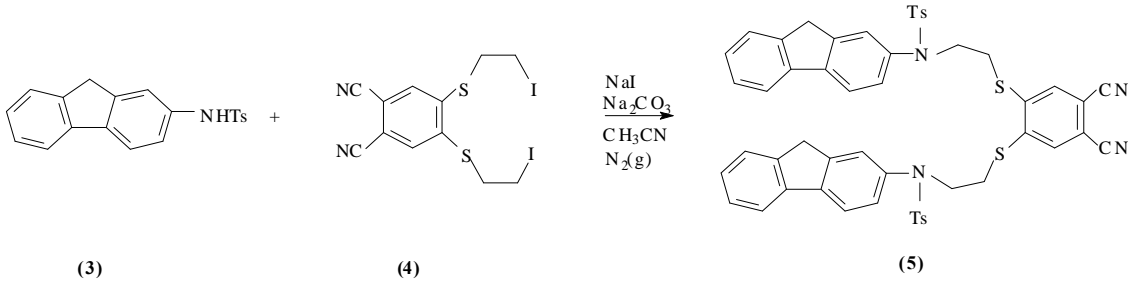
Şekil 56. (3) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(tiyooetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (5) Bileşiminin Sentezi

Tek boyunlu bir balona (3) bileşiği (8 g, 23.88 mmol), kuru K_2CO_3 (4.94 g, 35.82 mmol), kuru NaI (5.73 g, 35.82 mmol) ve 572 ml kuru asetonitril konuldu ve üzerine 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (5.97 g, 11.94 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderilerek reaksiyon sıcaklığı $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarıldı ve 7 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/metanol (9.5:0.5)

çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan sarı-turuncu renkli reaksiyon karışımı mavi banttıan süzölerek oluşıan tuzlar uzaklaştııldı. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştııldı. Ele geçen yağımı bakiye 200 ml kloroformda çözüölüp 20 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında tamamen uzaklaştııldı. Elde edilen katı madde etil alkol ile kristallendirilerek sarı renkli kristaller elde edildi. E.n.: 105-106 °C. Verim: 5.36 g (%49).

Elementel Analiz	: C ₅₂ H ₄₂ N ₄ O ₄ S ₄
Hesaplanan(%)	: C: 68.27; H: 4.59; N: 6.12
Bulunan (%)	: C: 68.34; H: 4.63; N: 6.06
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3065(Ar-H), 2919-2851 (Ailf. C-H), 2230 (C≡N), 1588-1566 (Tosil), 1456, 1345, 1160, 1090, 927, 737, 681, 546.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.56 (s, 2H, ArH), 7.49 (d, 4H, ArH), 7.46 (d, 2H, ArH), 7.36 (d, 4H, ArH), 7.25 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 4H, ArH), 6.40 (s, 2H, ArH), 5.87 (d, 2H, ArH), 3.83 (s, 4H, CH ₂), 3.36 (t, 4H, CH ₂), 3.23 (t, 4H, CH ₂), 2.36 (t, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 132.61, 131.32, 130.96, 130.26, 129.84, 129.67, 128.78, 128.29, 127.96, 127.50, 126.97, 126.49, 126.24, 125.99, 125.28, 124.79, 124.16, 120.52, 37.13, 32.18, 29.95, 22.95.
MS (m/z)	: 913 [M-H] ⁺



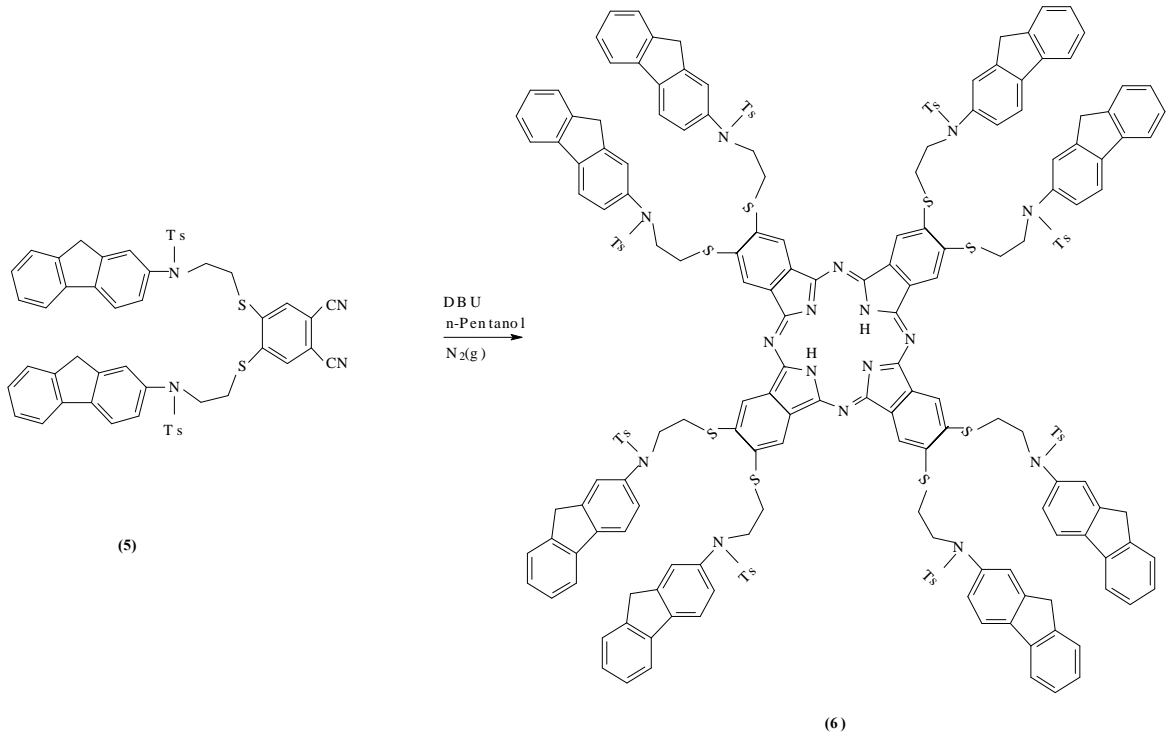
Şekil 57. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Metalsiz Ftalosiyenin (H₂Pc) (6) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (5) bileşiği (0.8 g, 0.875 mmol), 4 ml n-pentanol ve 3-5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) koyulup reaksiyon içeriğinin çözünmüş oksijeni azot gazı atmosferinde Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Yeşil renkli reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 50 ml etanol ilave edildi ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzölüdü ve sırasıyla su, etanol, dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün, kloroform/ methanol (9.5:0.5) çözücü

sistemi ile preparatif ince tabaka kromatografi kullanılarak (TLC) saflaştırıldı. Verim: 0.192 g (% 24).

Elementel Analiz	: C ₂₀₈ H ₁₇₀ N ₁₆ O ₁₆ S ₁₆
Hesaplanan(%)	: C: 68.23; H: 4.64; N: 6.12
Bulunan (%)	: C: 68.30; H: 4.53; N: 6.21.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3263 (N-H), 3030 (Ar-H), 2929 (Alif. C-H), 1625,1449, 1345, 1160, 1089, 754.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.75 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H, ArH), 7.69 (d, 8H, ArH), 7.65 (d, 16H, ArH), 7.60 (t, 16H, ArH) 7.55 (d, 16H, ArH), 7.25 (s, 8H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH), 5.07 (s, 16H, CH ₂), 4.10 (t, 16H, CH ₂), 4.06 (t, 16H, CH ₂), 2.04 (t, 24H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 170. 65, 167.99, 135.27, 134.98, 134.14, 133.92, 133.66, 133.58, 133.46, 133.36, 133.15, 132.89, 132.58, 132.21, 132.01, 131.18, 130.69, 129.08, 37.35, 32.18, 29.61, 22.95.
UV-vis (kloroform) λ _{max} (logε)(nm)	: 278 (5.20), 302 (5.23), 668 (5.24), 701 (5.26), 731 (5.19).
MS (m/z)	: 3697 [M+K] ⁺



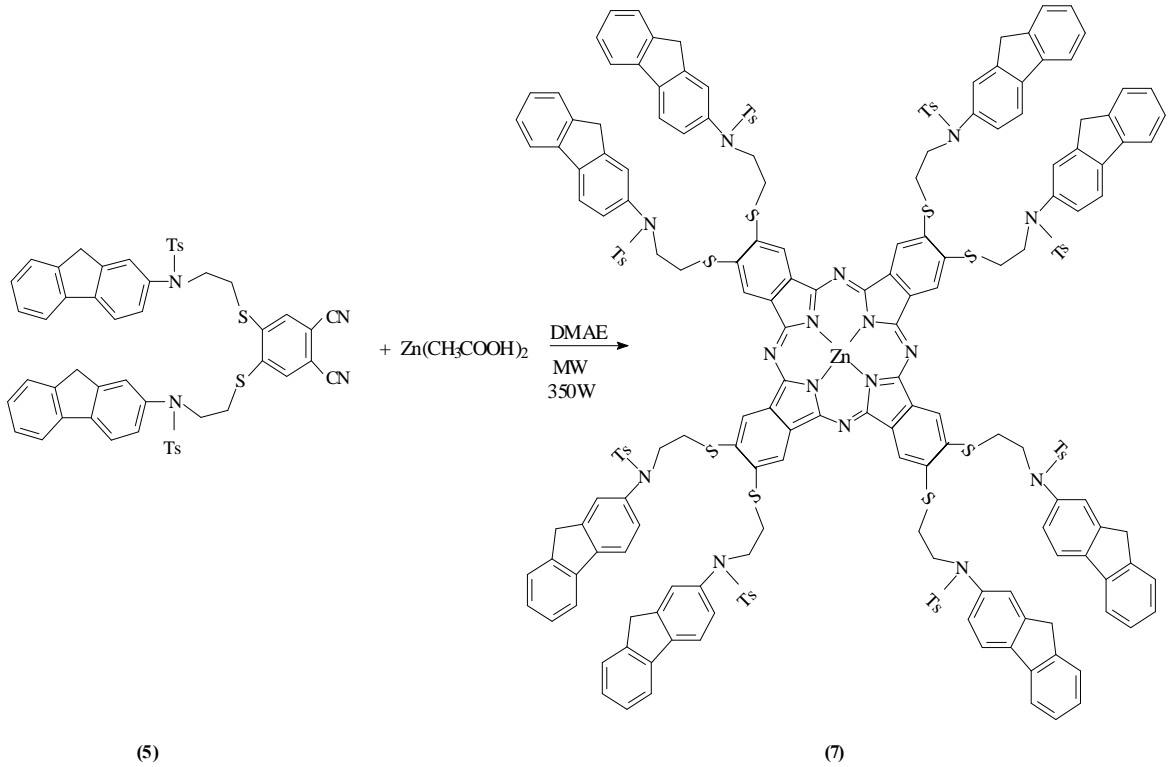
Şekil 58. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Çinko (II) Ftalosiyanın (7) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (5) bileşiği (0.6 g, 0.656 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve Zn(CH₃COOH)₂ (60.02 mg, 0.328 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında

350 W, 175 °C'de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etil alkol ilave edildikten sonra 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülüp, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.213 g (%35).

Elementel Analiz	: C ₂₀₈ H ₁₆₈ N ₁₆ O ₁₆ S ₁₆ Zn
Hesaplanan(%)	: C: 67.07; H: 4.51; N: 6.01
Bulunan (%)	: C: 67.15; H: 4.63; N: 6.13
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3019 (Ar-H), 2923-2852 (Alif. C-H), 1456, 1374, 1265, 1070, 772.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.75 (s, 8H, ArH), 7.73 (d, 16H, ArH), 7.70 (d, 8H, ArH), 7.63 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.51 (s, 8H, ArH), 7.26 (d, 8H, ArH), 5.71 (s, 16H, CH ₂), 4.10 (t, 16H, CH ₂), 4.07 (t, 16H, CH ₂), 2.04 (t, 24H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 131.19, 129.08, 32.18, 29.95, 27.95, 22.95.
UV-vis (kloroform) λ _{max} (logε)(nm)	: 287 (4.90), 362 (4.62), 680 (4.54), 713 (5.11).
MS (m/z)	: 3721 [M] ⁺

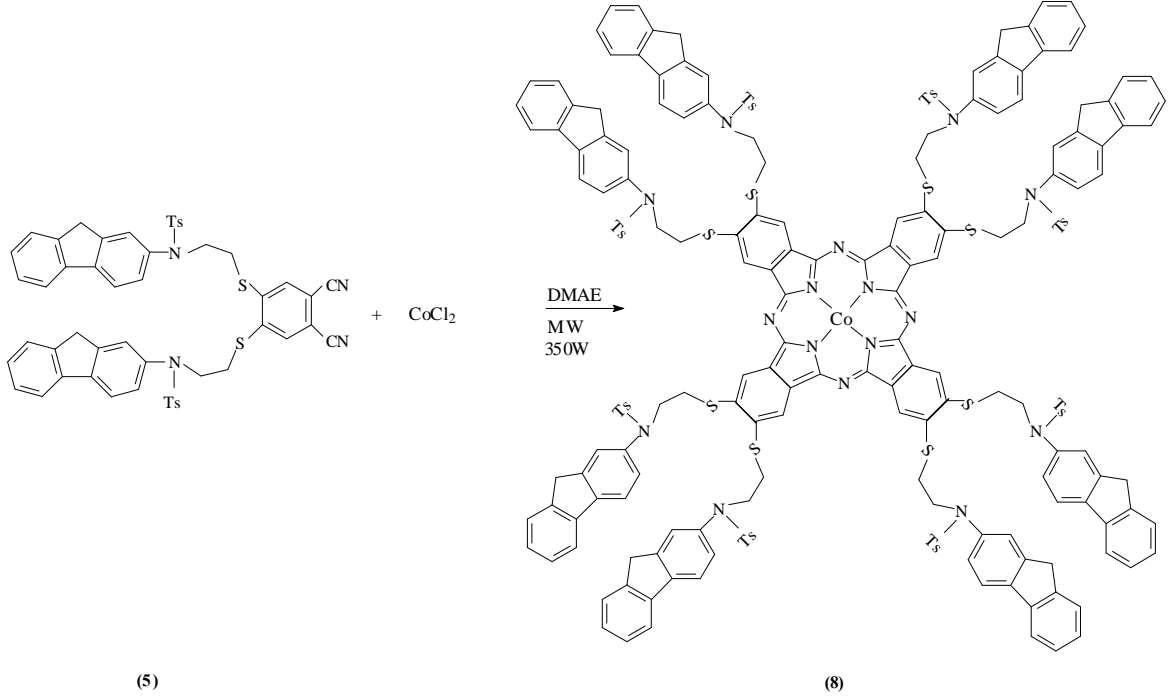


Şekil 59. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. Kobalt (II) Ftalosiyenin (8) Bileşiminin Sentezi

Bir balon içerisine (5) bileşiği (0.6 g, 0.656 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve CoCl_2 (42.64 mg, 0.328 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C'de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildikten sonra 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülüp, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.274 g (%45).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{208}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_{16}\text{Co}$
Hesaplanan(%)	: C: 67.18; H: 4.52; N: 6.02
Bulunan (%)	: C: 67.26; H: 4.39; N: 6.14
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3017 (Ar-H), 2924-2852 (Alif. C-H), 1586 (Tosil) 1456, 1376, 1072, 964,741.
UV-vis (kloroform) λ_{max} (log ϵ)(nm)	: 266 (5.10), 305 (5.03), 680 (5.16), 704 (5.26).
MS (m/z)	: 3716 [M+H] ⁺

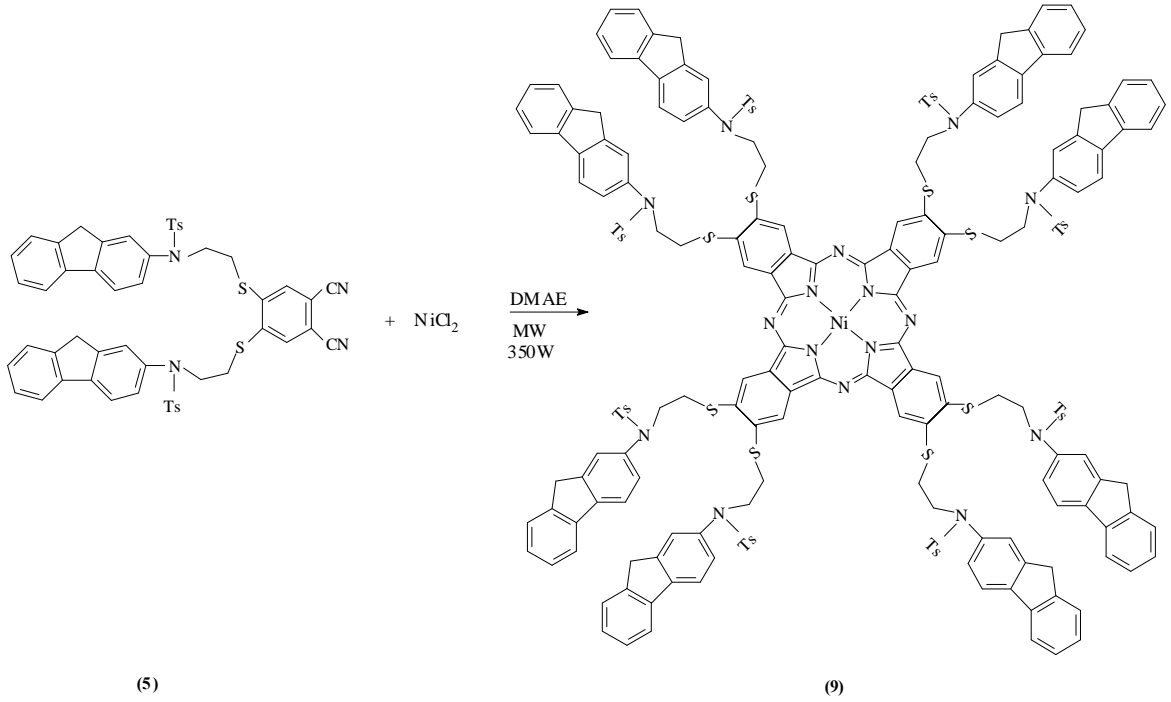


Şekil 60. (8) Bileşiminin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Nikel (II) Ftalosiyenin (9) Bileşiminin Sentezi

Bir balon içerisine (5) bileşiği (0.6 g, 0.656 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve NiCl_2 (42.31 mg, 0.328 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C’de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülüp, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.286 g (%47)

Elementel Analiz	: $\text{C}_{208}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_{16}\text{Ni}$
Hesaplanan(%)	: C: 67.20; H: 4.52; N: 6.03
Bulunan (%)	: C: 67.31; H: 4.58; N: 6.12
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3008 (Ar-H), 2923-2852 (Alif. C-H), 1585 (Tosil), 1459, 1122, 1072, 966.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.74 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H, ArH), 7.68 (d, 8H, ArH), 7.58 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.27 (s, 8H, ArH), 7.26 (d, 8H, ArH), 5.71 (s, 16H, ArH), 4.10 (t, 16H, CH_2), 4.07 (t, 16H, CH_2), 2.04 (t, 24H, CH_3).
UV-vis (kloroform) λ_{max} (log ϵ)(nm)	: 269 (5.05), 302 (5.03), 647 (4.88), 707 (4.99).
MS (m/z)	: 3753 [M+K] ⁺

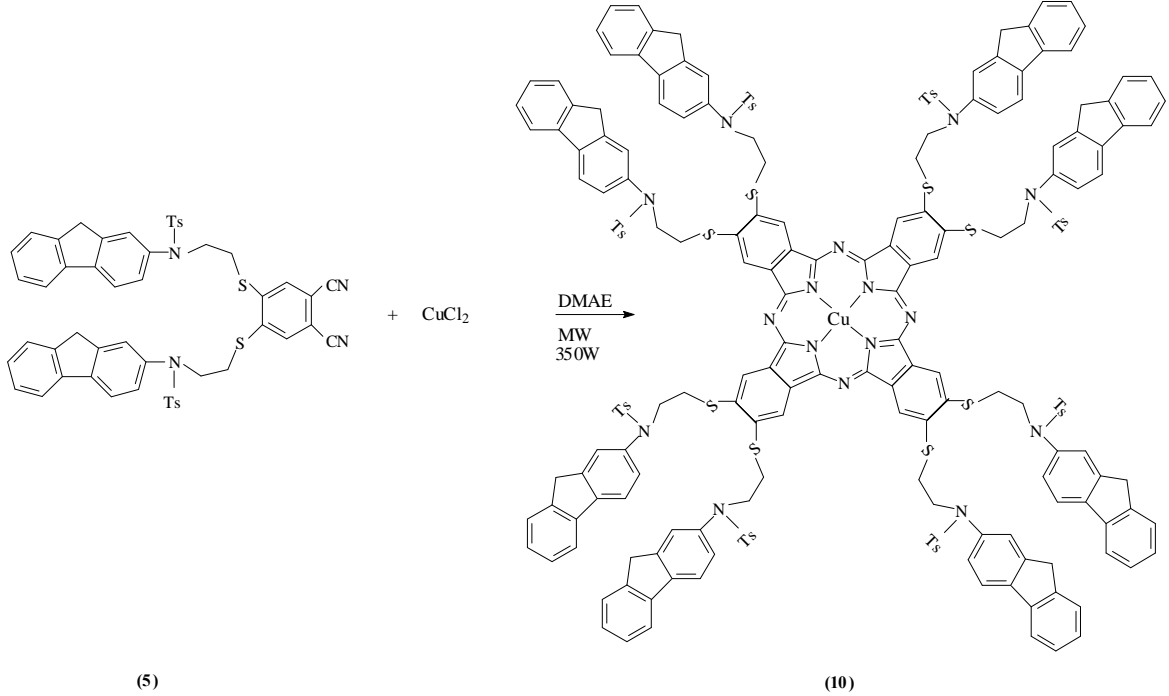


Şekil 61. (9) Bileşiminin elde ediliş reaksiyonu

2.4.7. Bakır (II) Ftalosyanin (10) Bileşiğinin Sentezi

Bir balon içerisine (5) bileşiği (0.6 g, 0.656 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve CuCl_2 (44.14 mg, 0.328 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C’de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülüp, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.311 g (%51).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{208}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_{16}\text{Cu}$
Hesaplanan(%)	: C: 67.10; H: 4.51; N: 6.02
Bulunan (%)	: C: 67.21; H: 4.40; N: 6.11
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3012 (Ar-H), 2923-2846 (Alif. C-H) 1591 (Tosil), 1456, 1377, 1340, 1162, 1072, 732.
UV-vis (kloroform) λ_{max} (log ϵ)(nm)	: 272 (5.22), 305 (5.22), 659 (5.08), 716 (5.15).
MS (m/z)	: 3719[M] ⁺

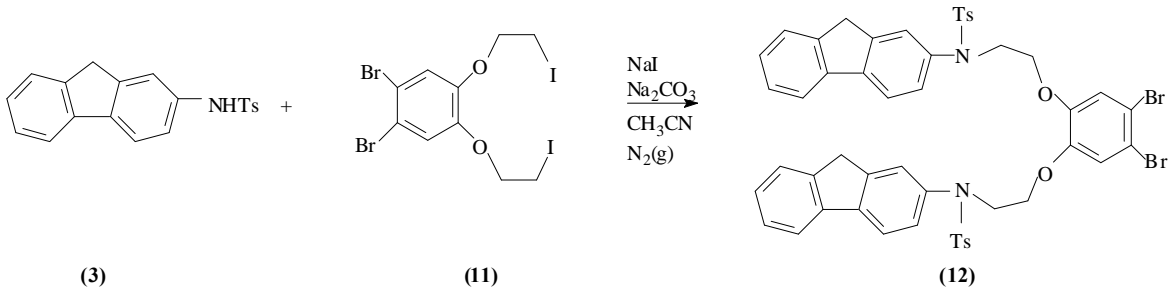


Şekil 62. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.8. N,N'-[(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (12) Bileşiminin Sentezi

İki boyunlu bir balona içerisine (3) bileşiği (8.5 g, 25.37 mmol), 160 ml kuru asetonitrilde çözülerek alındı ve üzerine 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen (7.30 g, 12.685 mmol), kuru K₂CO₃ (5.25 g, 38.055 mmol), kuru NaI (5.708 g, 38.055 mmol) ilave edildi. Reaksiyon içeriğinin çözülmüş oksijeni N₂ atmosferinde Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Daha sonra, sıcaklık 95 °C'ye ayarlanıp ve 7 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform/metanol (9:1) çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan turuncu renkli reaksiyon karışımı süzüldü. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı bakiye 200 ml kloroformda çözülüp 20 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen katı madde etilalkolde kristallendirilerek turuncu rengi kristaller elde edildi. E.n.: 145-146 °C. Verim: 8.16 g (%65).

Elementel Analiz	: C ₅₀ H ₄₂ Br ₂ N ₂ O ₆ S ₂
Hesaplanan(%)	: C: 60.60; H: 4.24; N: 2.82
Bulunan (%)	: C: 60.67; H: 4.17; N: 2.87
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3054 (Ar-H), 2923-2853 (Alif. C-H), 1597 (Tosil), 1455, 1348, 1088, 951, 737.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.69 (d, 4H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.50 (d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.30 (d, 4H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH) 7.18 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, 2H, ArH), 4.05 (t, 4H, CH ₂), 3.91 (s, 4H, CH ₂), 3.81 (t, 4H, CH ₂) 2.36 (t, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 148.35, 144.35, 143.83, 141.90, 138.15, 135.39, 129.84, 129.702, 128.604, 127.98, 126.39, 125.39, 122.17, 121.41, 120.37, 119.96, 116.96, 50.50, 45.55, 32.18, 21.84.
MS (m/z)	: 990[M] ⁺

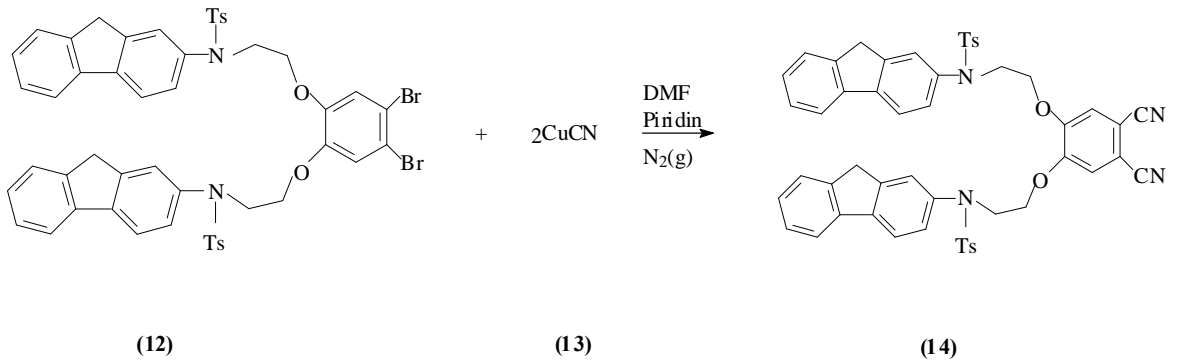


Şekil 63. (12) Bileşiminin elde ediliş reaksiyonu

2.4.9. N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensensülfonamid (14) Bileşiminin Sentezi

Bir Schenk tüpüne dibromo türevi (12) (5.30 g, 5.35 mmol), CuCN (1.436 g, 16.05 mmol), katalitik miktarda piridin (4-5 damla) ve 17 mL kuru DMF konuldu. Reaksiyon içeriğinin çözülmüş oksijeni azot atmosferinde Schlenk sistemi yardımıyla giderildikten sonra sıcaklık yavaş yavaş 140 °C'ye çıkarılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ilerleyişi, kloroform/metanol (9.5:0.5) çözücü sisteminde (TLC) plağı ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 167 mL %25'lik NH₃ çözeltisine döküldü. Daha sonra içerisinden 48 saat O₂(g) geçirildi. Bu süre sonunda rengi maviye dönen karışım süzüldü. Katı kısım, yıkama suları nötral oluncaya kadar saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde etilalkolde kristallendirilerek açık turuncu rengi kristaller elde edildi. E.n.: 234-235 °C. Verim: 2.03 g (%43).

Elementel Analiz	: C ₅₂ H ₄₂ N ₄ O ₆ S ₂
Hesaplanan(%)	: C: 70.74; H: 4.76; N: 6.34
Bulunan (%)	: C: 70.84; H: 4.85; N: 6.26
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3029 (Ar-H), 2959-2857 (Alif. C-H), 2229 (C≡N), 1596 (Tosil), 1488, 1163, 1091, 954, 764.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.76 (s, 2H, ArH), 7.72(d, 4H, ArH), 7.68 (d, 2H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.35 (d, 4H, ArH), 7.26 (s, 2H, ArH) 7.03 (d, 2H, ArH), 4.22 (t, 4H, CH ₂), 4.06 (s, 4H, CH ₂), 3.80 (t, 4H, CH ₂) 2.34 (t, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 168.02, 144.41, 143.76, 135.22, 132.66, 132.11, 131.15, 130.78, 130.09, 129.79, 129.04, 127.97, 127.50, 126.95, 126.23, 125.41, 125.13, 120.40, 58.37, 38.94, 30.58, 21.84.
MS (m/z)	: 905 [M+Na] ⁺

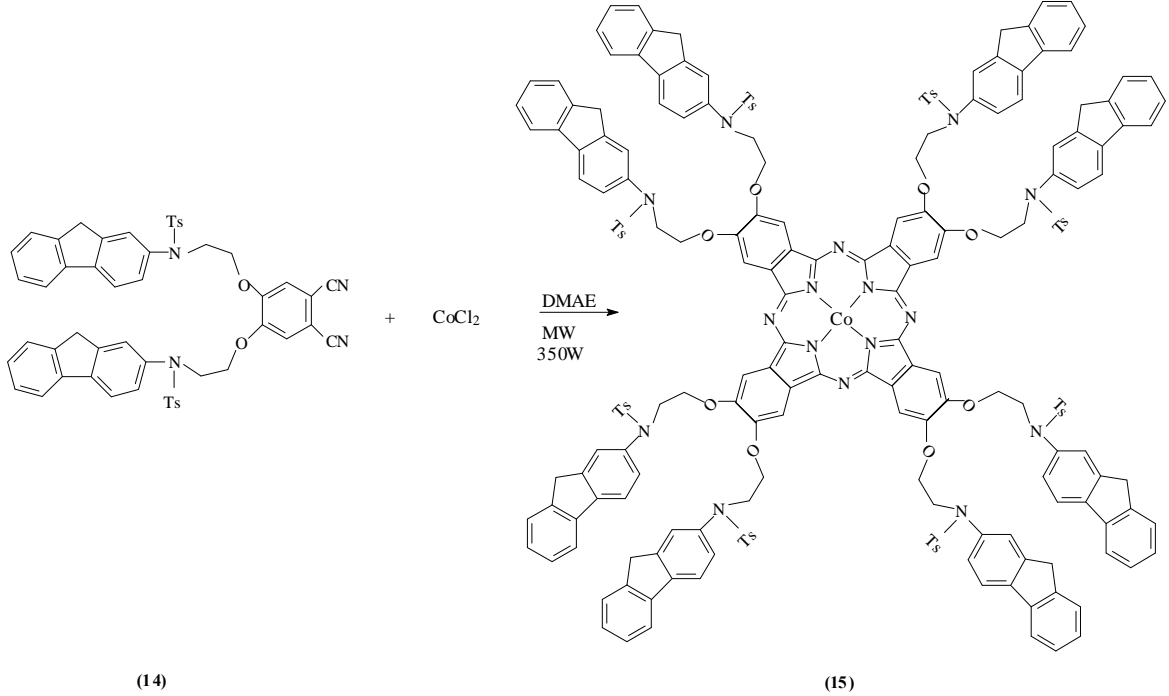


Şekil 64. (14) Bileşiminin elde ediliş reaksiyonu

2.4.10. Kobalt (II) Ftalosiyenin (15) Bileşiminin Sentezi

Bir balon içerisine (14) bileşiği (0.6 g, 0.680 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve CoCl_2 (44.20 mg, 0.340 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C'de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edildi ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülüp, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (7:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim:0.256 g (%42)

Elementel Analiz	: $\text{C}_{208}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Co}$
Hesaplanan(%)	: C: 69.58; H: 4.68; N: 6.24
Bulunan (%)	: C: 69.71; H: 4.56; N: 6.35
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3014 (Ar-H), 2923-2851 (Alif. C-H), 1598 (Tosil), 1456, 1346, 1163, 1072, 739.
UV-vis (kloroform) λ_{max} (log ϵ)(nm)	: 269 (5.28), 617 (4.27), 680 (4.54).
MS (m/z)	: 3610 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

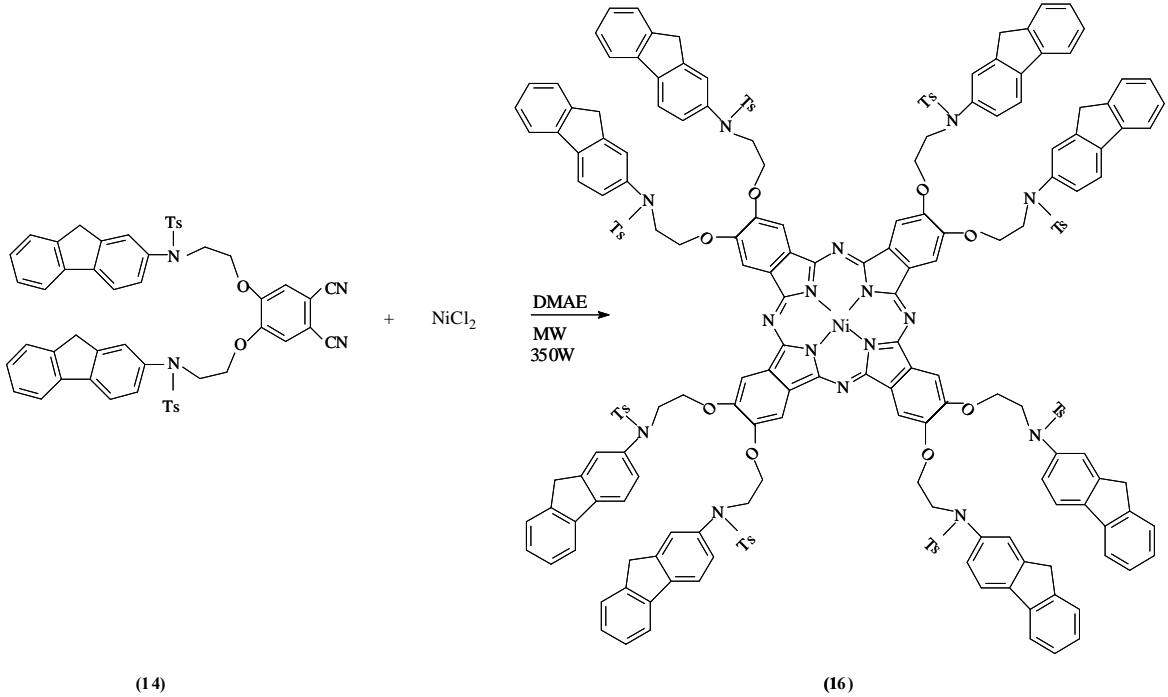


Şekil 65. (15) Bileşiminin elde ediliş reaksiyonu

2.4.11. Nikel (II) Ftalosiyanın(16) Bileşiminin Sentezi

Bir balon içerisine **(14)** bileşiği (0.6 g, 0.680 mmol), 5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve NiCl_2 (43.53 mg, 0.340 mmol) ilave edildi. Balon içeriği, mikrodalga fırında 350 W, 175 °C’de 8 dakika bekletildiğinde renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup üzerine 40 ml etil alkol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ürün sıcakken süzülde, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.292 g (%48).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{208}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Ni}$
Hesaplanan(%)	: C: 69.60; H: 4.68; N: 6.24
Bulunan (%)	: C: 69.68; H: 4.75; N: 6.28
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3023 (Ar-H), 2923-2853 (Alif. C-H), 1596 (Tosil), 1455, 1347, 1161, 1089, 951, 737.
UV-vis (piridin) λ_{max} (log ϵ)(nm)	: 269 (5.16), 302 (5.04), 659 (4.62), 683 (4.68).
MS (m/z)	: 3586[M] ⁺



Şekil 66. (16) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 11 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, kütle verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform ve piridin kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlardaki karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

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

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(3)	71.64 (71.68)	5.07 (5.12)	4.17 (4.21)
(5)	68.27 (68.34)	4.59 (4.63)	6.12 (6.06)
(6)	68.23 (68.30)	4.64 (4.53)	6.12 (6.21)
(7)	67.07 (67.15)	4.51 (4.63)	6.01 (6.13)
(8)	67.18 (67.26)	4.52 (4.45)	6.02 (6.14)
(9)	67.20 (67.31)	4.52 (4.58)	6.03 (6.12)
(10)	67.10 (67.21)	4.51 (4.40)	6.02 (6.11)
(12)	60.60 (60.67)	4.24 (4.17)	2.82 (2.87)
(14)	70.74 (70.82)	4.76 (4.85)	6.34 (6.26)
(15)	69.58 (69.71)	4.68 (4.56)	6.24 (6.35)
(16)	69.60 (69.68)	4.68 (4.75)	6.24 (6.28)

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

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H, bükül.})$	$\delta(\text{Tosil})$
(3)	3220	3043	2921	-	1617	1594
(5)	-	3065	2919-2851	2230	-	1566
(6)	3263	3030	2929	-	1625	1588
(7)	-	3019	2923-2852	-	-	1584
(8)	-	3017	2924-2852	-	-	1586
(9)	-	3008	2923-2852	-	-	1588
(10)	-	3012	2923-2846	-	-	1591
(12)	-	3054	2923-2853	-	-	1597
(14)	-	3029	2959-2857	2229	-	1596
(15)	-	3014	2923-2851	-	-	1598
(16)	-	3023	2923-2853	-	-	1566

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

Bileşik	H- Aromatik	C-H
(3)	7.65 (d, 2H, ArH), 7.63 (d, 1H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.32 (t, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, NH), 7.22 (d, 2H, ArH), 7.01 (s, 1H, ArH), 6.56 (d, 1H, ArH)	3.83 (s, 2H, CH ₂), 2.36 (t, 3H, CH ₃)
(5)	7.56 (s, 2H, ArH), 7.49 (d, 4H, ArH), 7.46 (d, 2H, ArH), 7.36 (d, 4H, ArH), 7.25 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 4H, ArH), 6.40 (s, 2H, ArH), 5.87 (d, 2H, ArH)	3.83 (s, 4H, CH ₂), 3.36 (t, 4H, CH ₂), 3.23 (t, 4H, CH ₂) 2.36 (t, 6H, CH ₃)
(6)	7.75 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H, ArH), 7.69 (d, 8H, ArH), 7.65 (d, 16H, ArH), 7.60 (t, 16H, ArH) 7.55 (d, 16H, ArH), 7.25 (s, 8H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH)	5.07 (s, 16H, CH ₂), 4.10 (t, 16H, CH ₂), 4.06 (t, 16H, CH ₂), 2.04 (t, 24H, CH ₃)
(7)	7.75 (s, 8H, ArH), 7.73 (d, 16H, ArH), 7.70 (d, 8H, ArH), 7.63 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.51 (s, 8H, ArH), 7.26 (d, 8H, ArH)	5.71 (s, 16H, CH ₂), 4.10 (t, 16H, CH ₂), 4.07 (t, 16H, CH ₂), 2.04 (t, 24H, CH ₃)
(9)	7.74 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H, ArH), 7.68 (d, 8H, ArH), 7.58 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.27 (s, 8H, ArH) 7.26 (d, 8H, ArH)	5.71 (s, 16H, ArH), 4.10 (t, 16H, CH ₂), 4.07 (t, 16H, CH ₂), 2.04 (t, 24H, CH ₃)
(12)	7.69 (d, 4H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.50 (d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.30 (d, 4H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH) 7.18 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, 2H, ArH)	4.05 (t, 4H, CH ₂), 3.91 (s, 4H, CH ₂), 3.81 (t, 4H, CH ₂) 2.36 (t, 6H, CH ₃)
(14)	7.76 (s, 2H, ArH), 7.72 (d, 4H, ArH), 7.68 (d, 2H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.35 (d, 4H, ArH), 7.26 (s, 2H, ArH) 7.03 (d, 2H, ArH)	4.22 (t, 4H, CH ₂), 4.06 (s, 4H, CH ₂), 3.80 (t, 4H, CH ₂) 2.34 (t, 6H, CH ₃)

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

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	-CH
(3)	144.58, 143.87, 143.14, 140.85, 135.95, 134.98, 129.64, 127.30, 126.90, 125.06, 121.16, 120.98, 119.76, 119.37	-	36.91, 21.58
(5)	132.61, 131.32, 130.96, 130.26, 129.84, 129.67, 128.78, 128.29, 127.96, 127.50, 126.97, 126.49, 126.24, 125.99, 125.28, 124.79, 124.16	120.52	37.13, 32.18, 29.95, 22.95
(6)	170.65, 167.99, 135.27, 134.98, 134.14, 133.92, 133.66, 133.58, 133.46, 133.36, 133.15, 132.89, 132.58, 132.21, 132.01, 131.18, 130.69, 129.08	-	37.35, 32.18, 29.61, 22.95
(7)	131.19, 129.08	-	32.18, 29.95, 27.95, 22.95
(12)	148.35, 144.35, 143.83, 141.90, 138.15, 135.39, 129.84, 129.702, 128.604, 127.98, 126.39, 125.39, 122.17, 121.41, 120.37, 119.96, 116.96	-	50.50, 45.55, 32.18, 21.84
(14)	168.02, 144.41, 143.76, 135.22, 132.66, 132.11, 131.15, 130.78, 130.09, 129.79, 129.04, 127.97, 127.50, 126.95, 126.23, 125.41, 125.13	120.40	58.37, 38.94, 30.58, 21.84

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{max} (log ϵ)				
(6)	731(5.19)	701(5.26)	668(5.24)	302(5.23)	278(5.20)
(7)	713(5.11)	680(4.54)	362(4.62)	287(4.90)	-
(8)	704(5.26)	680(5.16)	305(5.03)	266(5.10)	-
(9)	707(4.99)	647(4.88)	302(5.03)	269(5.05)	-
(10)	716(5.15)	659(5.08)	305(5.22)	272(5.22)	-
(15)	680(4.54)	617(4.27)	269(5.28)	-	-
(16)	683(4.68)	659(4.62)	302(5.04)	269(5.16)	-

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

Bileşik	Mol kütlesi(g/mol)	Spekturum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	335	358 [M+Na] ⁺	%76
(5)	914	913 [M-H] ⁺	%49
(6)	3658	3697 [M+K] ⁺	%24
(7)	3721	3721[M] ⁺	%35
(8)	3715	3716 [M+H] ⁺	%45
(9)	3714	3753 [M+K] ⁺	%47
(10)	3719	3719 [M] ⁺	%51
(12)	990	990 [M] ⁺	%65
(14)	882	905 [M+Na] ⁺	%43
(15)	3587	3610 [M+Na] ⁺	%42
(16)	3586	3586 [M] ⁺	%48

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

2-aminofloren (138), 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen [135, 136, 137] ve 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen [134] literatürlerinde belirttiği şekilde sentezlenmiştir.

N-9H-fluoren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (3), 2-aminofloren (1) ile p-toluensülfoniklorürün -10 °C'de piridinli ortamda azot atmosferindeki reaksiyonu sonucu %76 verimle (e.n.: 153 °C) elde edilmiştir. Sentezlenen (3) bileşiğinin (Ek şekil 1) IR spektrumunda başlangıç bileşiği 2-aminoflorenin (1) IR spektrumunda görülen 3450-3360 cm^{-1} de NH_2 grubu gerilim titreşimleri kaybolmuş 3220 cm^{-1} de N-H gerilim titreşimi ve 1625 cm^{-1} de N-H'a ait eğilme titreşimleri görülmüştür. Ayrıca tosil grubuna ait titreşim frekansının 1594 cm^{-1} 'de ortaya çıkması yapıyı desteklemektedir. (3) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek şekil 2) başlangıç bileşiği 2-aminoflorene ait $\delta = 3.30$ ppm'de görülen NH_2 protonuna ait pik kaybolarak N-H protonuna ait singlet pik $\delta = 7.26$ ppm'de görülmüş ve bu protonun singlet piki D_2O ilavesiyle kaybolmuştur. Aromatik protonlara ait piklerin 7.65 (d, 2H, ArH), 7.63 (d, 1H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.32 (t, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, NH), 7.22 (d, 2H, ArH), 7.01 (s, 1H, ArH), 6.56 (d, 1H, ArH) ppm'de ve alifatik protonlara ait 3.83 (s, 2H, CH_2), 2.36 (t, 3H, CH_3) ppm'de gözlenmesi yapının oluşumunu desteklemektedir. Bileşiğin (3) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek şekil 4) $\delta = 21.58$ ve $\delta = 127.30$ ppm'de görülen karbon rezonansı tosil grubunun varlığını ve yapının oluşumuna işaret eder. Bunlara ilave olarak (3) bileşiğinin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 5) karakteristik moleküler iyon pikleri $m/z = 358$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (3) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

N,N' - [(4,5-disiyan-1,2-fenilen)bis(tiyetan - 2,1-diil)] bis(N-9H - fluoren - 2 - il-4-metilbenzensülfonamid (5) bileşiği, N-9H-fluoren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (3), 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) K_2CO_3 ve NaI varlığında asetonitrilli ortamda reaksiyona sokulmuştur. Etil alkolde kristallendirme yapıldıktan sonra %49 verimle (e.n.:105 °C) sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek şekil 6), (3) bileşiğinin 3220 cm^{-1} deki N-H titreşimine ait pikin frekansının kaybolması ve $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşiminin 2230 cm^{-1} 'de gözlenmesi (5) oluşumunu desteklemektedir. (5)

Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek şekil 7), (3) bileşiğinin N-H protonuna ait 7.26 ppm'deki singlet pik kaybolmuştur. Hedeflenen (5) bileşiğinin aromatik protonlara ait pikleri beklendiği gibi 7.56 (s, 2H, ArH), 7.49 (d, 4H, ArH), 7.46 (d, 2H, ArH), 7.36 (d, 4H, ArH), 7.25 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 4H, ArH), 6.40 (s, 2H, ArH), 5.87 (d, 2H, ArH) ppm'de alifatik protonların pikleri 3.83 (s, 4H, CH_2), 3.36 (t, 4H, CH_2), 3.23 (t, 4H, CH_2) 2.36 (t, 6H, CH_3) ppm'de ortaya çıkması reaksiyonunun oluştuğunu göstermektedir. (5) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek şekil 8) 120.52 ppm'de görülen karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik karbonlara ait rezonanslar 132.61, 131.32, 130.96, 130.26, 129.84, 129.67, 128.78, 128.29, 127.96, 127.50, 126.97, 126.49, 126.24, 125.99, 125.28, 124.79, 124.16 ppm'de, alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 37.13, 32.18, 29.95, 22.95 ppm'de gözlenmiştir. LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 9) karakteristik moleküler iyon pikleri $m/z = 913 [\text{M-H}]^+$ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

$\text{N,N}'$ - [(4,5-disiyano-1,2 - fenilen)bis(tiyetan- 2,1 - diil)]bis(N - 9H-flouren – 2 - il-4-metilbensülfonamid (5) bir Schlenk tüpünde n-pentanol DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (6) bileşiği elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (6) kloroform:metanol (9.5:0.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılmasıyla %24 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) 2230 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiği (6) için alınan IR spektrumlarında (Ek Şekil 10) gözlenmemesi, buna karşın ftalosiyanın halkasında 3263 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu ilgili yapının oluştuğunu gösterir. Metallsiz ftalosiyanın bileşiği (6) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek şekil 11) aromatik protonlar 7.75 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H, ArH), 7.69 (d, 8H, ArH), 7.65 (d, 16H, ArH), 7.60 (t, 16H, ArH) 7.55 (d, 16H, ArH), 7.25 (s, 8H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH) ppm'de, alifatik protonlar 5.07 (s, 16H, CH_2), 4.10 (t, 16H, CH_2), 4.06 (t, 16H, CH_2), 2.04 (t, 24H, CH_3) ppm'de görülmüştür. Metallsiz ftalosiyanın bileşiği (6) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda metallsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H protonlarının gözlenmemesi agregasyon sebebiyle olabilir [107]. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (6) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 12) başlangıç bileşiği (5) $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait $\delta = 120.52$ ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların $\delta = 170.65, 167.99, 135.27, 134.98, 134.14, 133.92, 133.66, 133.58, 133.46, 133.36, 133.15, 132.89, 132.58, 132.21, 132.01, 131.18, 130.69, 129.08, 37.35, 32.18,$

29.61, 22.95 ppm'de ortaya çıkması önerilen (6) yapısını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (6) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroformda alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 14), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları için $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 731 (5.19), 701 (5.26), 668 (5.24)$ nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon ise 302 (5.23), 278 (5.20), nm'de gözlenmiştir. D_{2h} simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanınların 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bantları vermeleri karakteristik özelliklerindedir. UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bantlarının belirlenmesi bileşiğin simetrisinin D_{2h} olduğunu göstermektedir [98]. Bileşiğin (6) LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 13) moleküler iyon pikinin $m/z = 3697 [M+K]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (7), bir balonun içerisinde (5) bileşiği, susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında 175 °C'de 350 W'da 8 dakika ısıtılmasıyla elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (7) sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve (kloroform: metanol) (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %35 verimle elde edildi. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 15), başlangıç dinitril bileşiğinin (5) $C \equiv N$ fonksiyonel grubuna ait 2230cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait (Ek Şekil 16) aromatik gruplardaki protonları 7.75 (s, 8H, ArH), 7.73 (d, 16H, ArH), 7.70 (d, 8H, ArH), 7.63 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.51(s, 8H, ArH), 7.26 (d, 8H, ArH) ppm'de , alifatik protonlar 5.71 (s, 16H, CH_2), 4.10 (t, 16H, CH_2), 4.07 (t, 16H, CH_2), 2.04 (t, 24H, CH_3) ppm'de ortaya çıkmıştır. Çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki karbon atomlarına ait rezonanslar (Ek Şekil 17) 131.19, 129.08, 32.18, 29.95, 27.95, 22.95 ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 19) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 713 (5.11)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 680 (4.54) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanınların karakteristik özelliklerindedir [139]. Gözlenen singlet Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir [140]. Çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 362 (4.62), 287 (4.90)$ nm'de gözlenmiştir. Bileşiğin UV-Vis

spektrumu metalli ftalosiyanimler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir. Çinko(II) ftalosiyanim bileşiminin (7) alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 18) $m/z = 3721 [M]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen bileşimin yapısını desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanim bileşimi (8), bir balonun içerisine (5) bileşiminin, susuz $CoCl_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında konarak mikrodalga fırında $175\text{ }^\circ C$ 'de 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil ürün sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün (kloroform: metanol) (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %45 verimle elde edildi. Co(II) ftalosiyanim bileşimi (8) IR spektrumunda (Ek Şekil 20) başlangıç dinitril bileşiminin (5) $C\equiv N$ fonksiyonel grubuna ait 2230 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanim bileşiminin (8) oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 22) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{max}(\log\epsilon) = 704 (5.26)\text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon $680 (5.16)\text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir özelliktir [139]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir [140]. Kobalt(II) ftalosiyanim (8) bileşimi için Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{max}(\log\epsilon) = 305 (5.03), 266 (5.10)\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. (8) nolu bileşik için elde edilen UV-Vis spektrumu, metalli ftalosiyanimler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanim (8) bileşiminin kütle spektrumunda (Ek Şekil 21) moleküler iyon pikinin $m/z = 3716 [M+H]^+$ da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (8) bileşimin yapısını desteklemektedir.

Nikel(II) ftalosiyanim bileşimi (9), bir balonun içerisinde (5) bileşimi, susuz $NiCl_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında $175\text{ }^\circ C$ 'de 350 W'da 8 dakika ısıtılarak elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün sıra ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutulduktan sonra (kloroform: metanol) (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %47 verimle sentezlendi. Nikel(II) ftalosiyanim bileşiminin (9) IR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 23) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşimlerinin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. (9) bileşiminin ^1H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 24) aromatik protonlara ait pikler $7.74 (s, 8H, ArH), 7.70 (d, 16H,$

ArH), 7.68 (d, 8H, ArH), 7.58 (d, 16H, ArH), 7.56 (t, 16H, ArH), 7.53 (d, 16H, ArH), 7.27 (s, 8H, ArH) 7.26 (d, 8H, ArH), 5.71 (s, 16H, ArH), ppm, alifatik protonlara ait pikler ise 4.10 (t, 16H, CH₂), 4.07 (t, 16H, CH₂), 2.04 (t, 24H, CH₃) ppm'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 26) Q bandı, $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 707 (4.99) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve 647 (4.88) nm'de omuz şeklinde zayıf bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanınlar için singlet Q bandı ve bunların metallsiz türlerinde yarılmış Q bandının gözlenmesi karakteristik özelliklerindedir. Sübstitue ve sübstitue olmamış metalli ftalosiyanınlarda singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir [139,140]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (9) UV-Vis spektrumlarında 707 nm gözlenen şiddetli tekli Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstergesidir. Soret bandında gözlenen absorpsiyon bandı ise ($\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 302 (5.03), 269 (5.05) \text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 25), [M+K]⁺ piki m/z = 3753'de ortaya çıkmış olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, önerilen (9) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşiği (10), bir balonun içerisine (5) bileşiği, susuz CuCl₂ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol konarak mikrodalga fırında 175 °C'de 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil ham ürün sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve (kloroform: metanol) (8.5:1.5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %51 verimle elde edildi. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 27) başlangıç dinitril bileşiğinin (5) C≡N fonksiyonel gruplarına ait 2230 cm⁻¹ deki gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiği paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır. Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 29) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q bandı $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 716 (5.15) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve 659 (5.08) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon ise $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 305 (5.22), 272 (5.22) \text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. (10) bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanınlar için elde UV-Vis spektrumu ile uyumlu ve D_{4h} simetrisine sahip olduğu görülmektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 28) moleküler iyon piklerinin m/z = 3719 [M]⁺ da

gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (10) yapısı ile uyum içerisindedir.

Deneysel kısımda sentezi verilen N,N'-[(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (12) bileşiği, 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi) benzenin (13), N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(tiyetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (5), K₂CO₃ ve NaI asetonitrilli ortamda kaynama sıcaklığında % 65 verimle sentezi gerçekleştirildi. Burada K₂CO₃ template reaktif olarak kullanıldı. Bu dibromo bileşiğinin (12) IR spektrumu (Ek şekil 30) incelendiğinde, başlangıç bileşiklerine ait 3220 cm⁻¹'deki titreşim frekansı kayboldu. Bu durum reaksiyonun gerçekleştiğine atfedilebilir. Bu bileşiğin (12) ¹H-NMR spektrumunda (Ek şekil 31) başlangıç bileşiğine ait 7.26 ppm'deki N-H protonuna ait singlet pik kaybolmuş ve aromatik protonlar beklenildiği gibi 7.69 (d, 4H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 7.50 (d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.30 (d, 4H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH) 7.18 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, 2H, ArH) ppm'de, alifatik protonlar 4.05 (t, 4H, CH₂), 3.91 (s, 4H, CH₂), 3.81 (t, 4H, CH₂), 2.36 (t, 6H, CH₃) ppm'de ortaya çıkmıştır. Yapıya ait daha detaylı bilgi ¹³C-NMR spektrumundan (Ek şekil 31) elde edilmiştir. Aromatik karbonlar 148.35, 144.35, 143.83, 141.90, 138.15, 135.39, 129.84, 129.702, 128.604, 127.98, 126.39, 125.39, 122,17, 121.41, 120,37, 119.96, 116.96 ppm'de, alifatik karbon atomları ise 50.50, 45.55, 32.18, 21.84 ppm'de gözlenmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplananlarla uyum içindedir. LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 33) moleküler iyon piklerinin m/z = 990 [M]⁺ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbensülfonamid (14), nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonuyla (12) bileşiğinin DMF'li ve katalitik miktarda piridinli ortamda CuCN'ün aşırısı ile reaksiyona sokularak hazırlandı. Reaksiyon sırasında kullanılan CuCN'ün fazlasının uzaklaştırılması için, reaksiyon sonlandırıldığında ortama % 25'lik NH₃ ilave edilerek içerisinden oksijen gazı geçirildi. Böylece Cu(I), Cu(II)'ye yükseltgenmiş ve tetraamin Cu(II) kompleksi halinde çözeltiye alınarak uzaklaştırıldı. %45 verimle (E.n.= 235 °C) elde edildi. Bu bileşiğin (14) IR spektrumunda (Ek şekil 34), 2229 cm⁻¹'de C≡N gerilim titreşiminin ortaya çıkması nükleofilik substitusyon reaksiyonunun vuku bulunduğunu gösterir. Bileşiğin (14) ¹H-NMR spektrumu (Ek şekil 35) beklenildiği gibi (12) bileşiğinkilerden çok farklı olmamakla birlikte aromatik protonlara ait pikler 7.76 (s, 2H, ArH), 7.72(d, 4H, ArH), 7.68 (d, 2H, ArH), 7.55

(d, 4H, ArH), 7.34 (t, 4H, ArH), 7.35 (d, 4H, ArH), 7.26 (s, 2H, ArH) 7.03 (d, 2H, ArH) ppm'de, alifatik protonlara ait pikler 4.22 (t, 4H, CH₂), 4.06 (s, 4H, CH₂), 3.80 (t, 4H, CH₂) 2.34 (t, 6H, CH₃) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 36) ise karbon rezonansı 120.40 ppm'de ortaya çıkması nitril grubunun varlığını ve teklif edilen yapıyı desteklemektedir. Aromatik ve alifatik karbon atomlarına ait rezonans değerleri 168.02, 144.41, 143.76, 135.22, 132.66, 132.11, 131.15, 130.78, 130.09, 129.79, 129.04, 127.97, 127.50, 126.95, 126.23, 125.41, 125.13, 58.37, 38.94, 30.58, 21.84 ppm'de gözlenmiştir. Söz konusu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 37) moleküler iyon piklerinin m/z = 905 [M+Na]⁺ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (15), bir balonun içerisine (14) bileşiği, susuz CoCl₂ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında konarak mikrodalga fırında 175 °C'de 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil ham ürün (15) sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutulduktan sonra (kloroform: metanol) (7:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %42 verimle elde edildi. Co(II) ftalosiyanın bileşiği (15) IR spektrumunda (Ek Şekil 38) başlangıç dinitril bileşiğinin (14) C≡N fonksiyonel grubuna ait 2229 cm⁻¹'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (15) oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 40) π→π* geçişlerine karşılık gelen Q bandı için λ_{max} (logε) = 680 (4.54) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 617 (4.27) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir özelliktir [139,140]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (15) bileşiğinin için Soret bandına ait absorpsiyon λ_{max} (logε) = 269 (5.28) nm'de gözlenmiştir. (15) nolu bileşik için elde edilen UV-Vis spektrumlarının, metalli ftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (15) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 39) moleküler iyon pikinin m/z = 3610 [M+Na]⁺ da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (15) bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (16), bir balonun içerisinde (14) bileşiği, susuz NiCl₂ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında 175 °C'de 350 W'da 8 dakika ısıtılarak elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (16) sıra ile su, alkol ve eterle

yıkandıktan sonra vakumda kurutulup %48 verimle sentezlendi. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiminin (16) IR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 41) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen 2229 cm^{-1} 'de şiddetli gerilim titreşimlerinin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterir. Nikel(II) ftalosiyanın (16) bileşiminin oda sıcaklığında piridin içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 43) Q bandı, $\lambda_{\max}(\log\epsilon) = 683 (4.68)\text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $659 (4.62)\text{ nm}$ 'de omuz şeklinde zayıf bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanınlar için singlet Q bandı ve bunların metallsiz türlerinde yarılmış Q bandının gözlenmesi karakteristik özelliklerindedir. Sübstitue ve sübstitue olmamış metalli ftalosiyanınlarda singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir[139, 140]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (16) UV-Vis spektrumlarında 683 nm gözlenen şiddetli tekli Q bandı, bileşimin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstergesidir. Soret bandında gözlenen absorpsiyon bandı ise $(\lambda_{\max}(\log\epsilon) = 302 (5.04), 269 (5.16)\text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II) ftalosiyanın (16) bileşiminin kütle spektrumunda (Ek Şekil 42), $[M]^+$ piki $m/z = 3586$ 'da ortaya çıkmış olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, önerilen (16) nolu bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kaydı bulunmayan 11 yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

N-9H-fluoren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (3), 2-aminofloren (1) ile p-toluensülfonilchlorürün -10 °C'de piridinli ortamda azot atmosferindeki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Daha sonra N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(tiyetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (5) bileşiği, N-9H-fluoren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (3) ile 1,2-bis(2-İyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (4) K₂CO₃ varlığında asetonitrilli ortamda sentezlenmiştir. N,N'-[(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (12) bileşiği, 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi) benzen (13), N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(tiyetan-2,1-diil)]bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (5) ve K₂CO₃ kullanılarak asetonitrilli ortamda sentezi gerçekleştirilmiştir. N,N'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilen)bis(oksietan-2,1-diil)] bis(N-9H-flouren-2-il-4-metilbenzensülfonamid (14), nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonuyla (12) bileşiğinin DMF'li ve katalitik miktarda piridinli ortamda CuCN'ün aşırısı ile reaksiyona sokularak hazırlanmıştır. (6) nolu metalsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde (5) bileşiğinin n-pentanol ve DBU ile birlikte N₂ atmosferi altında 1 gün 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması sonucunda elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiği, kobalt(II) ftalosiyanın (8) ve (15) nolu bileşikler, Nikel(II) ftalosiyanın (9) ve (16) nolu bileşikler, bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiği sırasıyla kuru Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, NiCl₂, ve CuCl₂ tuzlarının mikrodalga fırında 2-(N,N-dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletilmesi sonucunda elde edildiler.

Ftalosiyanınların uygulama alanlarının genişliği, sentez ve ticari önemlerini her geçen gün artırmaktadır. Fotodinamik terapide (PDT) kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde, enerji santrallerinde fotovoltaiik hücre elemanı olarak, okunan-yazılan disklerde (CD) veri depolanmasında, katalizör olarak benzinin oktan sayısını artırmada, düşük sıcaklıklarda hidrokarbonların yükseltgenmesinde, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde kullanılmaları gibi teknolojik kullanım alanlarına uygulanabilmeleri büyük bir hızla artmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanınlar, benzindeki kükürdün uzaklaştırılmasında ve ham petrol içindeki zehirli kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında katalizör olarak

kullanılmaktadırlar. Sentezi gerçekleřtirilen yeni kobalt(II) ftalosiyenin bileřiklerinin bu amaçlar için kullanılabileceęi dűřünülmektedir. Gűnümüzde renklendirici olarak bakır ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Sentezlenen yeni bakır(II) ftalosiyenin bileřięinin boyar madde sanayiinde kullanılmalarının műmkűn olabileceęi dűřünülmektedir. Ftalosiyeninlerin 600-700 nm civarında maksimum absorbands vermeleri sayesinde, havadaki toz, bakteri ve virűs gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizűr gűrevi gűrűrler. Sentezlen yeni ftalosiyenin bileřiklerinin bu bűlgede maksimum absorbands vermeleri, sűzű edilen alanlarda kullanılmaları imkanını bulabilirler. Aynı zamanda sentezi gerçekleřtirilen yeni bileřikler, bu alanda sentezi gerçekleřtirilecek bileřikler için model bileřikler olarak kullanılabilecekleri dűřünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
3. Welcher, F.J., Organic Analytical Reagents, 1, Van Nostrand, New York, 1947.
4. Smith, P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, 2, 4 (1966) 117-118.
5. Schrauzer, G.N. ve Kohle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
6. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
7. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, G.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
8. Busch, D. H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
9. Lindoy, L. F. ve Busch, D. H., Preparative Inorganic Reactions, 6, Interscience, New York, 1971.
10. Curtis, N. F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 3-47.
11. Truex, T. J. ve Holm, R. H., Nontemplate Synthesis of an Unsaturated Tetraaza Macrocyclic and Its Metal(II) Complexes, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 285-286.
12. Kyba, E. P., Hegelson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D. J., Host-guest Complexation. 1. concept and Illustration, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2564-2571.
13. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
14. Lehn, J. M., Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Reseptor Molecules, Pure and Appl. Chem., 50 (1978) 871-892.
15. Lehn, J. M., Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 89-112.

16. Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, 1995.
17. Schill, G., *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
18. Agam, G., Grovier, D. ve Zilkha, A., Studies on the Formation of Topological Isomers by Statistical Methods, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5206-5214.
19. Agam, G. ve Zilkha, A., Synthesis of a Catenane by a Statistical Double-stage Method, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5214-5216.
20. Shen, Y. X., Xie, D. ve Gibson, H.W., Polyrotaxanes Based on Polyurethane Backbones and Crown Ether Cyclics. 1. Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 537-548.
21. Martinez-Diaz, M. V., Rodriguez-Morgade, M. S., Feiters, M. C., Van Kan, P. J. M., Nolte, R.J.M., Stoddart, J.F. and Torres, T., Supramolecular Phthalocyanine Dimers Based on the Secondary Dialcylammonium Cation / Dibenzo-24-crown-8 Recognition Motif, *Org. Lett.*, 2 (2000) 1057-1060.
22. Gutsche, C.D., "Calixarenes", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
23. Izatt, R.M. ve Cheristensen, J.J., *Synthesis of Macrocycles*, John Wiley and Sons 1987.
24. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3651-3656.
25. Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, *Angew. Chem. Internat.*, 11 (1972) 16-25.
26. Melson, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* First Edition, Plenum Press, London, 1980.
27. Pedersen, C. J., New Macrocyclic Polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2 (1970) 391-394.
28. Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P. ve Blanzat, J., Syntheses Et Proprietes Physiques de Systemes Diaza-Polyoxa-Macrobicycliques, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1629-1645.
29. Parker, D., Lehn, J.M. ve Rimmer, J., Mono-and-Di- Nuclear Rhodium and Palladium Complexes of Macrocyclic Ligands Containing the 2,6-di(thiomethyl) pyridine Sub-unit, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1985) 1517-1521.
30. Dann, J. R., Chiesa, P. P. ve Gates, J. W., Sulfur-Containing Large-Ring Compounds. The Preparation of 4,7,13,16-Tetraoxa-1,10-dithiaacyclooctadecane and Related Compounds, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1991-1995.

31. Pelissard, D. ve Louis, R., Ligands Macrocycliques Pentedendates, Tetr. Letters, 13 (1972) 4589-4592.
32. Dunitz, J.D, Dobler, M., Seiler, P. ve Phizacke, R.P., Crystal-Structure Analyses of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane and Its Complexes with Alkali Thiocyanates, Acta Cryst. Sec. B-Struc. Sci., 30 (1974) 2733-2738.
33. Kimura, K., Maeda, T. ve Shono, T., Extraction of Alkali-Metal Picrates with Poly(crown ether) and Bis(crown ether), Talanta, 26, 10 (1979) 945-949.
34. Bush, M.A. ve Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers .4. Crystal-Structures of Dibenzo-30-Crown-10 (2,3-17,18-Dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-Decaoxacyclotriaconta-2,17-Diene) and of Its Complex Potassium Iodide, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2, 3 (1972) 345-348.
35. Mallinso, P.R. ve Truter, M.R., Crystal-Structures of Complexes Between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers .5. 1-2 Complex Formed Between Potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclo-Pentadecin (Benzo-15-Crown-5), J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2 (12) (1972) 1818.
36. Herceg, M. ve Weiss, R., The Structure of a Macrocyclic Copper II Complex; Dichloro (1, 7, 10, 16-tetraoxa-4, 13-diazacyclooctadecane) Copper II, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 435-437.
37. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36, 2 (1971) 254-257.
38. Leznoff, C. C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996.
39. Turek, P., Petit, P., Andre, J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
40. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
41. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisindoline), J. Am. Chem. Soc., 97(1975) 4519-4527.
42. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal Ion-centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-imino isindolinato) Uranium (VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
43. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes. J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.

44. Kim, S. J., Matsumoto, M. ve Shigehara K., Synthesis and Electrical Properties of One-dimensional Octacyanometallophthalocyanine (M = Fe, Co), J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 136-144.
45. Leznoff, C. C., Hu, M. ve Nolan, K. J.M., The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, Chem. Commun., (1996) 1245-1246.
46. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
47. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted - 1,2- Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24 - Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
48. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
49. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 401.
50. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
51. Ali, H. ve Van Lier, J.E., Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
52. Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
53. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyrins Phthalocyanines, 3 (1999) 453-467.
54. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
55. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.

56. Linben, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
57. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Möessbauer, Magnetic Susceptibility, and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
58. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines¹, Synthesis, (1980) 287-289.
59. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
60. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds., VCH: New York, 1996.
61. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
62. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.
63. Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H. ve Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II) Phthalocyanine[8]³-arborol. J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1998)1215-6.
64. Brevis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M. ve Mckeown, N.B., Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, Angew. Chem. Int. Ed., 37 (1998) 4-1092.
65. Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem., 26 (1987) 891-899.
66. Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 219-221 (2001) 99-123.
67. Kobayashi, N., Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 345-353.
68. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-Benzo-Quinone, Inorg. Chim. Acta, 112 (1986) 99-101.

69. Koçak, M.B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., A New Double-Decker Lu(III) Diphthalocyanine with Eight Peripheral Benzo(15-crown-5) Units, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33 (2003) 1527–1533.
70. Rollman, L.D. ve Iwamoto, R.T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper, and Metal-Free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
71. Weber, J.H. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4^I, 4^{II}, 4^{III}-Tetrasulphthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
72. Kempa, A. ve Dobrowolski, J., Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Forms, Can. J. Chem., 66 (1988) 2553.
73. Solov'eva, L. I. ve Lukyanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
74. Sarıgül, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato)copper (II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, Chem. Ber., 122 (1989) 291-292.
75. Yıldız, S.Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-membered Tetraoxatetra-aza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
76. Farrell, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. and James, B.R., Phthalocyanine Complexes of Ruthenium (II), Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) 144-146.
77. Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., Tetrathia Macrocycle-bridged Dimeric with Hekzaxis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 227-237.
78. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
79. Derkacheva, V.M. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1878.
80. Bilgin, A., Bertem B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18, 4 (2006) 361-369.

81. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
82. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907-2909.
83. Solov'ea, L.I. ve Luk'yarjets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J.Gen.Chem.USSR(Engl.Transl.), 50 (1980) 907-915.
84. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications 2, VCH, New York, 1993.
85. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
86. Cohen, T. ve Myers, M., Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1988) 460-462.
87. Kroenke, W.J. ve Kenney, M.E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251.
88. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications 2, VCH, New York, 1993.
89. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J. E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., Comprehensive Supramolecular Chemistry, Pergamon, Oxford, 1996, 283-312.
90. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol. Chem., 189 (1988) 2533-2534.
91. Barret, P. A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Coordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736
92. Elvidge, J. A. ve Golden, J. H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Di-iminoisindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type of Crossconjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
93. Stilmann, M. J. ve Thomson, A. J., Assignment of the Charge-transfer Bands in Some Metal Phthalocyanines. Evidence for the S= 1 State of Iron (II) Phthalocyanine in Solution, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 70 (1974) 790-804.

94. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
95. Minor, P.C., Gouterman, M. ve Lever, A.B.P., Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, Inorg. Chem., 24 (1985) 1894.
96. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
97. Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705.
98. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R. M. J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
99. Monahan, A.R., Brado, J.A. ve De Luca, A.F., The Dimerization of a Copper(II)-Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene, J. Phys. Chem., 76 (1972) 446-449.
100. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
101. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation-or Solvent Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
102. Hale, P.D., Pietro, W.J., Ratner, M.A., Ellis, D.E. ve Marks, T. J., On the Electronic Structure of Substituted Phthalocyanines: A Hartree-Fock-Slater Study of Octacyano- and Octafluoro-substituted(phthalocyaninato)silicon Dihydroxide, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5943-5947.
103. Zhang, Q., Chen, H., Liu, Y. ve Huang, D., Study on The Transformation of Metal-free Phthalocyanine Polymorph Crystals by Organic Solvent Treatment, Dyes and Pigments, 63 (2004) 11-16.
104. Ebert, Jr. A.A. ve Gottlieb, H.B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
105. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystal-line One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.

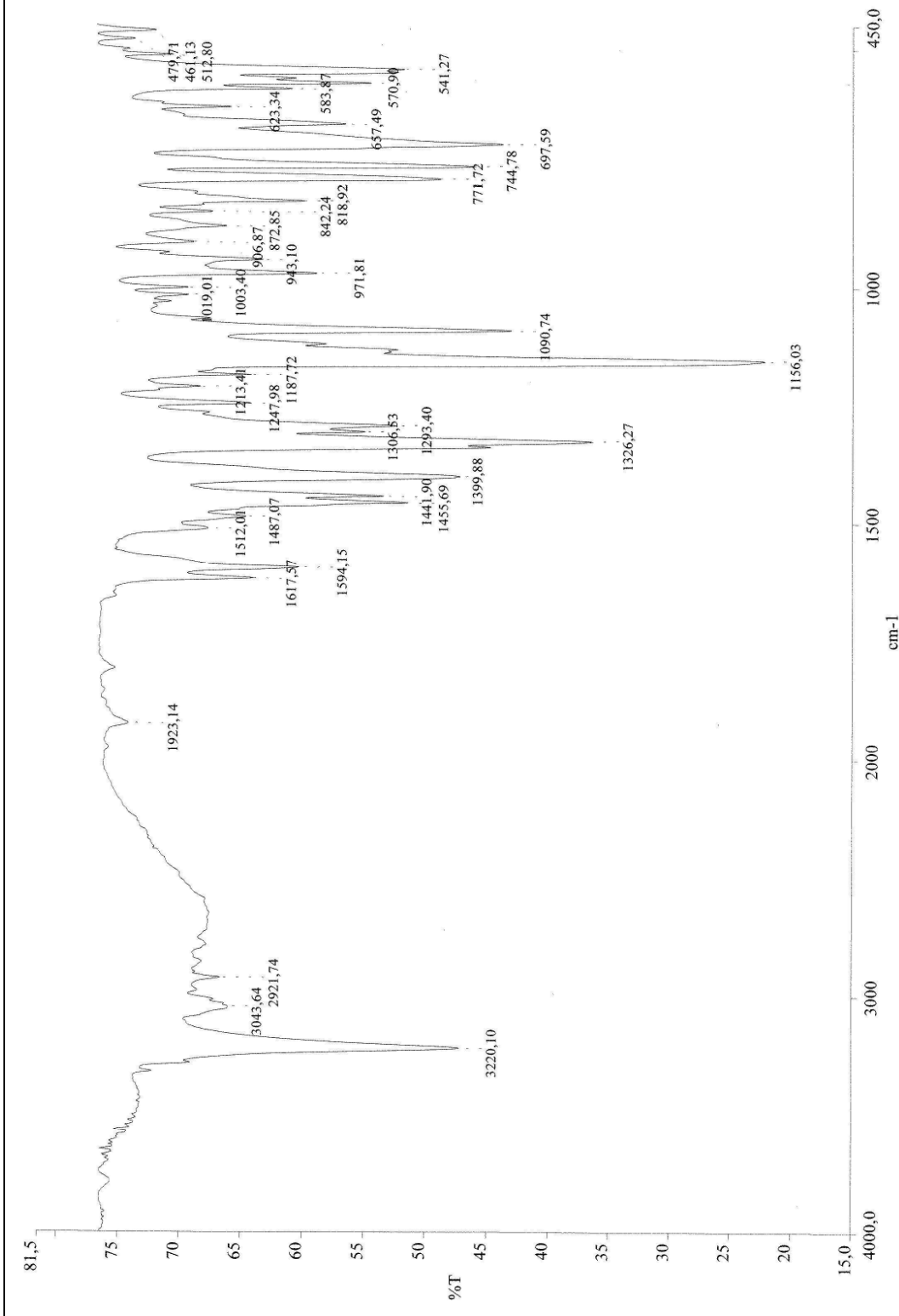
106. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J. ve Nolte, R.J.M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2173-2175.
107. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
108. Engelkamp, H. ve Nolte, R.J.M., Molecular Materials Based on Crown Ether Function-alized Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
109. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D.F. ve Armstrong, N.R., Highly Ordered Thin Films of Octasubstituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 8628-8636.
110. Gaspard, S. ve Maillard, P.H., Structure Des Phthalocyanines Tetra Tertio-Butylees Mechanisme De La Synthese, Tetrahedron, 43 (1987) 1083-1090.
111. Oliver, S.W. ve Smith, T.D., Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxide Anion, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, (1987) 1579-1582.
112. Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. ve Van Lier, J.E., The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- Tetrahydroxyphthalocyanines, Can. J. Chem., 72 (1994) 1990-1997.
113. Luo, Q., Tian, H., Chen, B. ve Huang, W., Effective Non-Destructive Readout of Photochromic Bisthiénylene-phthalocyanine Hybrid, Dyes and Pigments, 73 (2007) 118-120.
114. Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
115. George, R.D., Phthalocyanines As Thin Film Chemical Sensors, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
116. Bencj, B.A., The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
117. Penga, Y., Linb, Z., Huangb, J. ve Chenb, N., Synthesis, Separation and Characterization of Amphiphilic 2,10-di-sulfonato-18,26-di-phthalimidomethyl Phthalocyanine Zinc Di-Potassium Salt by Template Reaction, Dyes and Pigments, 67 (2005) 145-151.
118. Chaabane, R.F., Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Film Transistors: The Effects of Ozone, Mat. Sci. Eng., 26 (2006) 551 - 554.

119. Fleischer, M., Simon, E., Rumpel, E., Ulmer, H., Harbeck, M., Wandel, M., Fietzek, C., Weimar, U. ve Meixner, H., Detection of Volatile Compounds Correlated To Human Diseases through Breath Analysis with Chemical Sensors, Sensors and Actuators, 83 (2002) 245-249.
120. Hohnholza, D., Steinbrecherb, S. ve Hanack, M., Applications of Phthalocyanines in Organic Light Emitting Devices, J. Mol. Struc., 521 (2000) 231–237.
121. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.(Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York, 1996.
122. Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties., J. Chem. Soc., Chem. Com., (1986) 932-933.
123. Langa, F. ve Barra, E., Contemp. Org. Synth., (1997) 373-386.
124. Lewis, D.A. ve Summers, J.D., J. Polym. Sci., 30 (1992) 1647-1653.
125. Fini, A. ve Breccia, A., Pure Appl. Chem., 71 (1999) 4573-4579.
126. Coquerel, Y. ve Rogriguez, J., Eur. J. Org. Chem., (2008) 1125-1132.
127. Batonow, G.M., Berezhetskaya, N.K., Kossy, I.A. ve Magunov, A.N., Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
128. Whittaker, A.G., Michael, D. ve Mingos, P., J. Chem. Soc., (1995) 2073-2079
129. Loupy, A., Hamelin, J. ve Mathe, D., Synthesis, (1998) 1213.
130. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Countaining Four Pyridyl Groups, Transition Metal Chemistry, 692 (2007) 2436-2440.
131. Perrin, D.D. ve Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1989.
132. Landini, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Pcrhydrotribenzohexaoxa-diaza[8.8.8]eicosane), Synthesis, (1978) 223-225.
133. Topal, G., Demirel, N., Toğrul, M., Turgut, Y. ve Hoşgören, H., Facile Synthesis of Mono and Dibenzo *N,N'* Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives, J. Heterocyclic Chem., 38 (2001) 281-284.
134. Yıldız, S.Z. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallo-Phthalocyanines Containing Four 17-Membered Dioxo-Triaza Macrocycles, New J. Chem., 22 (1998) 1365-1369.

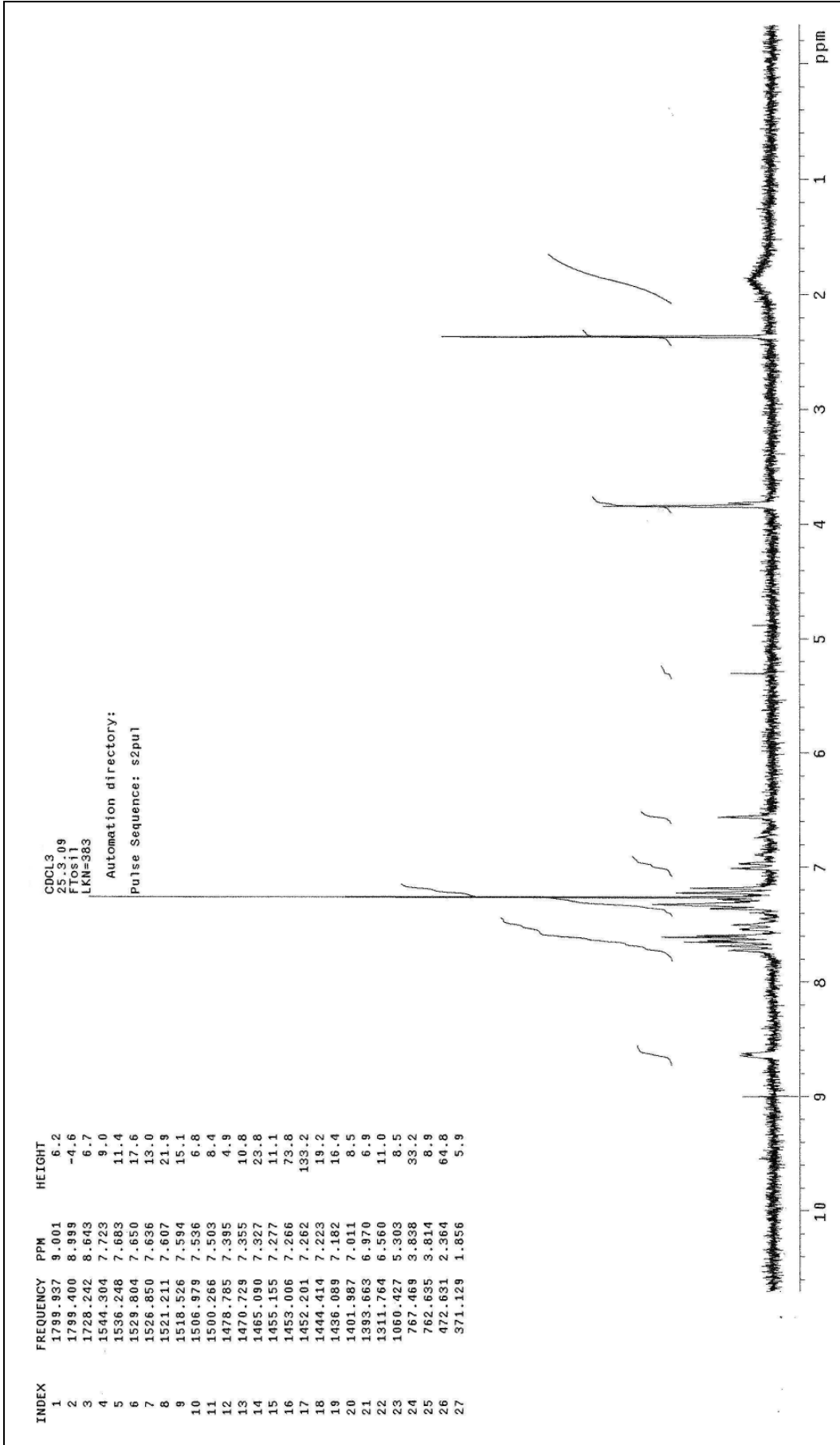
135. Wöhrle, D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted-1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
136. Gürek, A. G. ve Bekaroğlu Ö., Tetrathia Macrocycle-bridged Dimeric with Hekzaxis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 227-237.
137. Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D. ve Değirmencioğlu, İ., Synthesis and Characterization of New Metal-free Phthalocyanine Substituted with Four Diazatetra-thiamacrobicyclic Moieties, J. Chem Soc. Chem. Commun., (2001) 285-286.
138. Kuhn, W.E. 2-nitroflourene and 2-aminoflourene, Organic Syntheses, Coll., 2 (1943) 447.
139. Pullen, A.E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., Syhthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substituted Dinitriles and Porphyrazines, Eur. J. Inorg. Chem., (1999) 269.
140. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69.

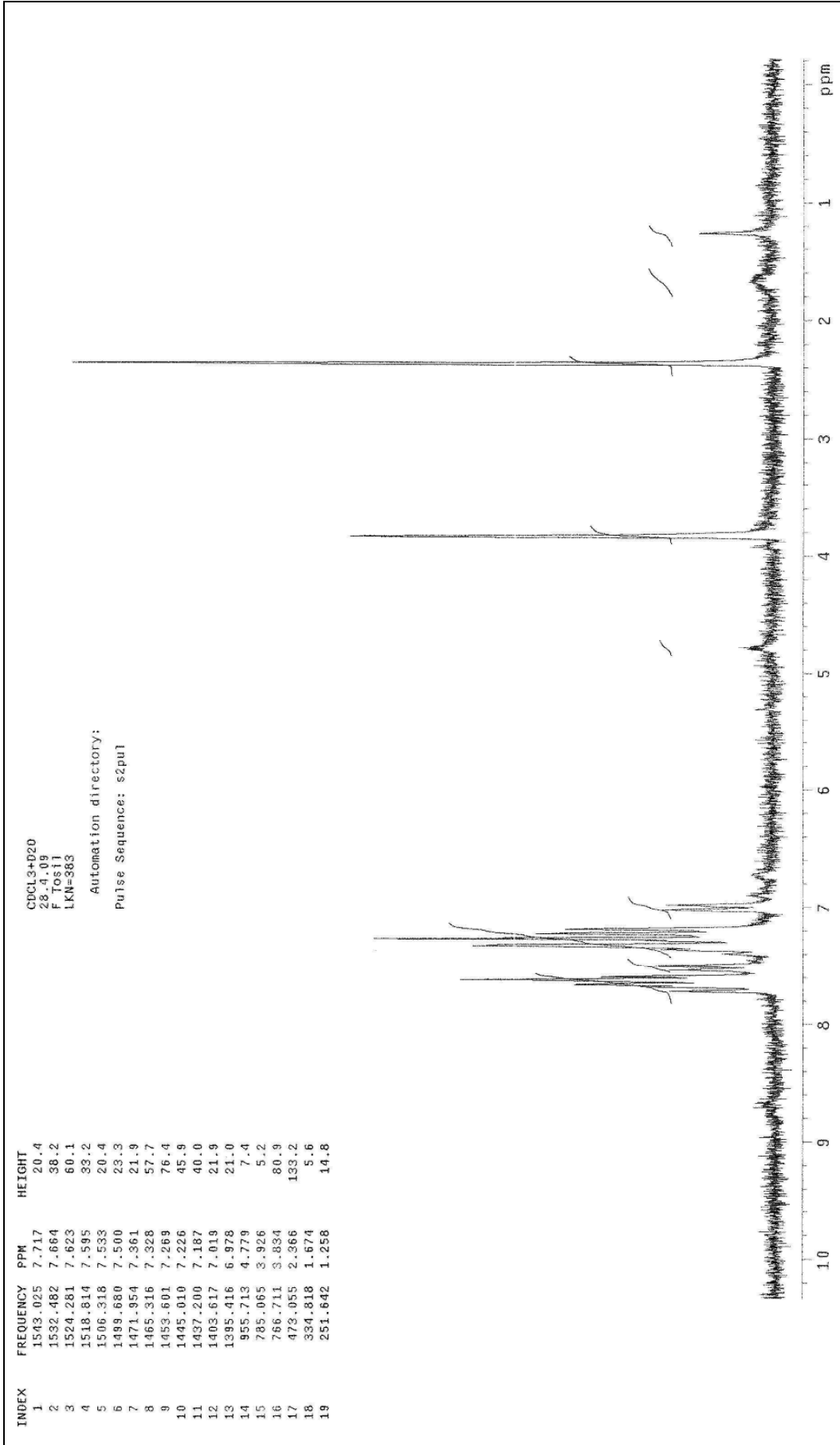
7. EKLER

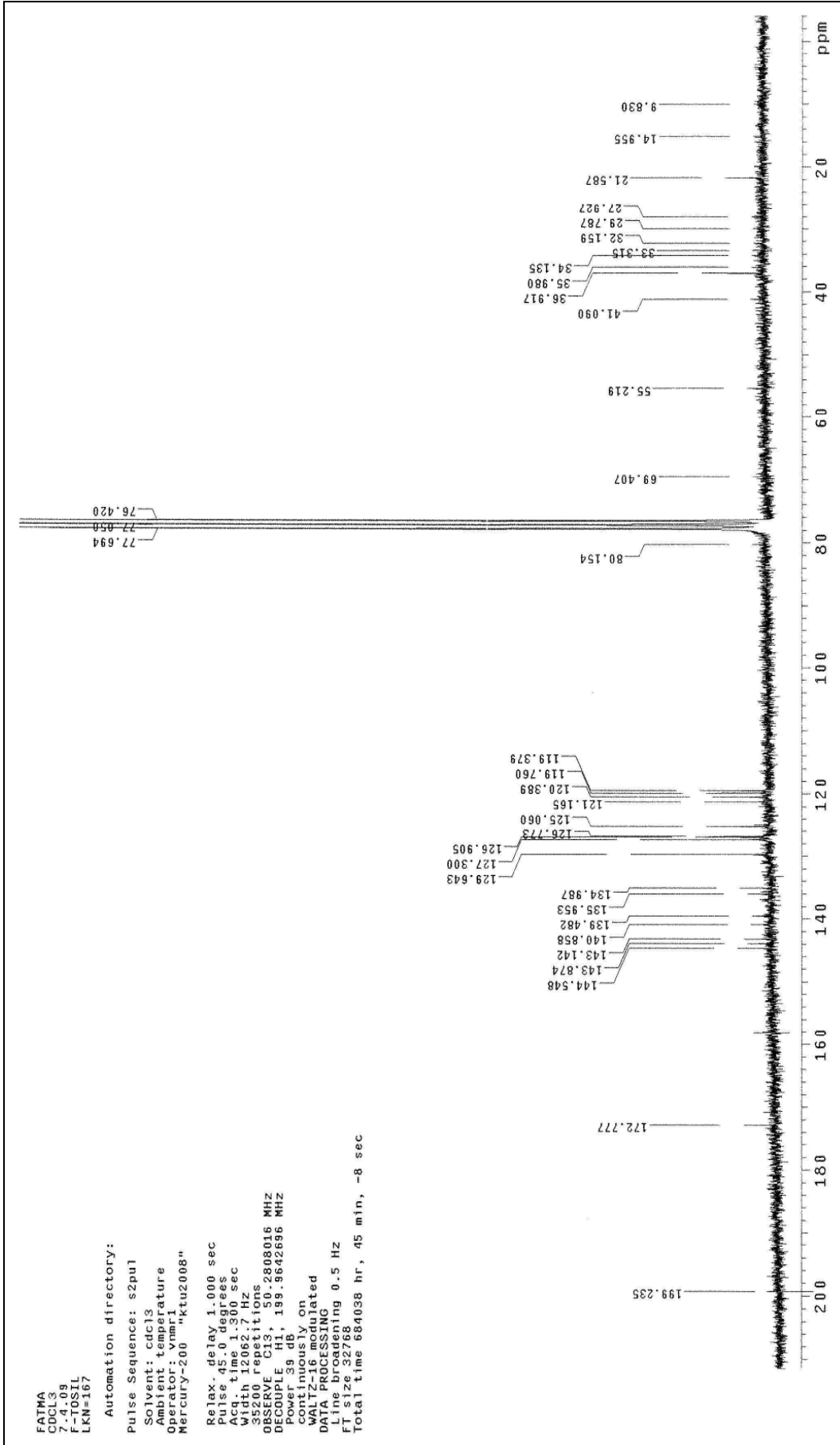
Ek Şekil

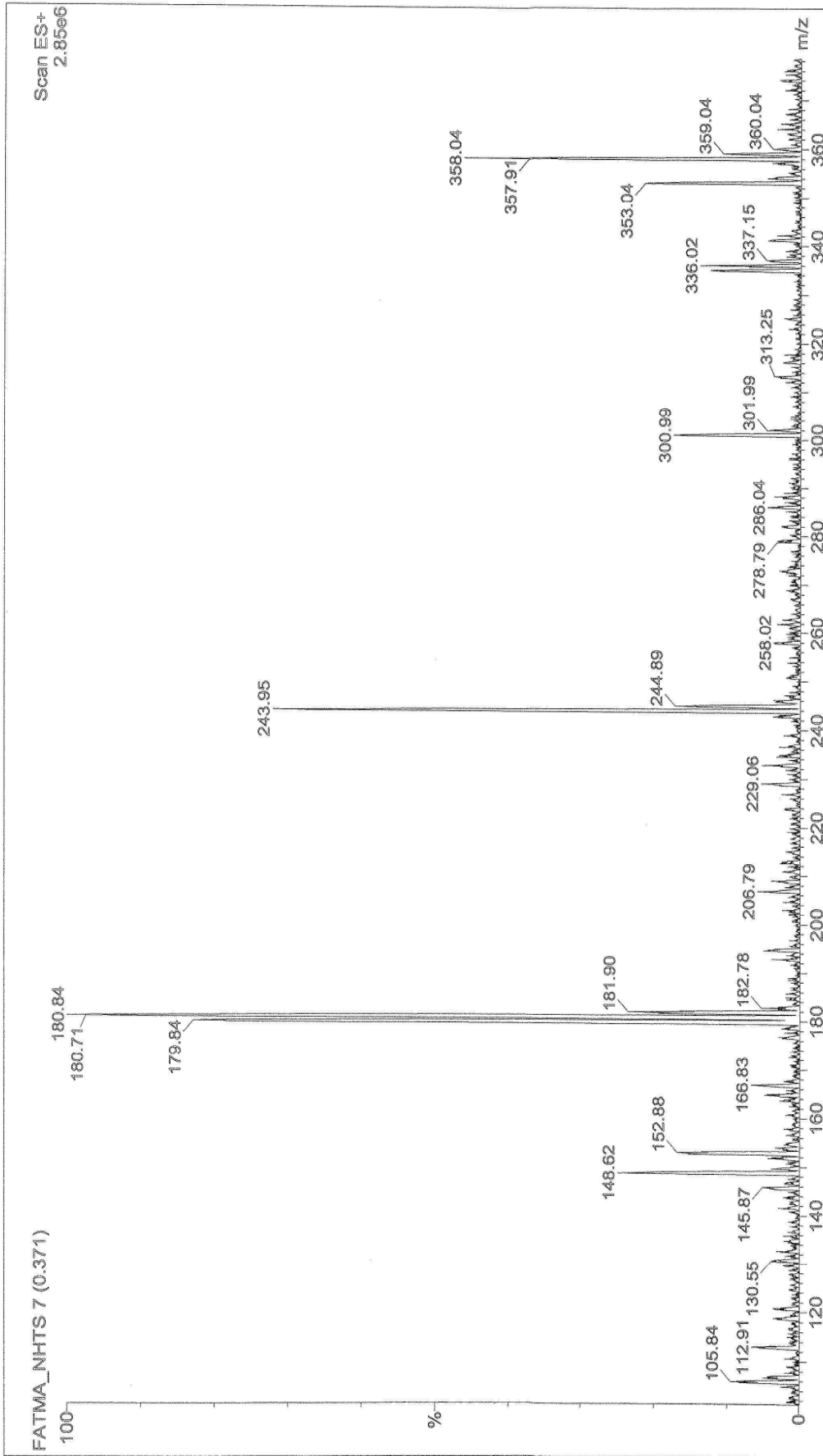


Ek Şekil 1. (3) Bileşiminin IR spektrumu

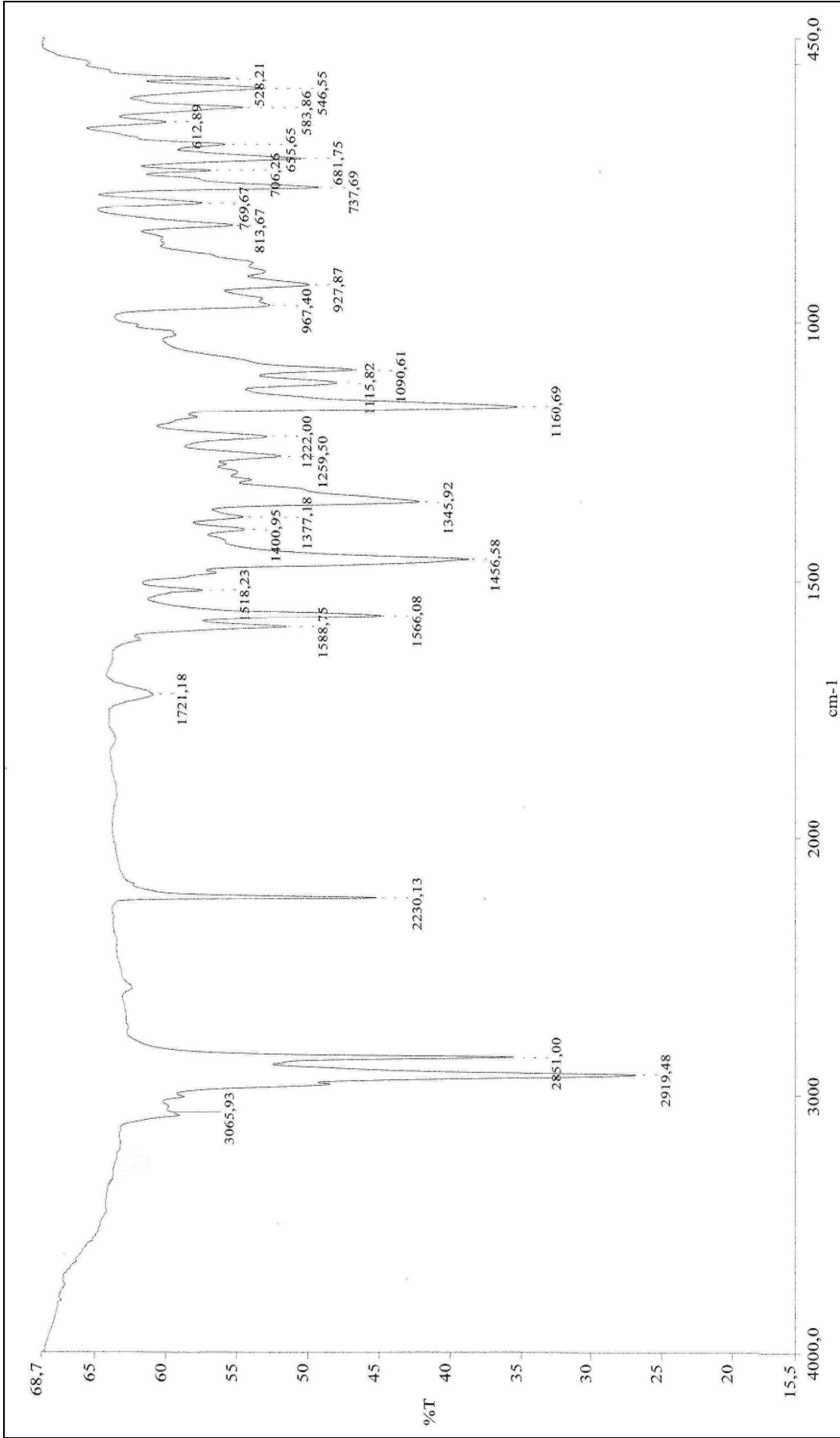
Ek Şekil 2. (3) Bileşiminin ¹H-NMR spekturumu


 Ek Şekil 3. (3) Bileşiminin D₂O ¹H-NMR spekturumu

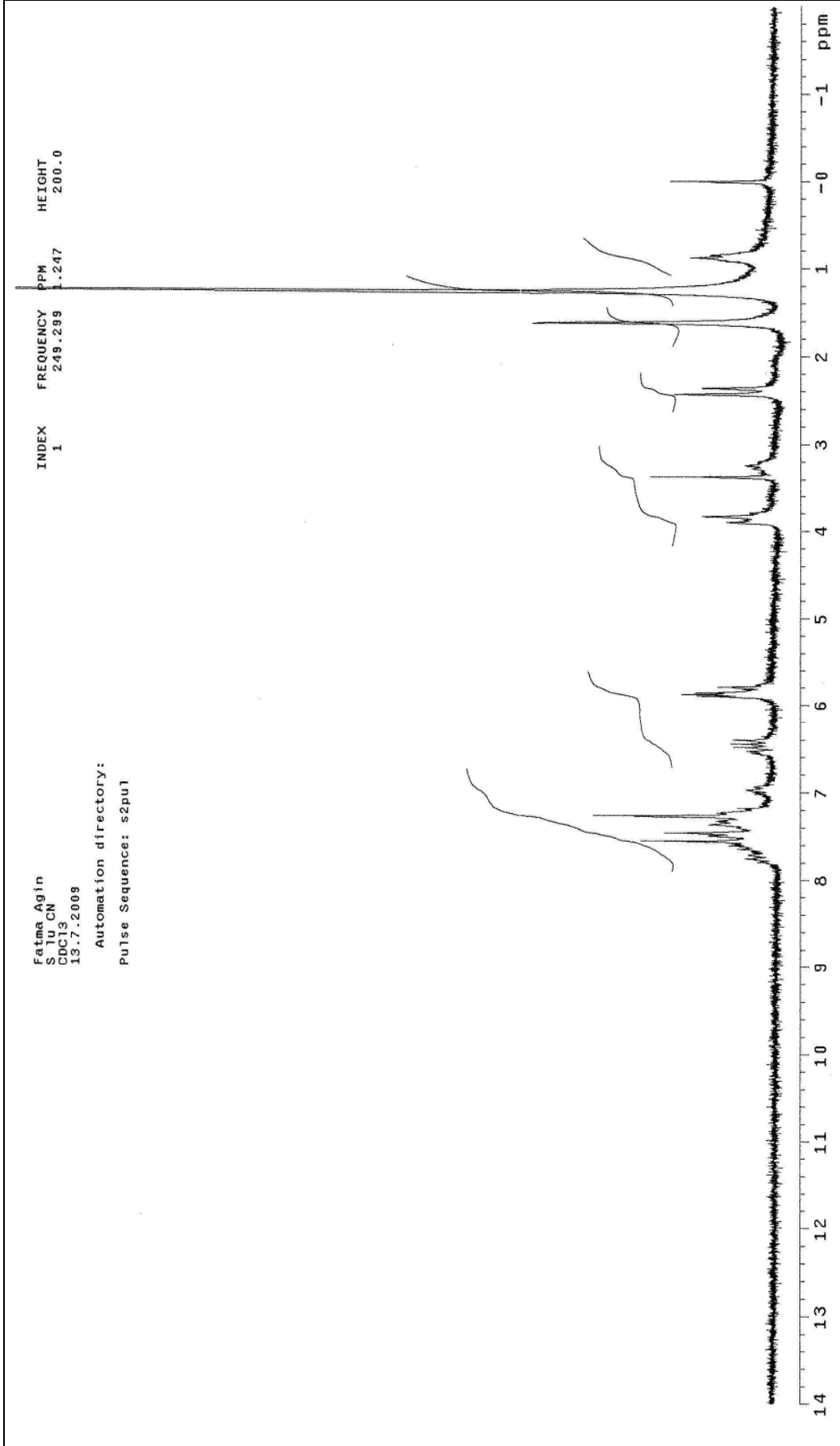
Ek Şekil 4. (3) Bileşiği ¹³C NMR spektrumu

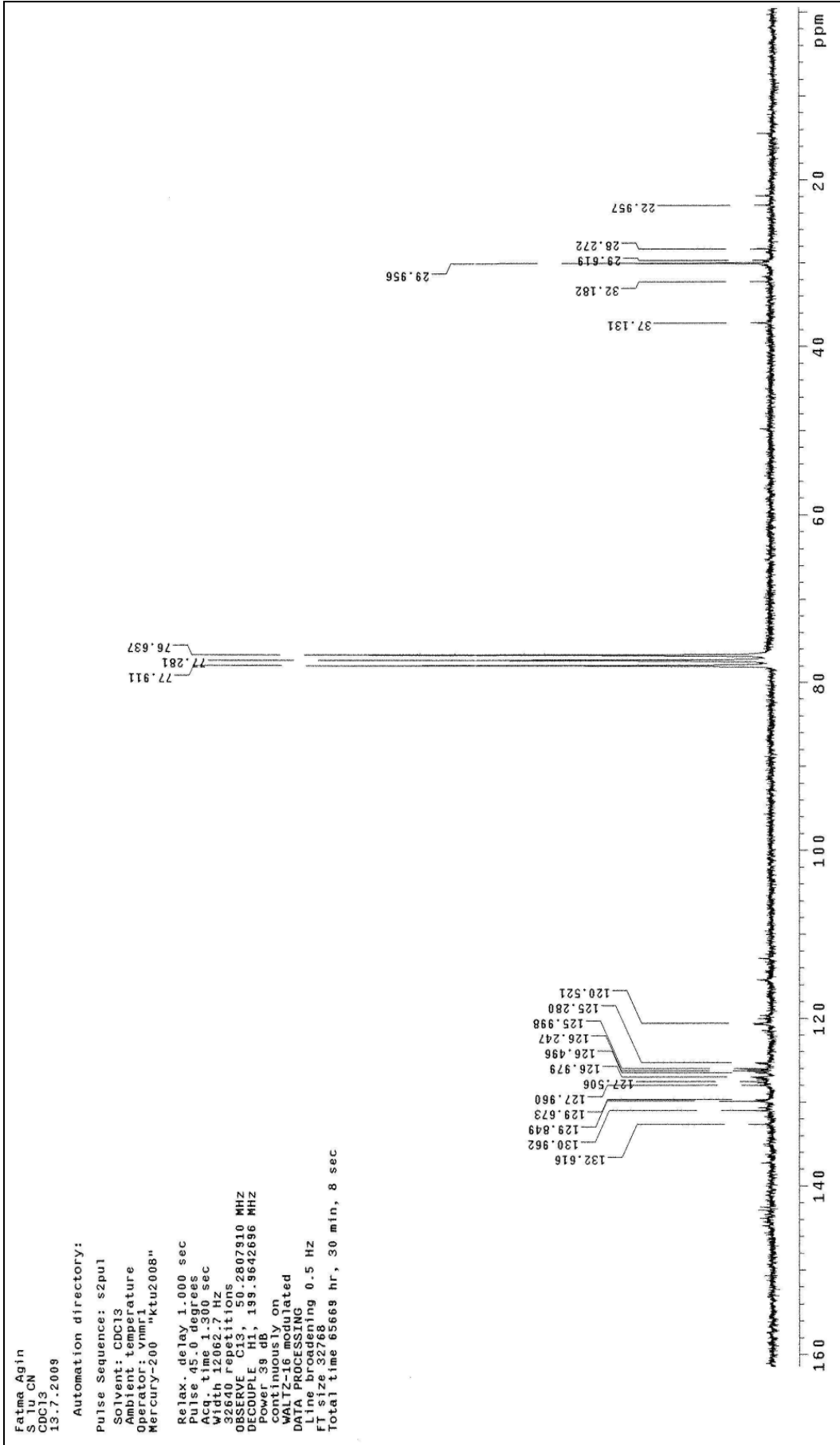


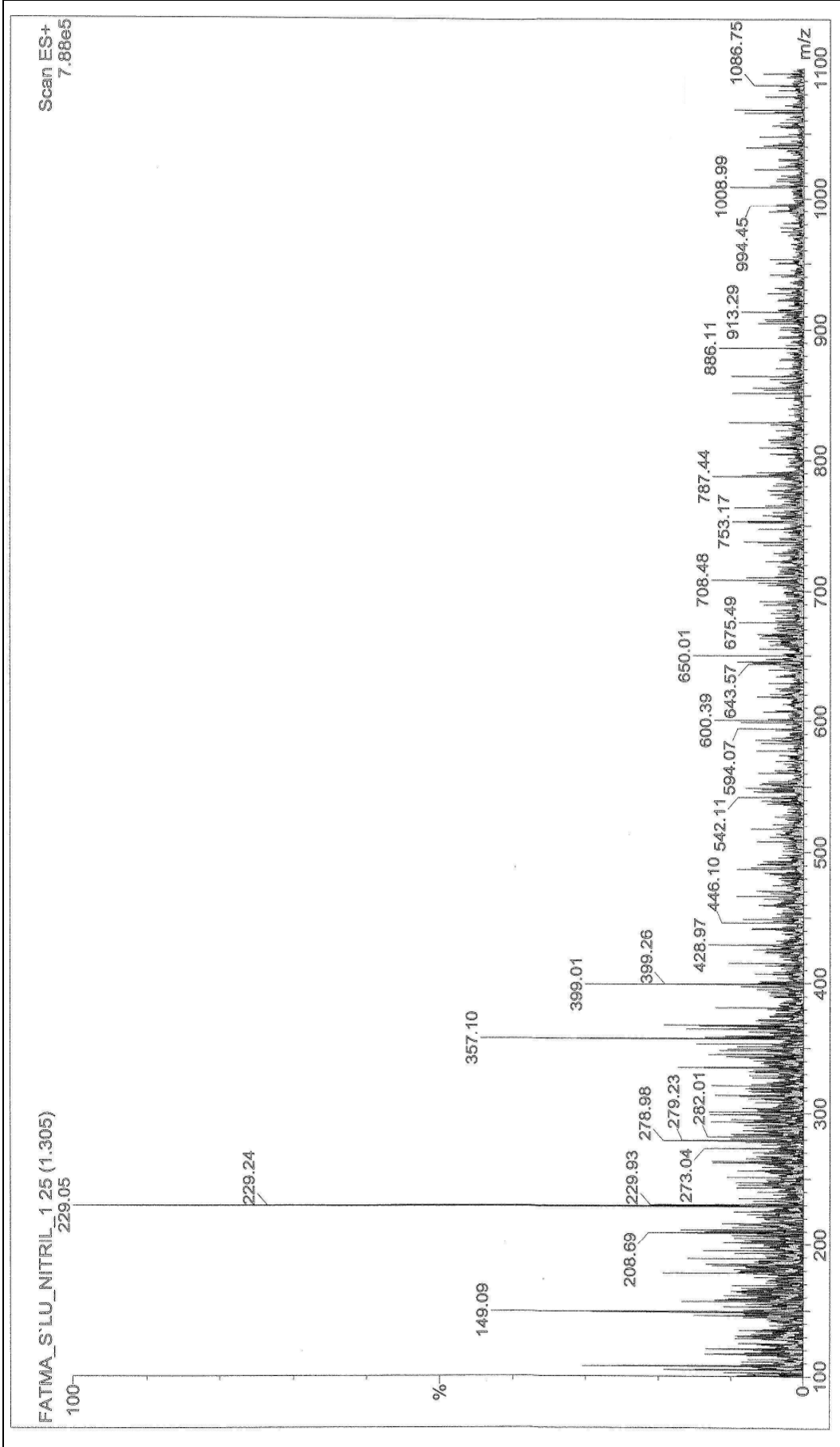
Ek Şekil 5. (3) Bileşiği Kütle spekturumu



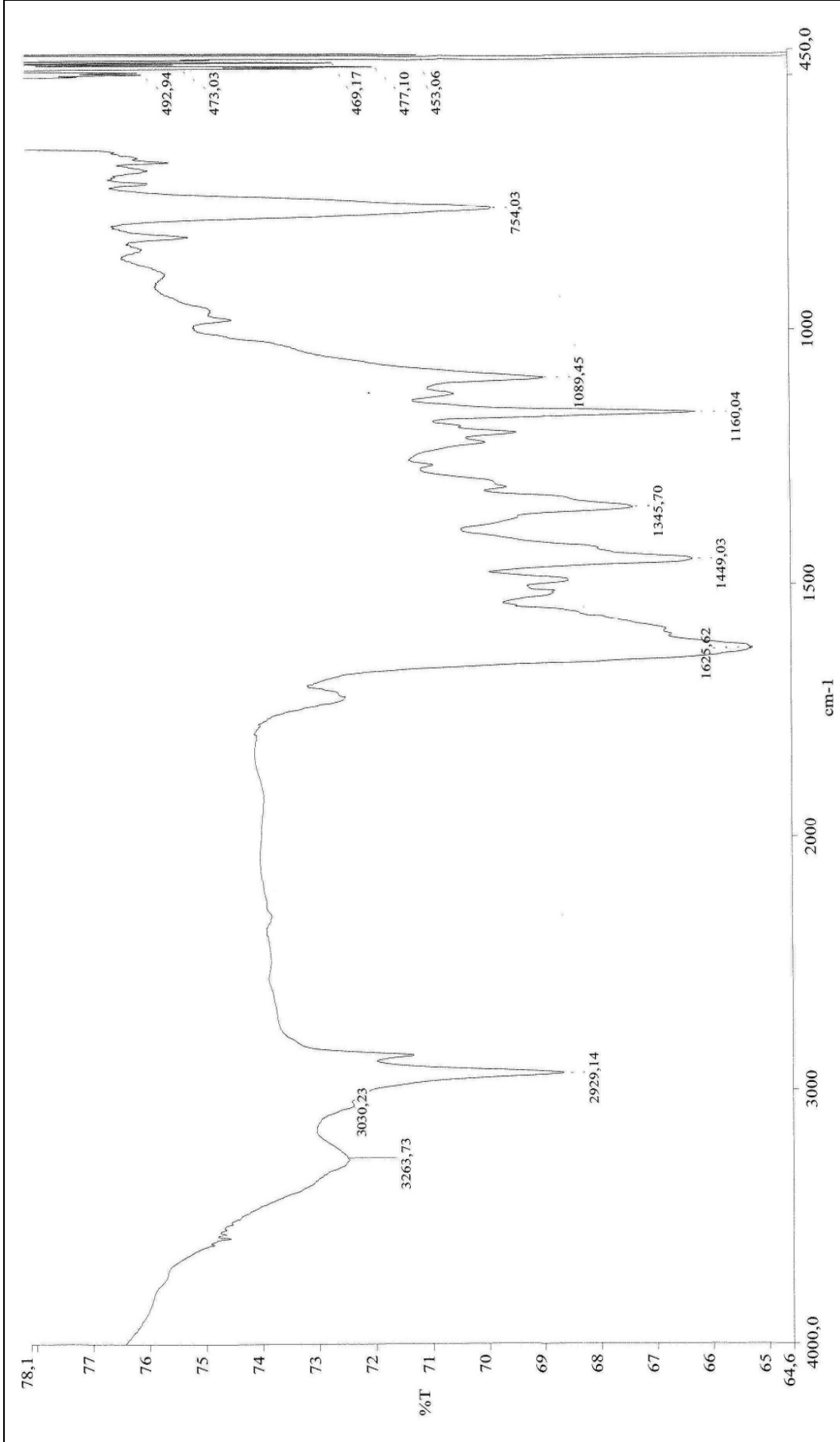
Ek Şekil 6. (5) Bileşiği IR spekturumu

Ek Şekil 7. (5) Bileşiği ¹H-NMR spekturumu

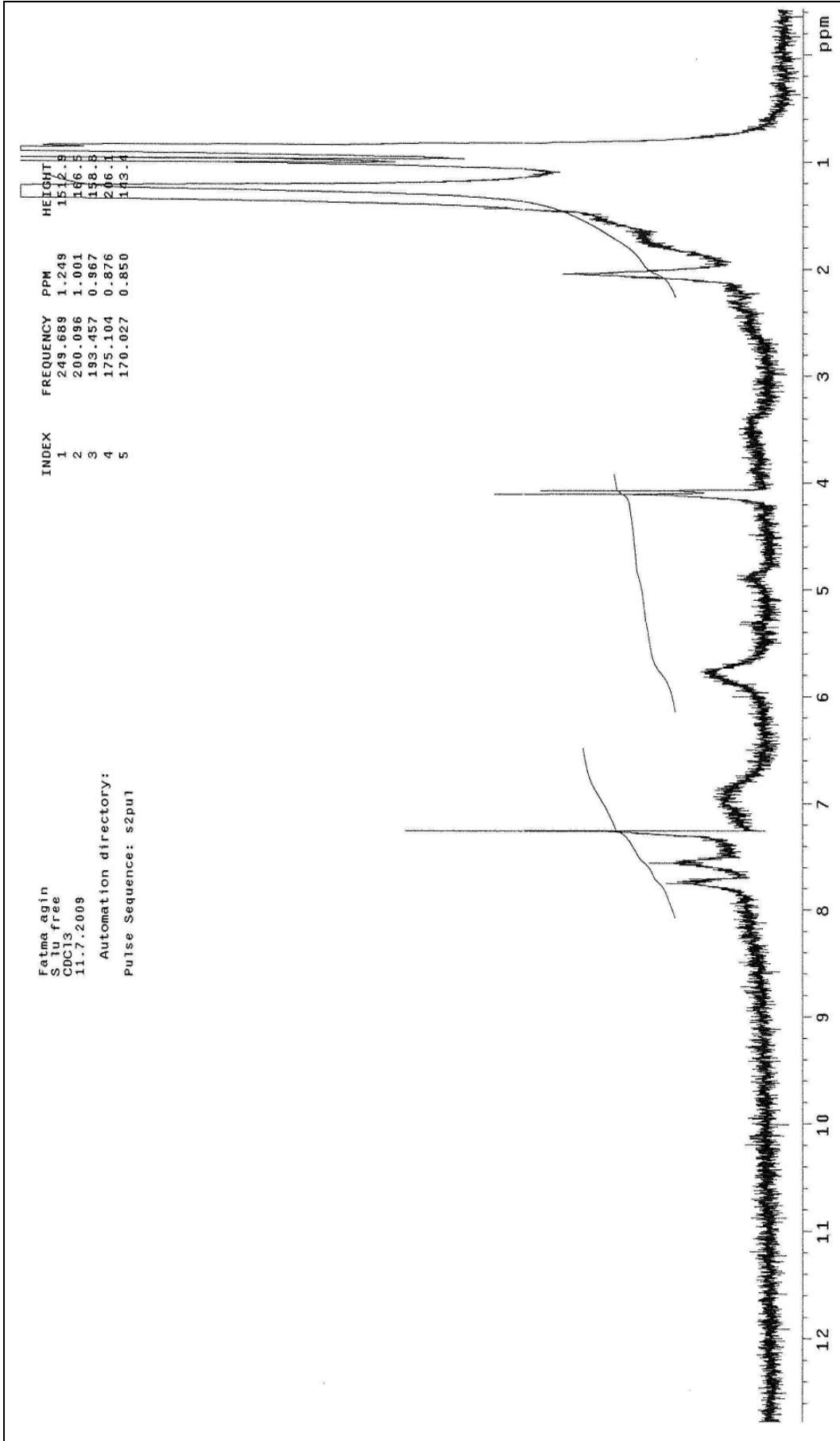
Ek Şekil 8. (5) Bileşiği ^{13}C NMR spektrumu



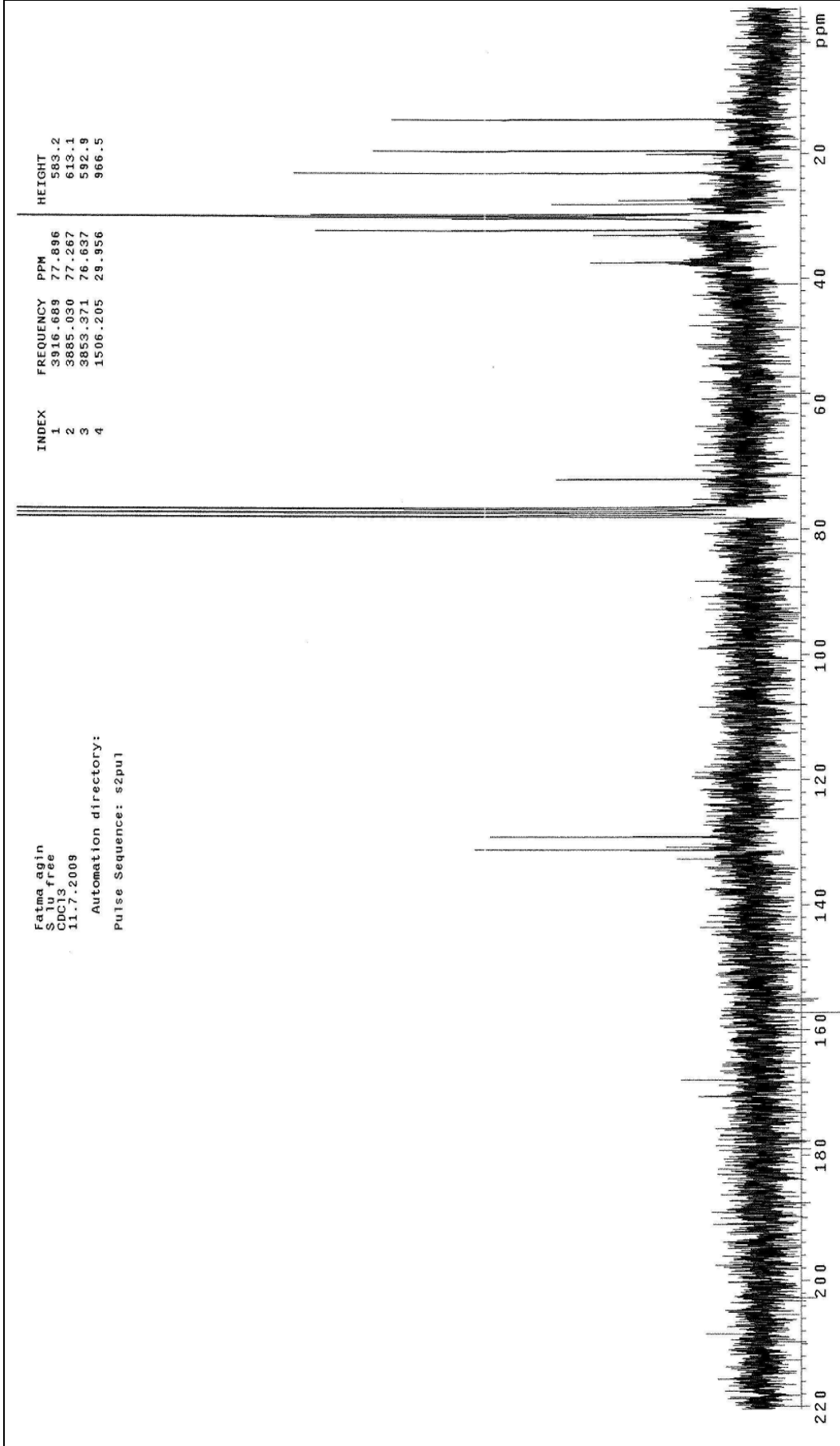
Ek Şekil 9. (5) Bileşiği Kütle spekturumu

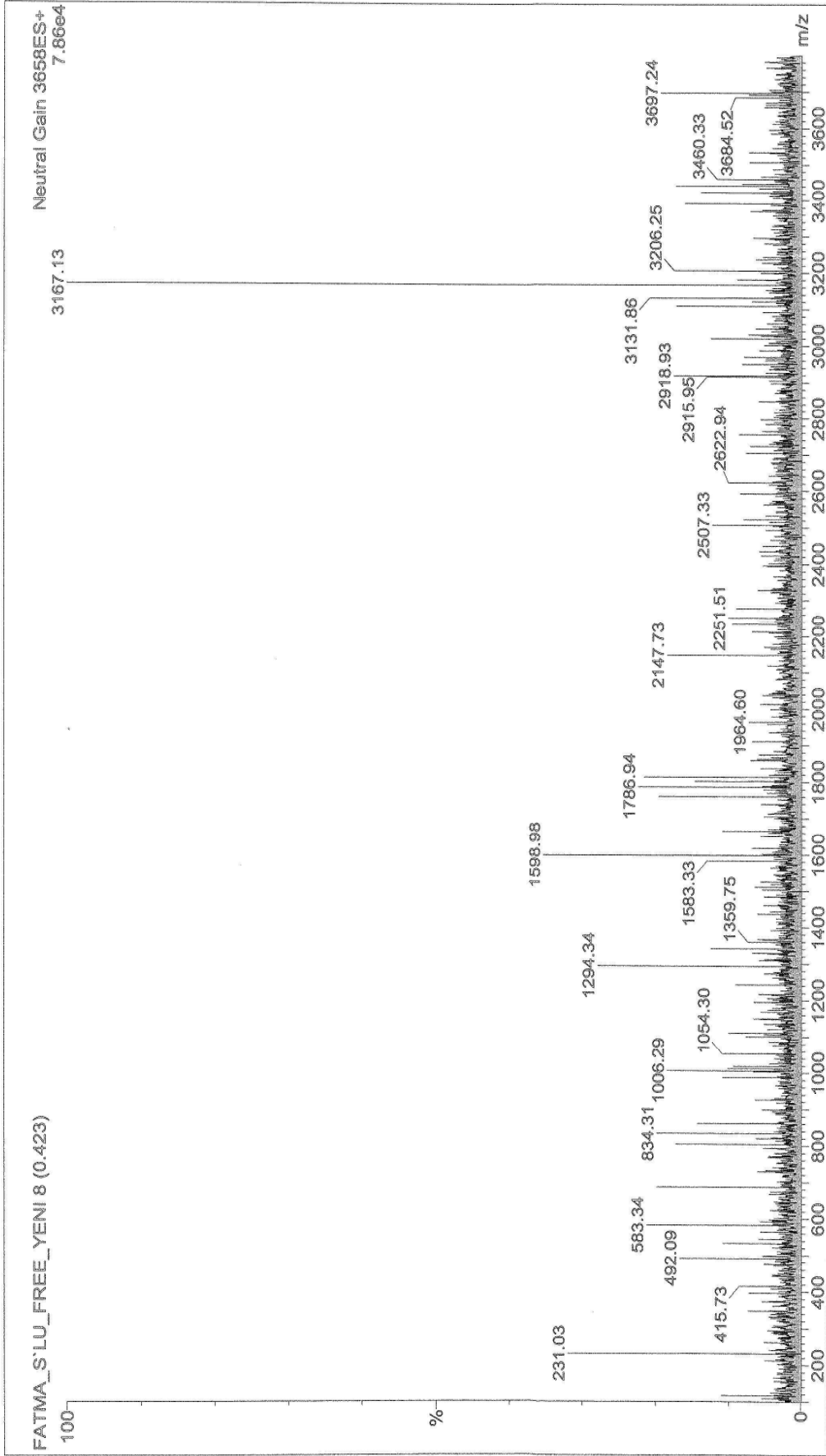


Ek Şekil 10. (6) Bileşiği IR spektrumu

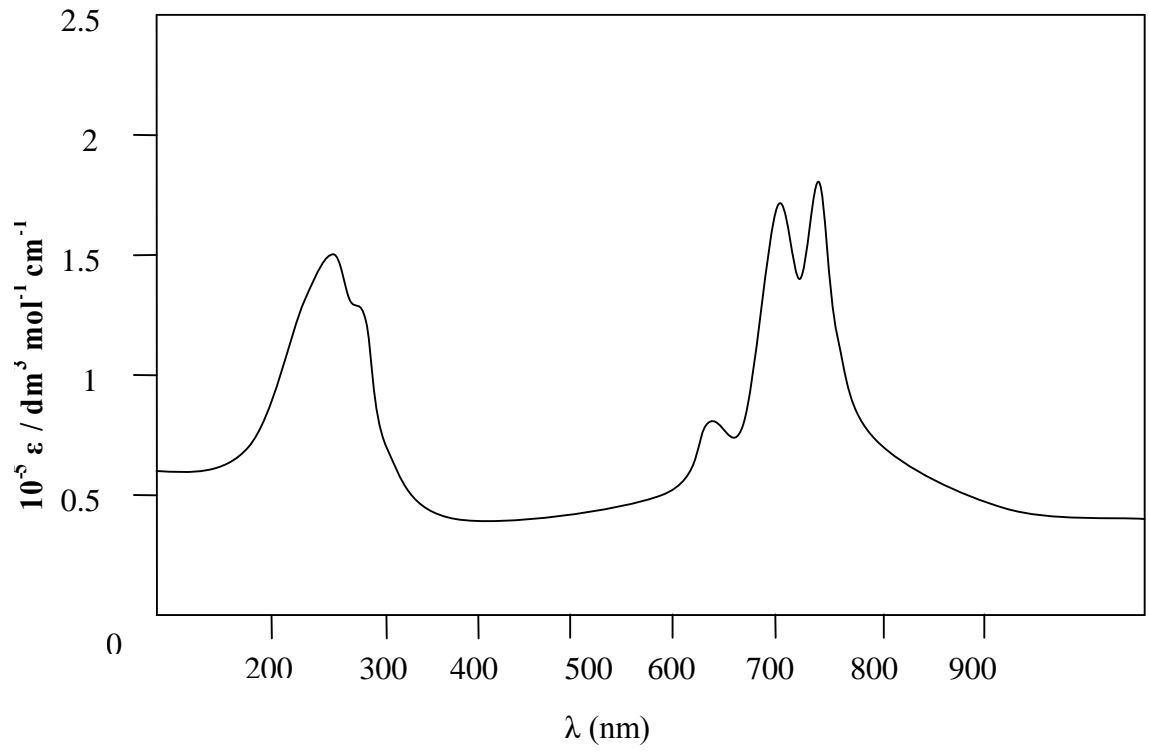


Ek Şekli 11. (6) Bileşiği 1H-NMR spekturumu

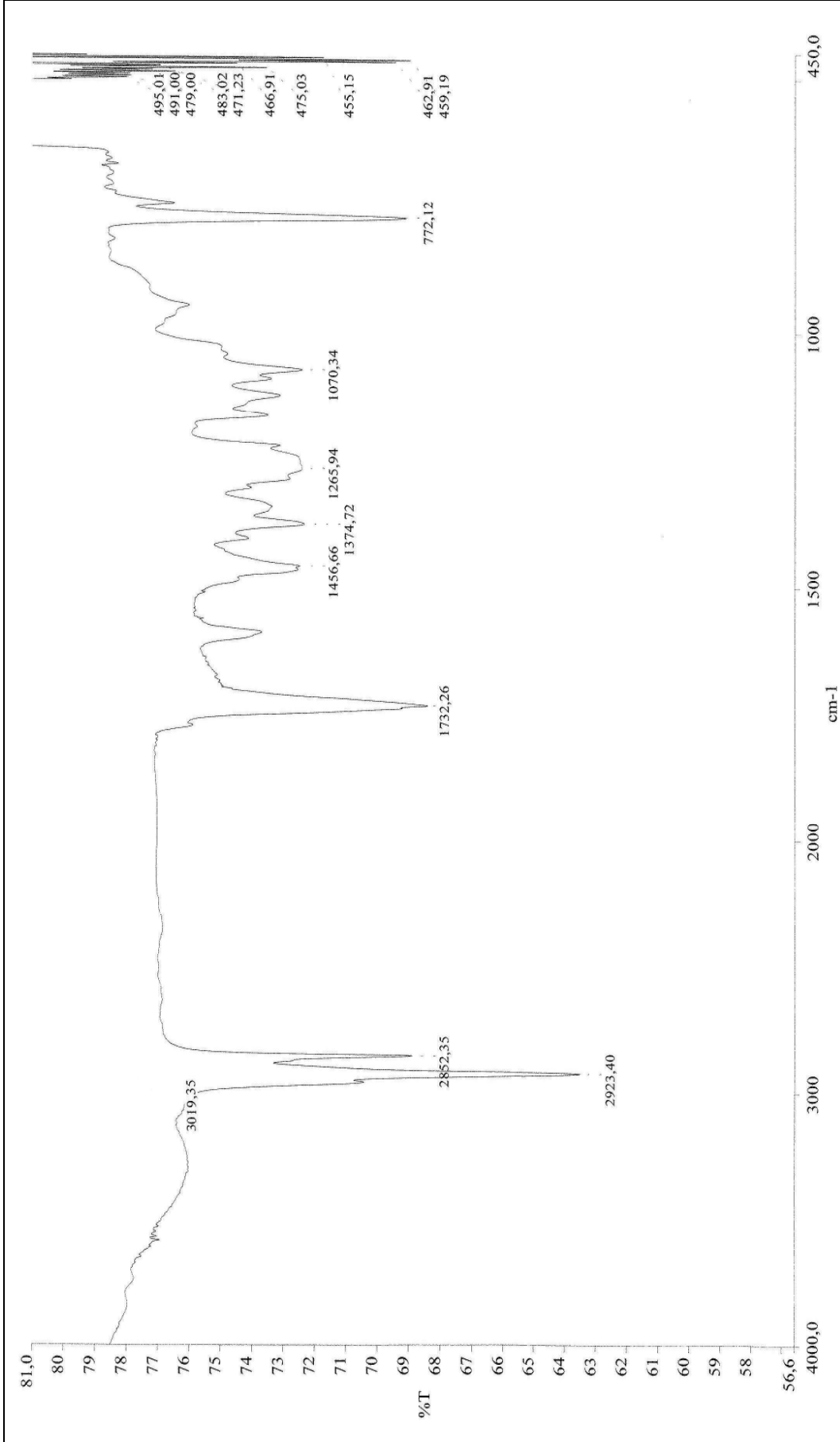
Ek Şekil 12. (6) Bileşiği ^{13}C NMR spekturumu



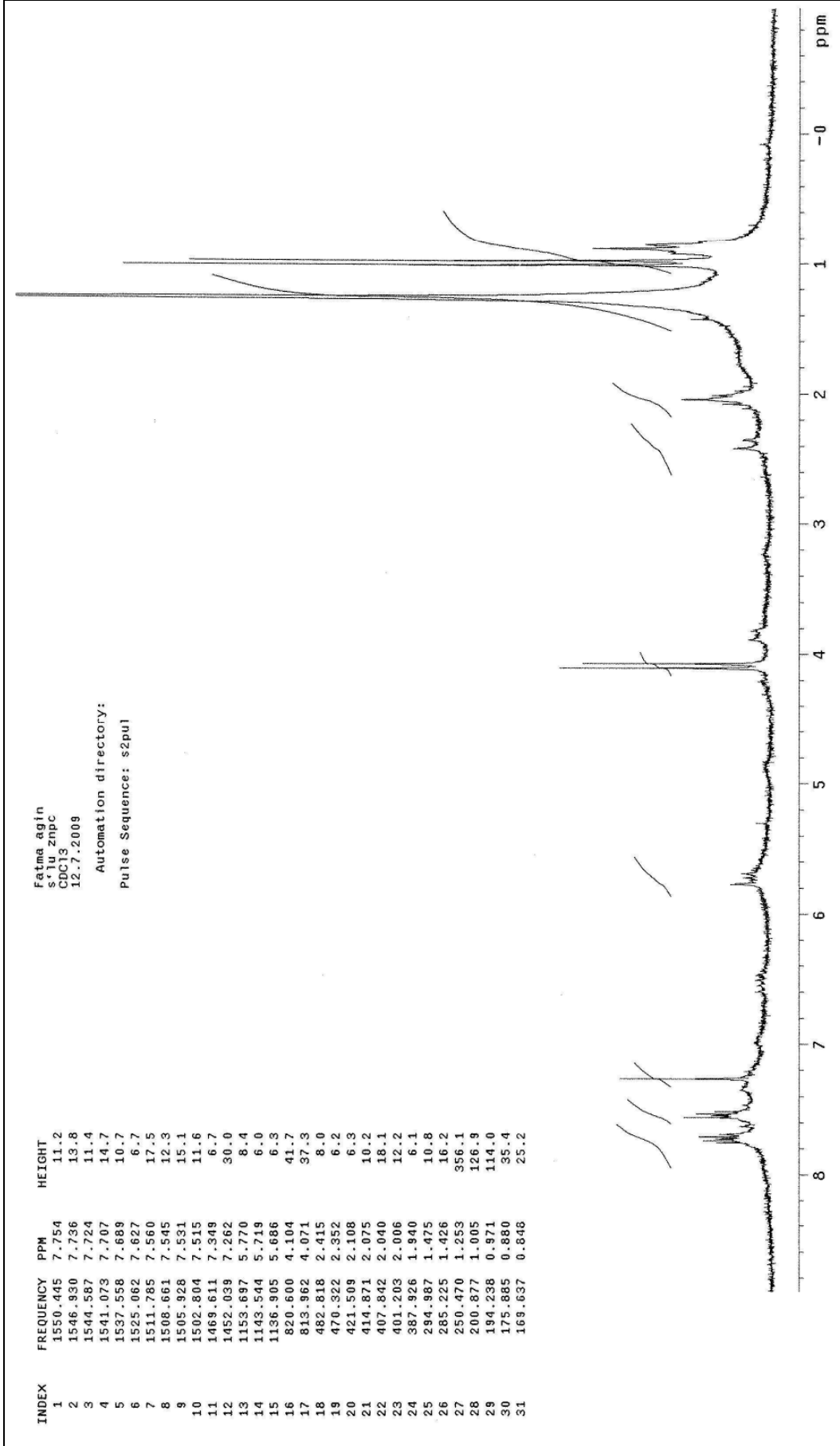
Ek Şekil 13. (6) Bileşiği Kütle spekturumu

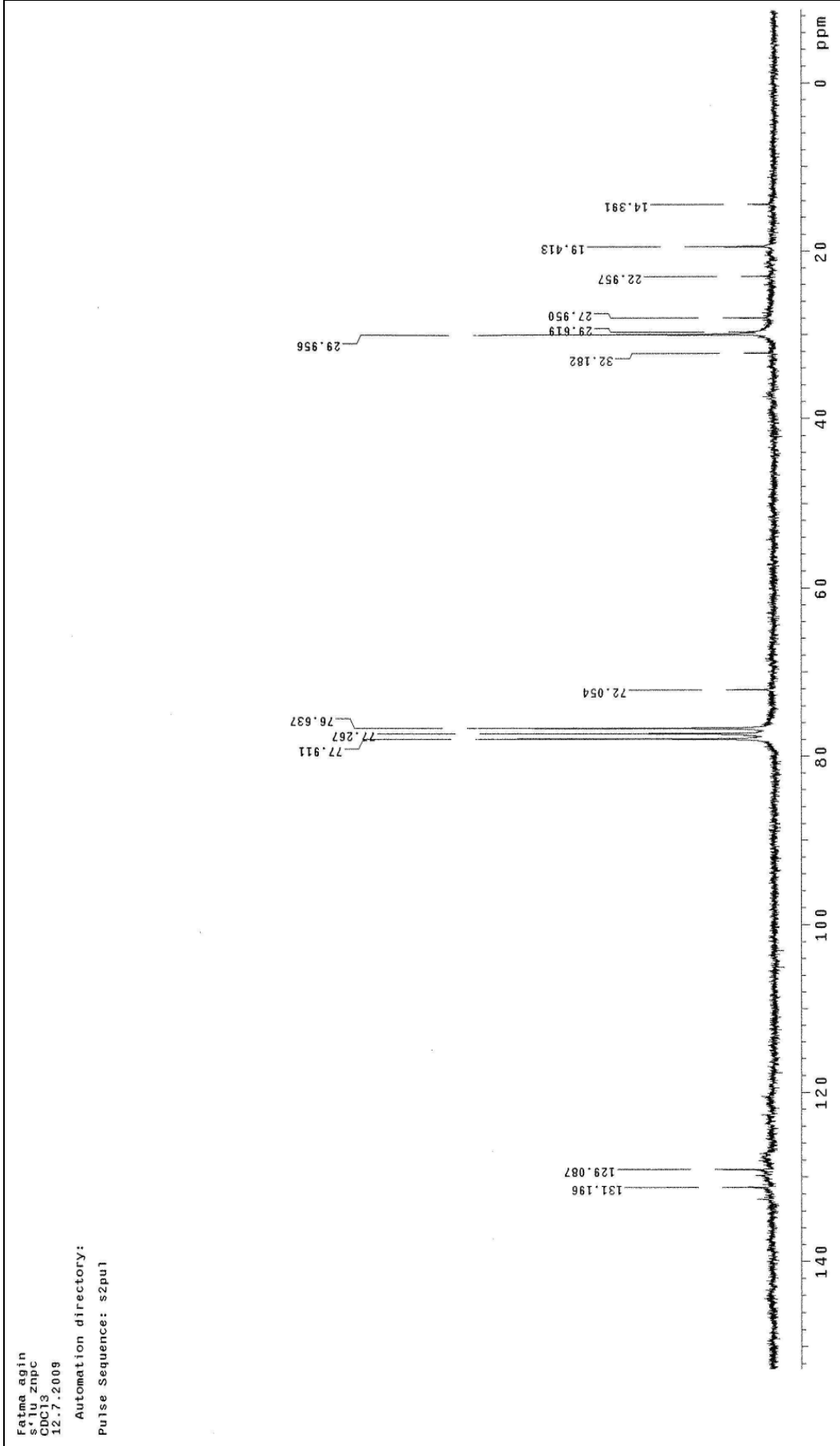


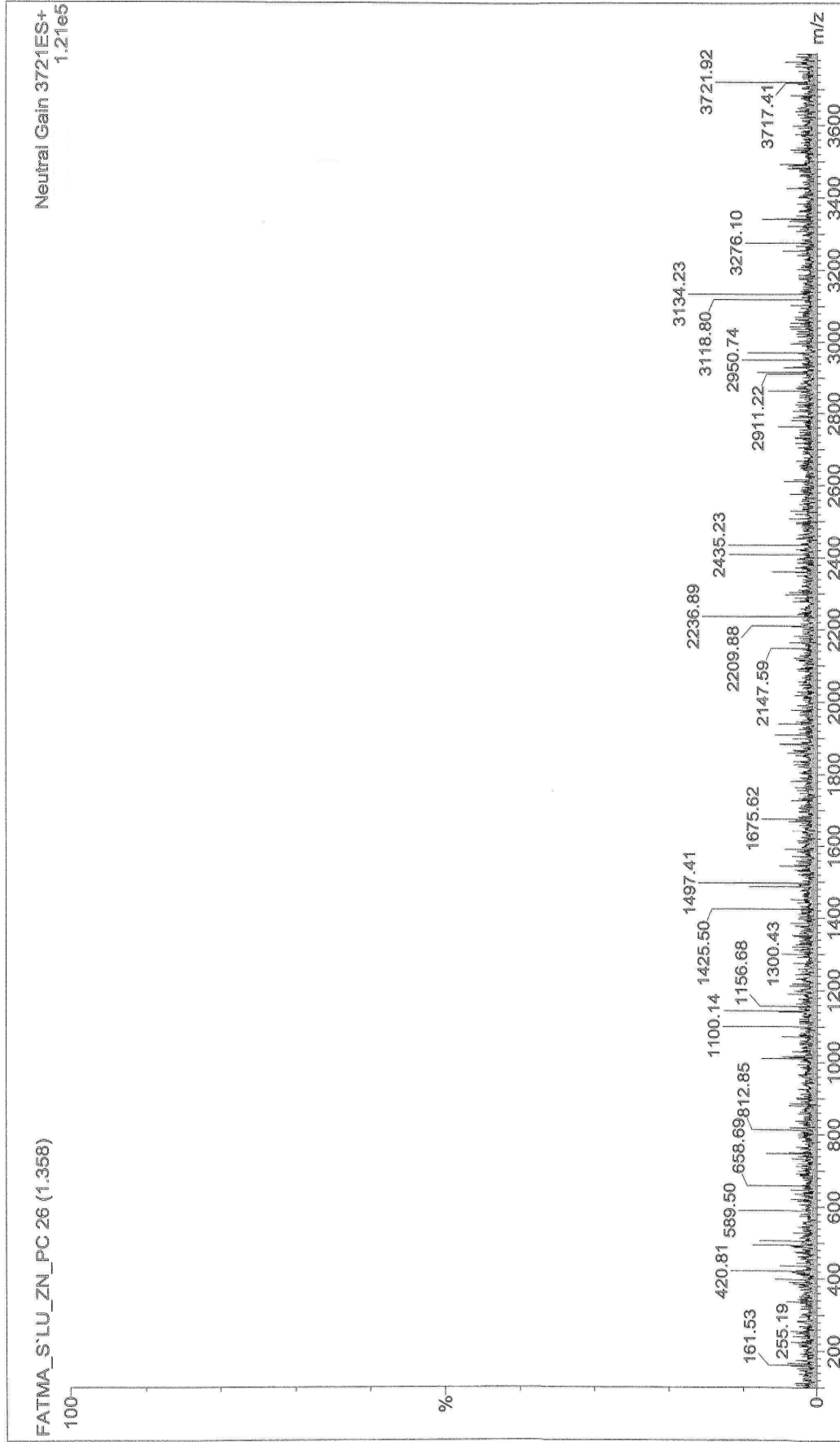
Ek Şekil 14. (6) Bileşiği UV-vis spektrumu



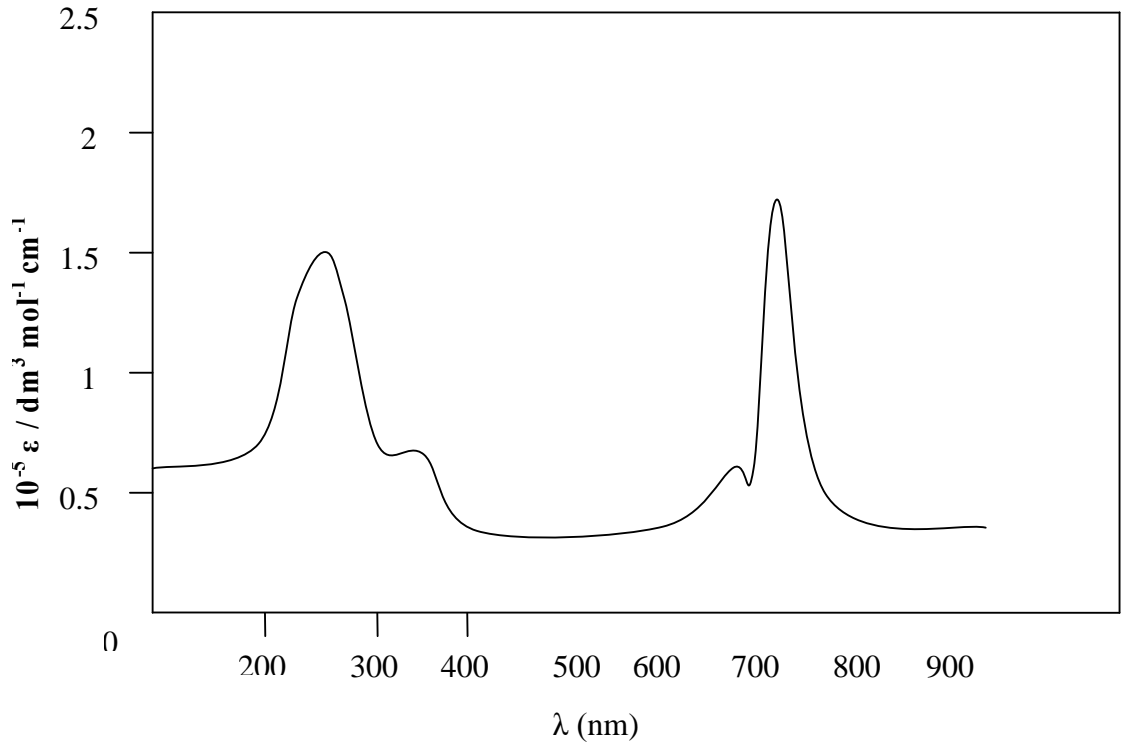
Ek Şekil 15. (7) Bileşiği IR spekturumu

Ek Şekil 16. (7) Bileşiği ¹H-NMR spekturumu

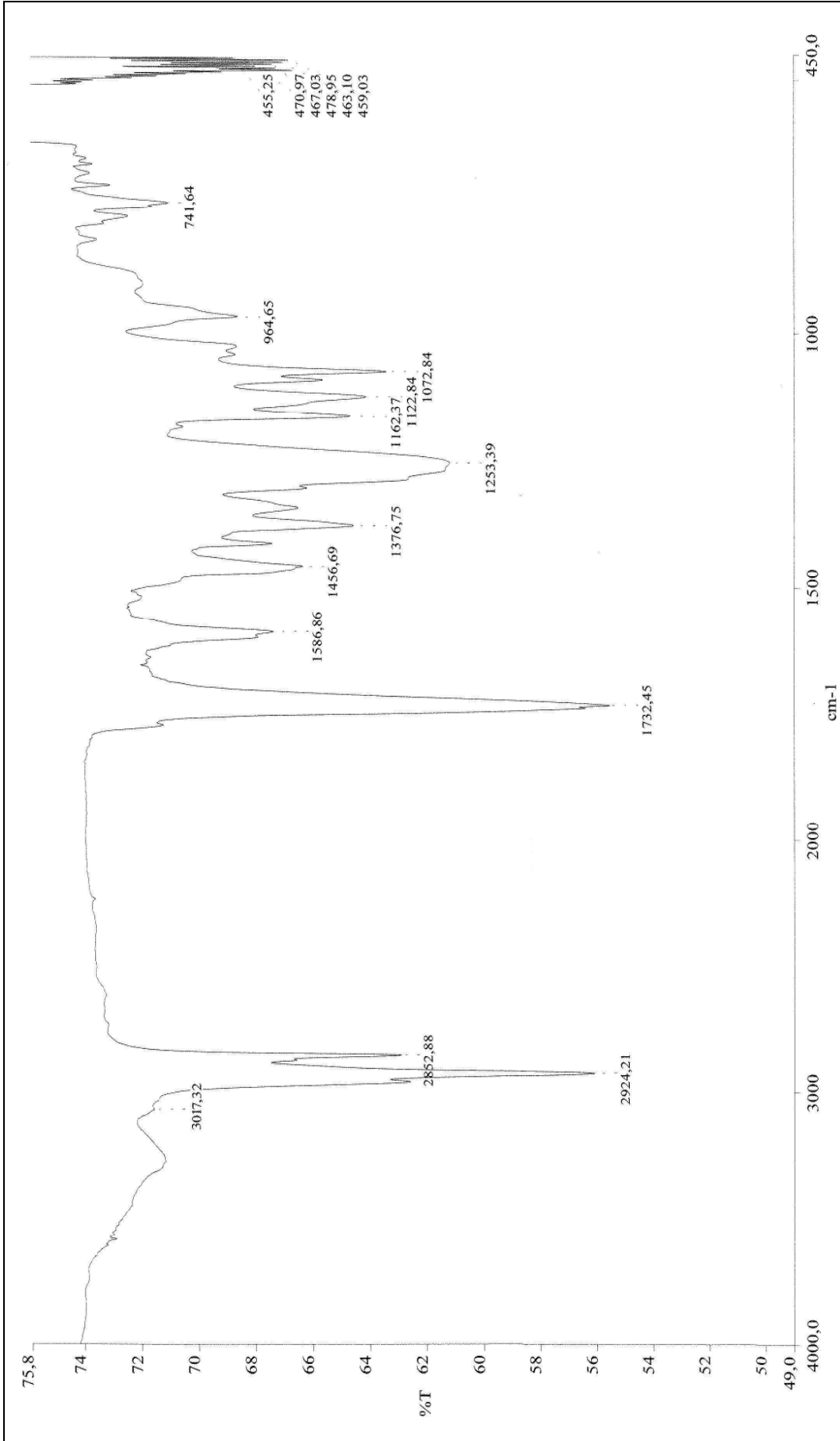
Ek Şekli 17. (7) Bileşiği ^{13}C NMR spekturumu



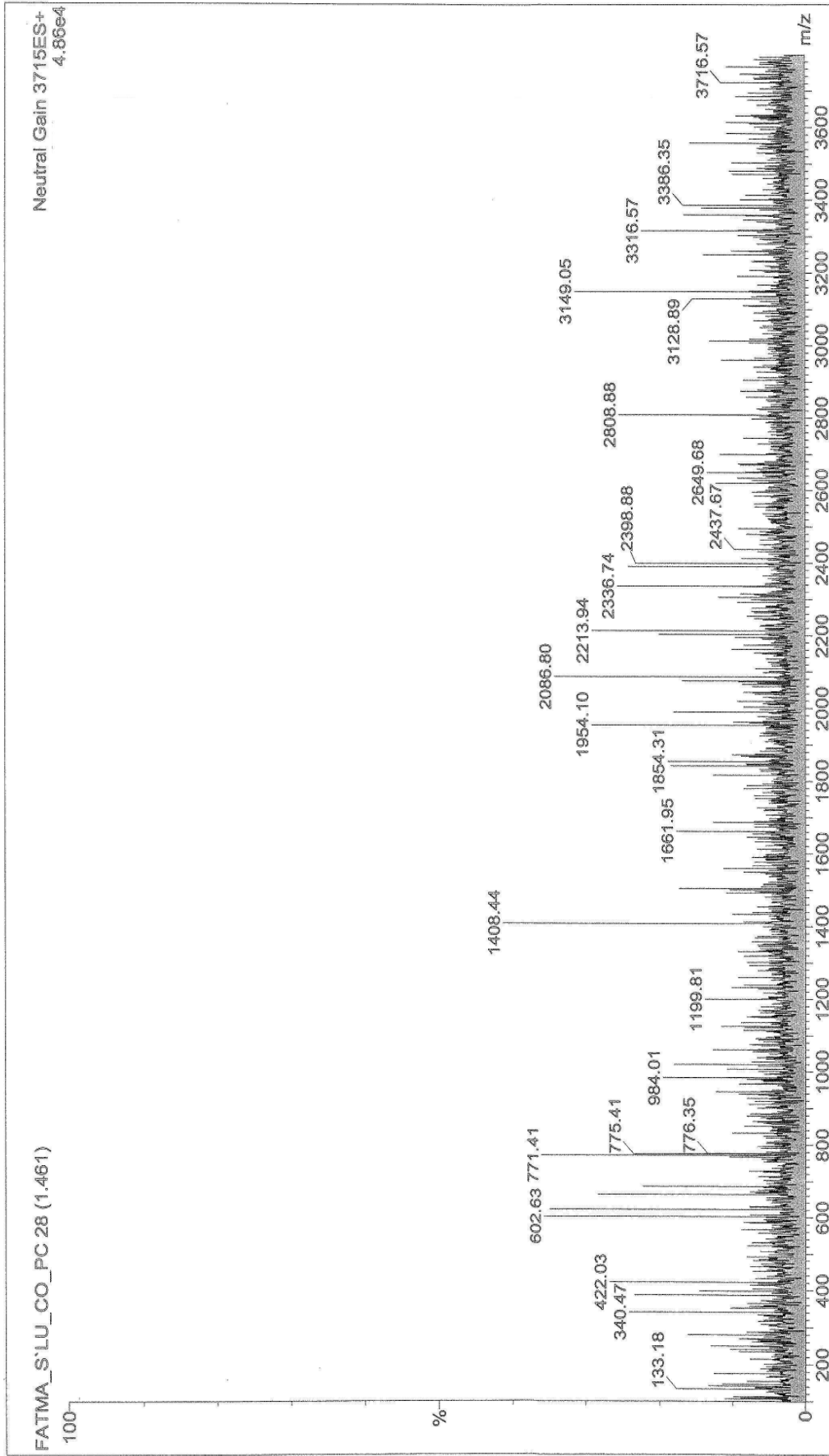
Ek Şekil 18. (7) Bileşiği Kütle spektrumunu



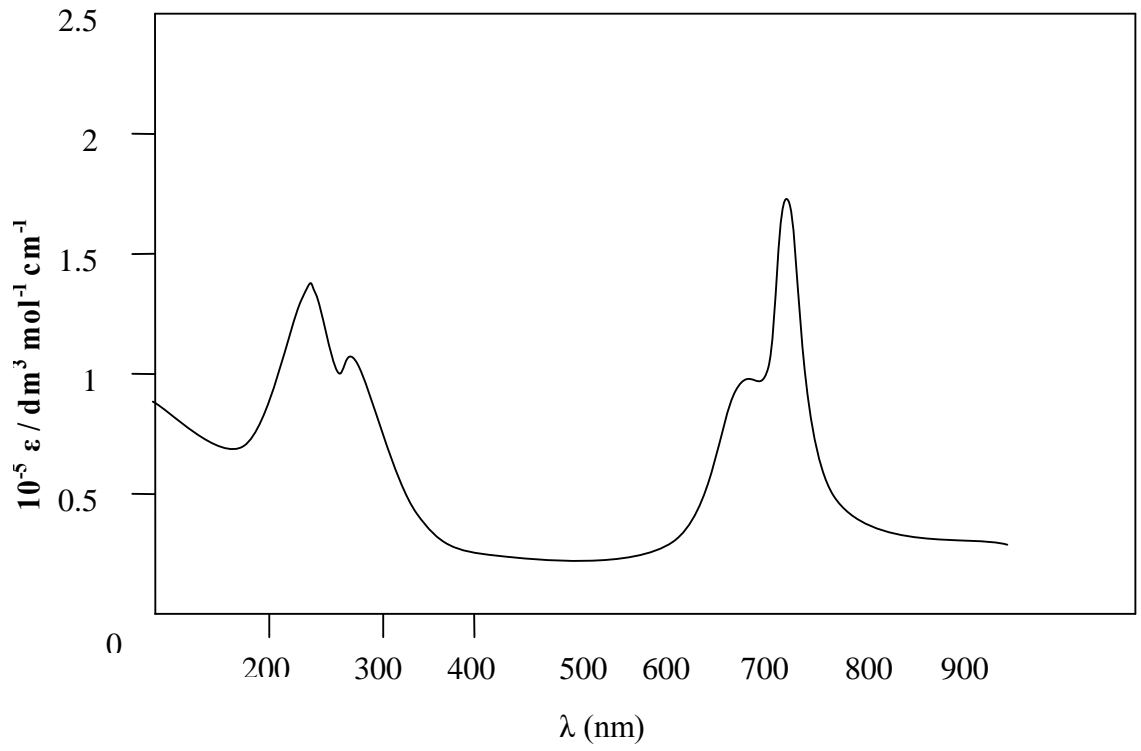
Ek Şekil 19. (7) Bileşiği UV-vis Spektrumu



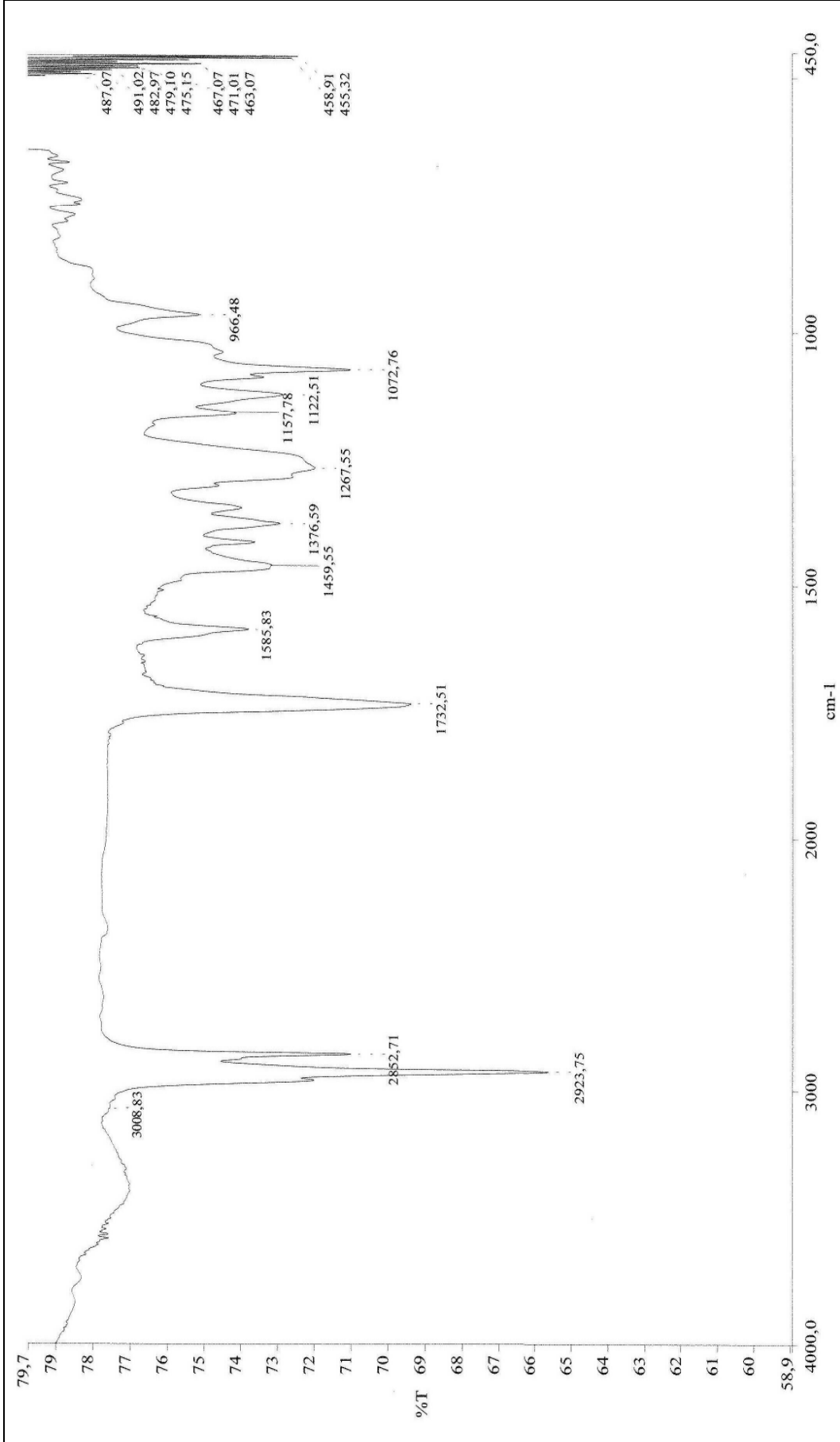
Ek Şekil 20. (8) Bileşiği IR spekturumu



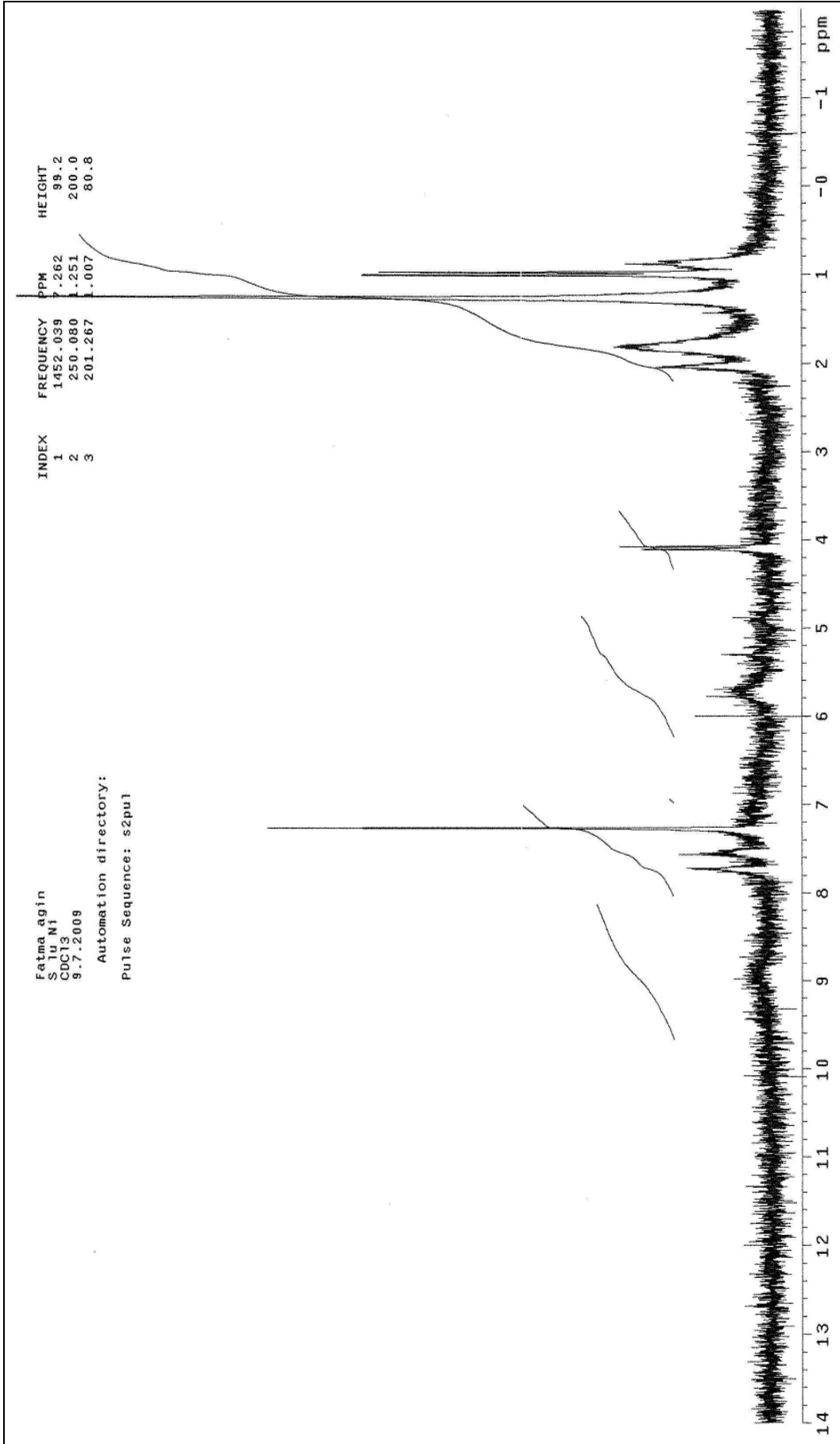
Ek Şekil 21. (8) Bileşiği Kütle spekturumu

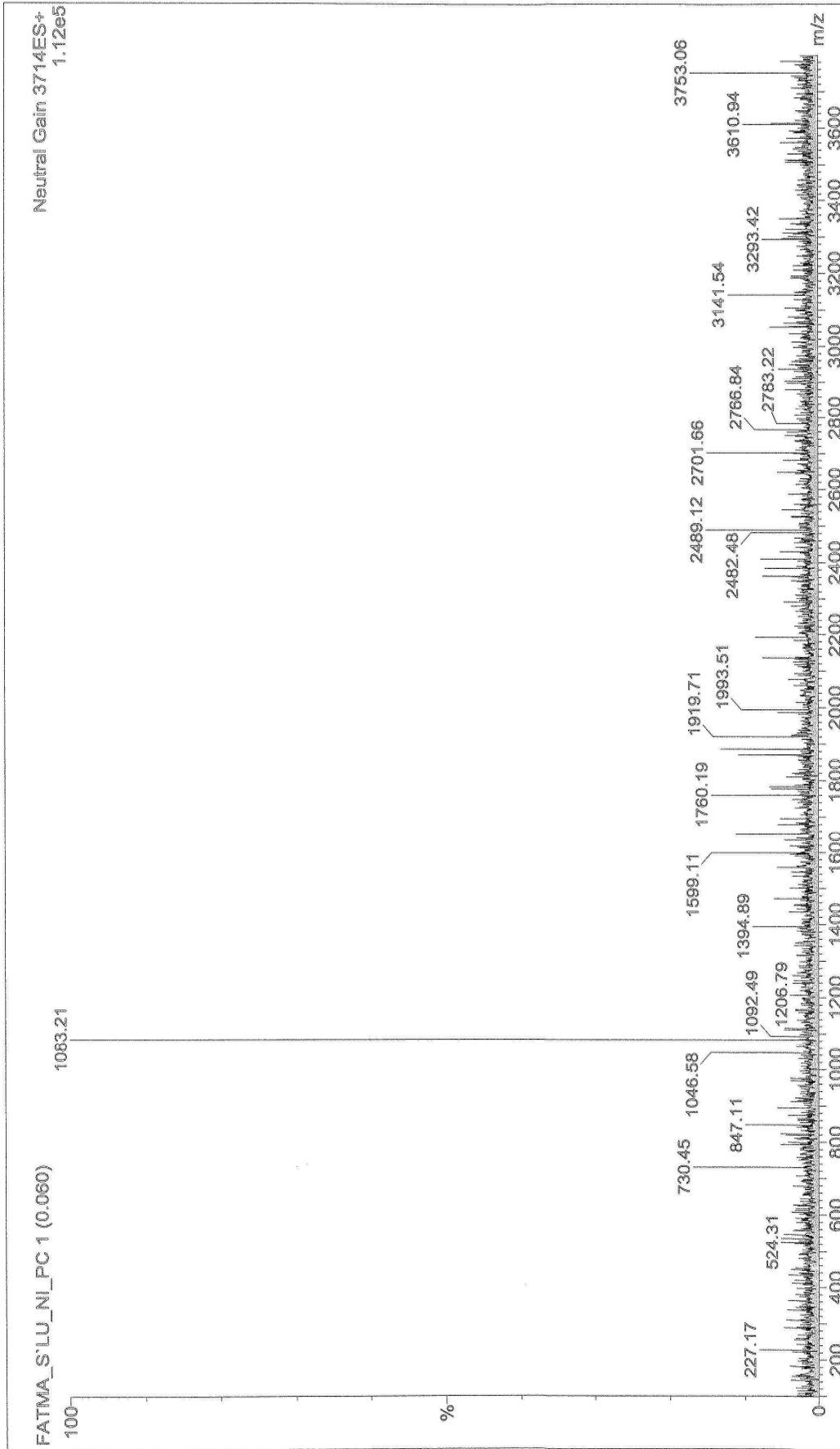


Ek Şekil 22. (8) Bileşiği UV-vis spektrumu

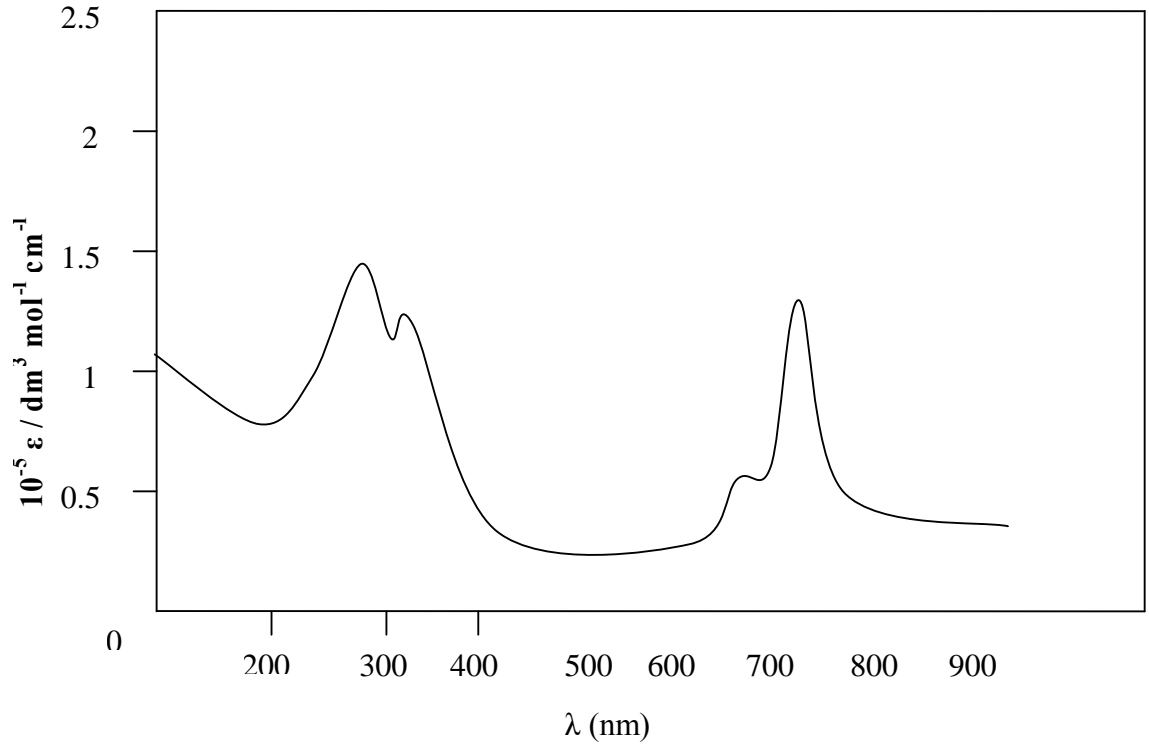


Ek Şekil 23. (9) Bileşiği IR spekturumu

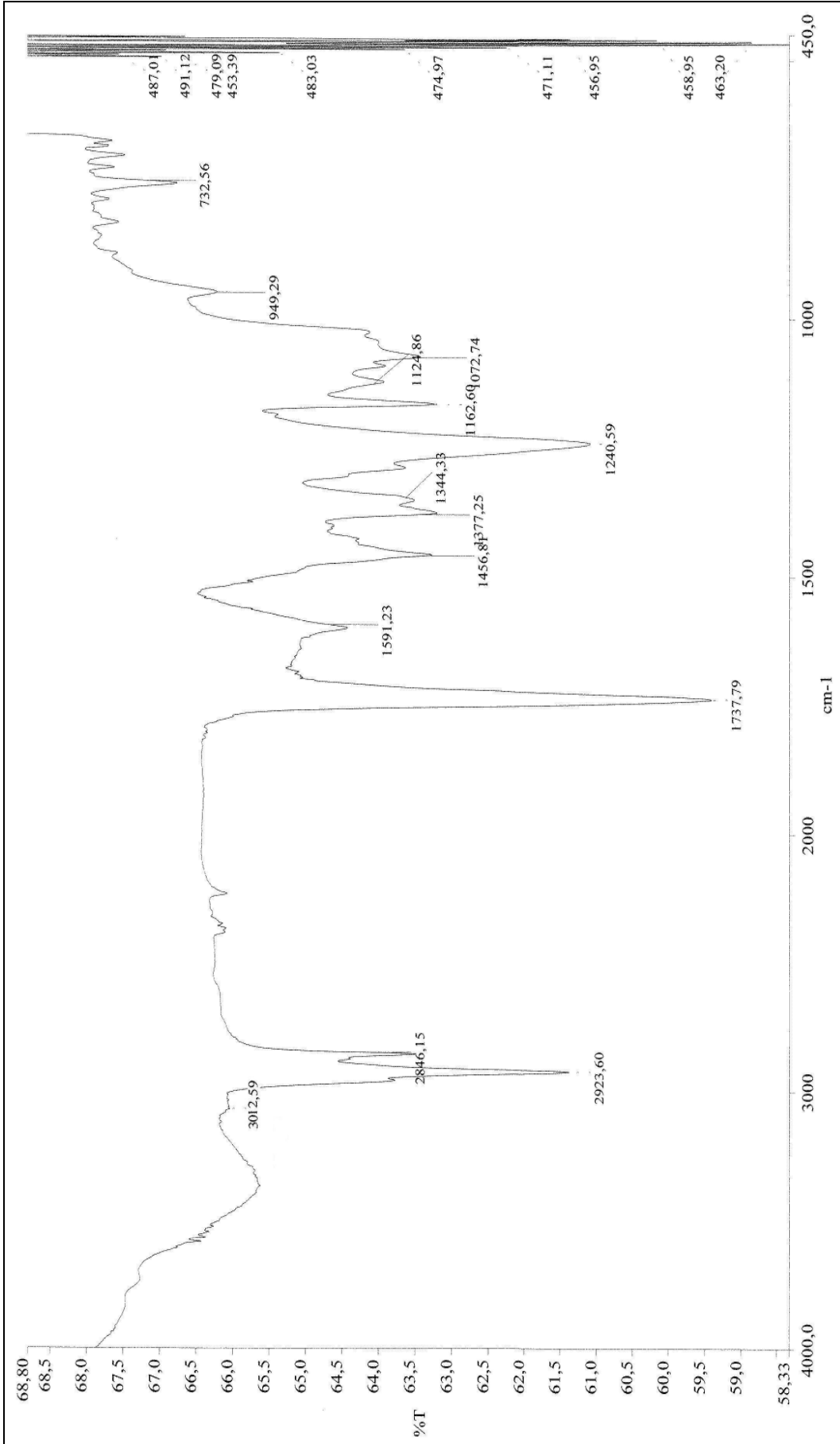
Ek Şekil 24. (9) Bileşiği ¹H-NMR spekturumu



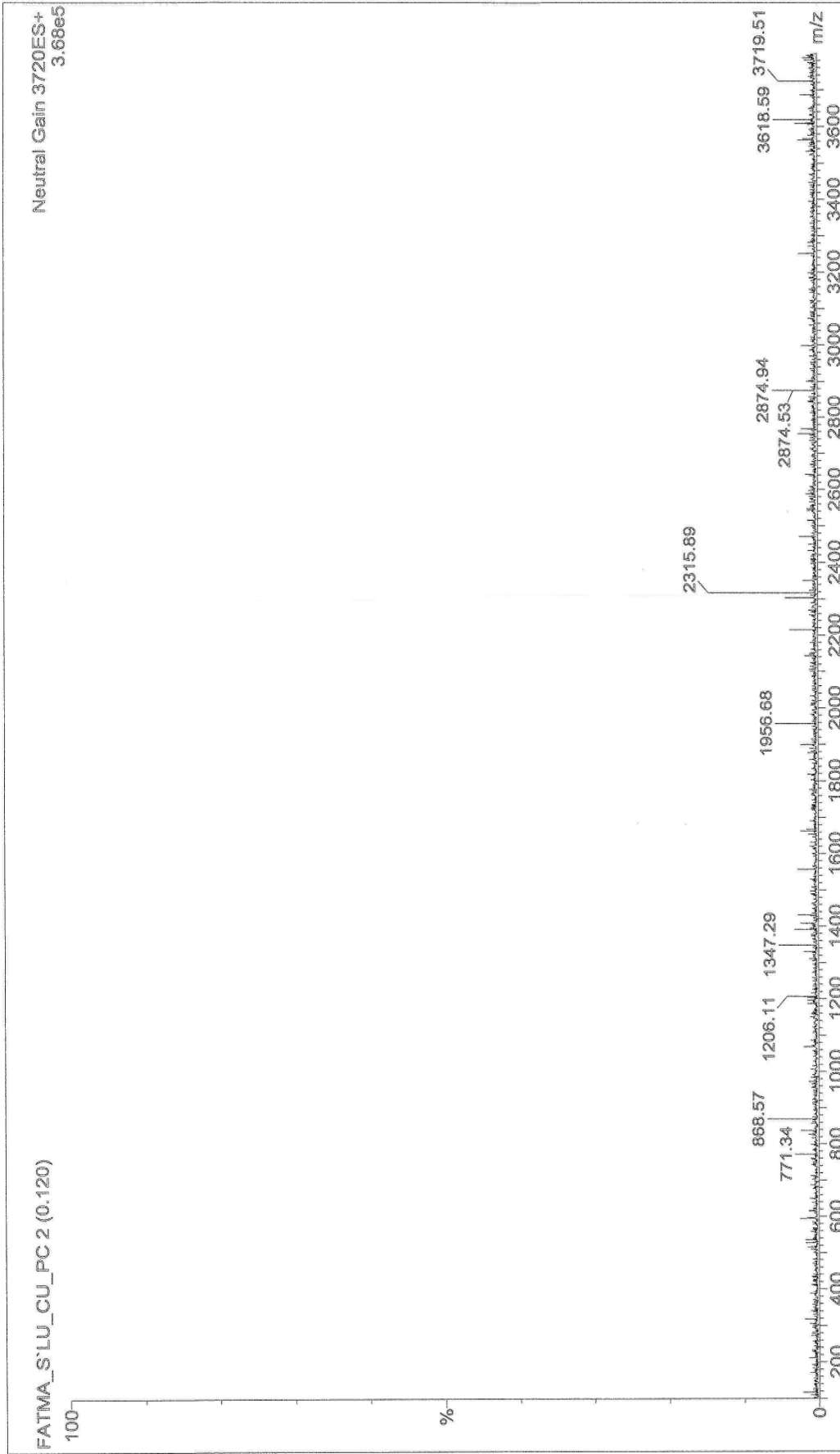
Ek Şekil 25. (9) Bileşiği Kütle spekturumu



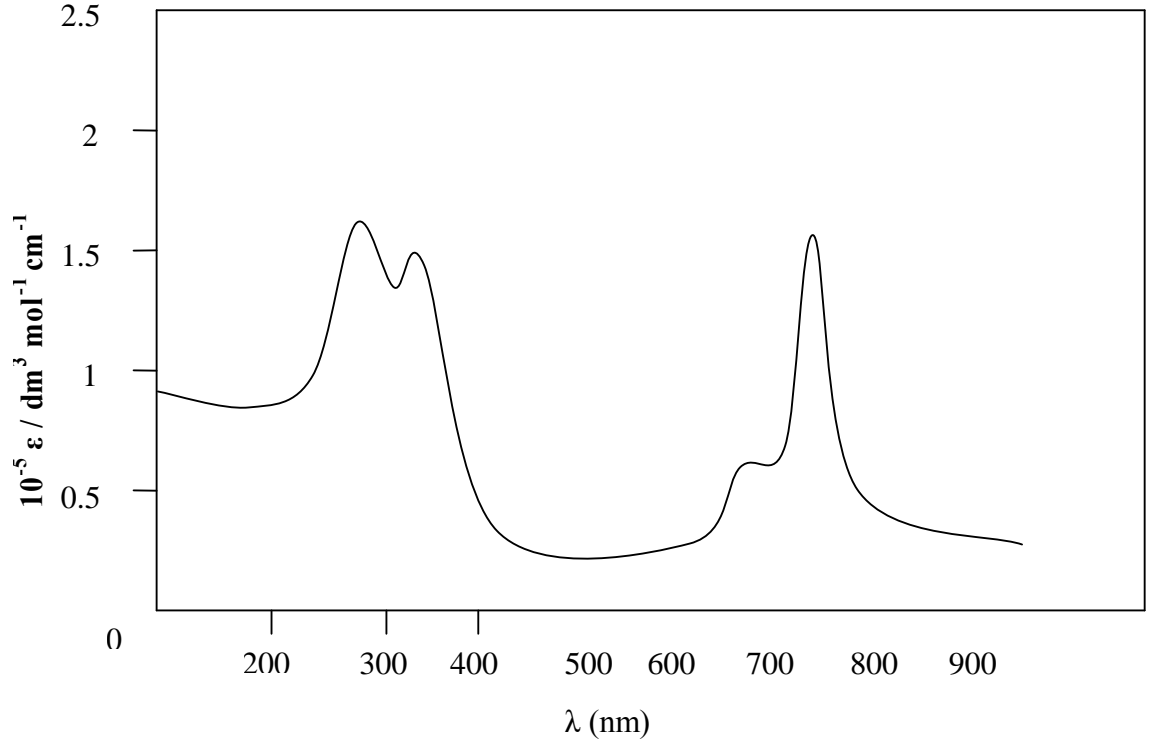
Ek Şekil 26. (9) Bileşiği UV-vis spektrumu



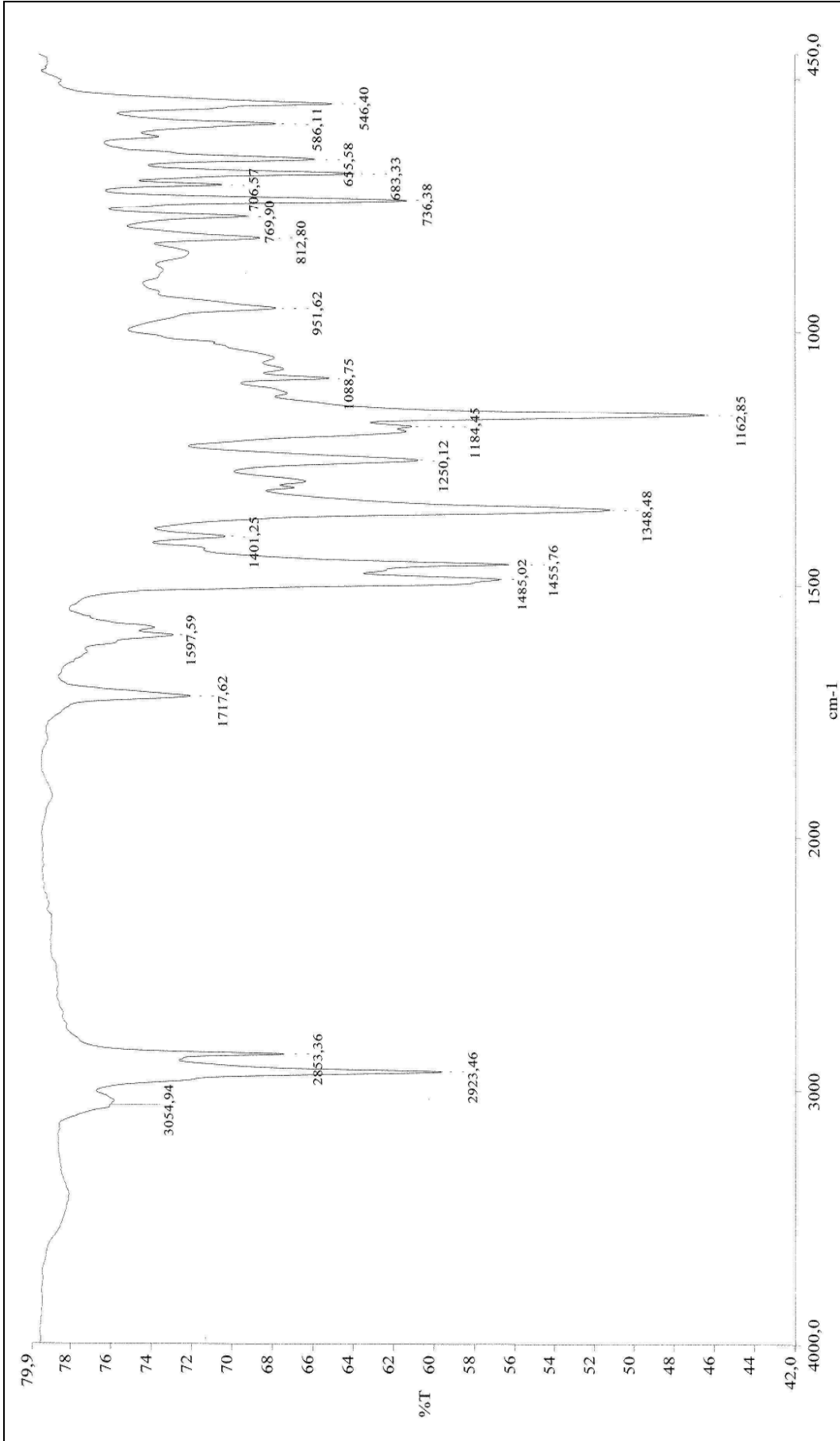
Ek Şekil 27. (10) Bileşiği IR spekturumu



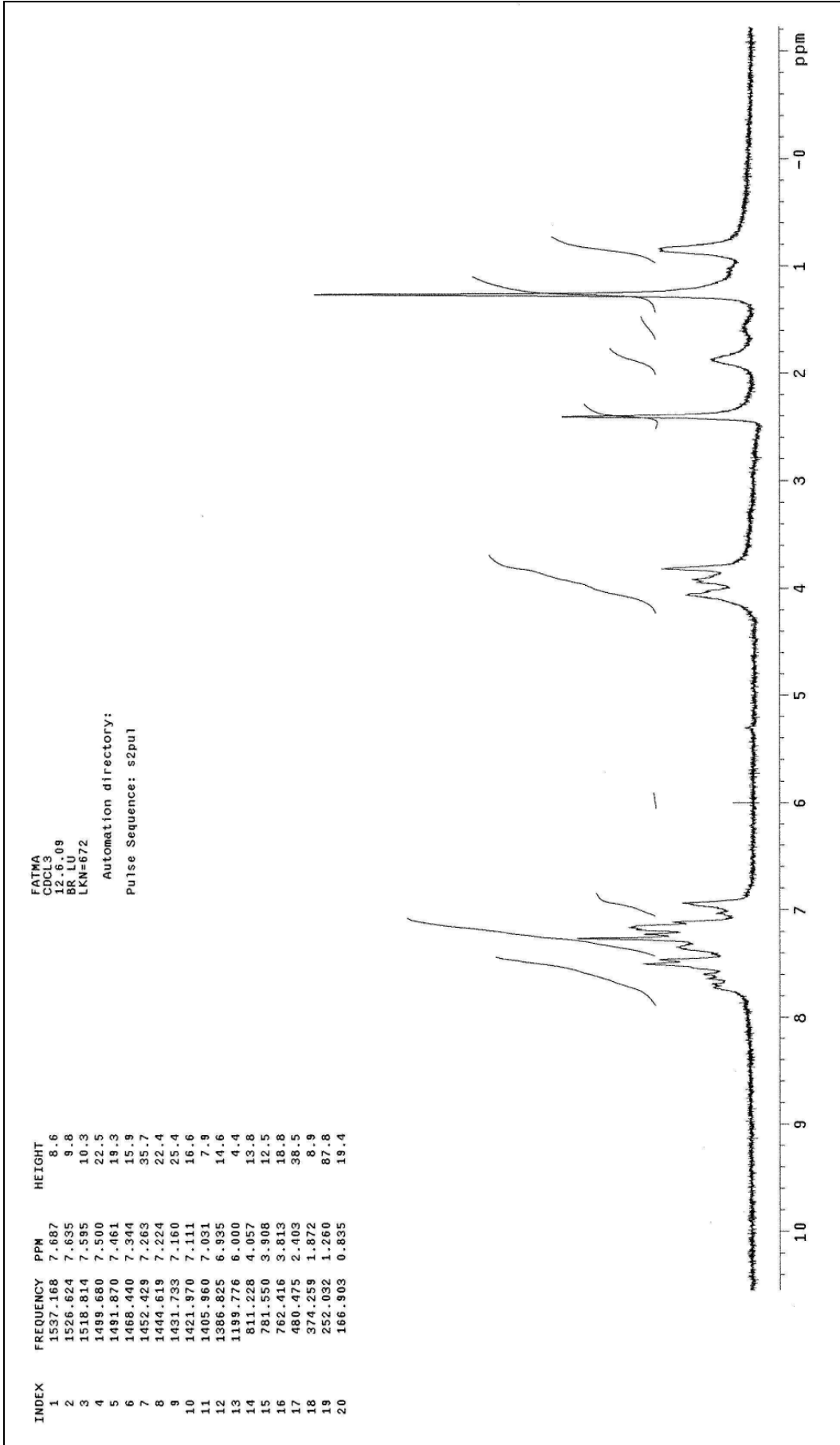
Ek Şekil 28. (10) Bileşiği Kütle spektrumu

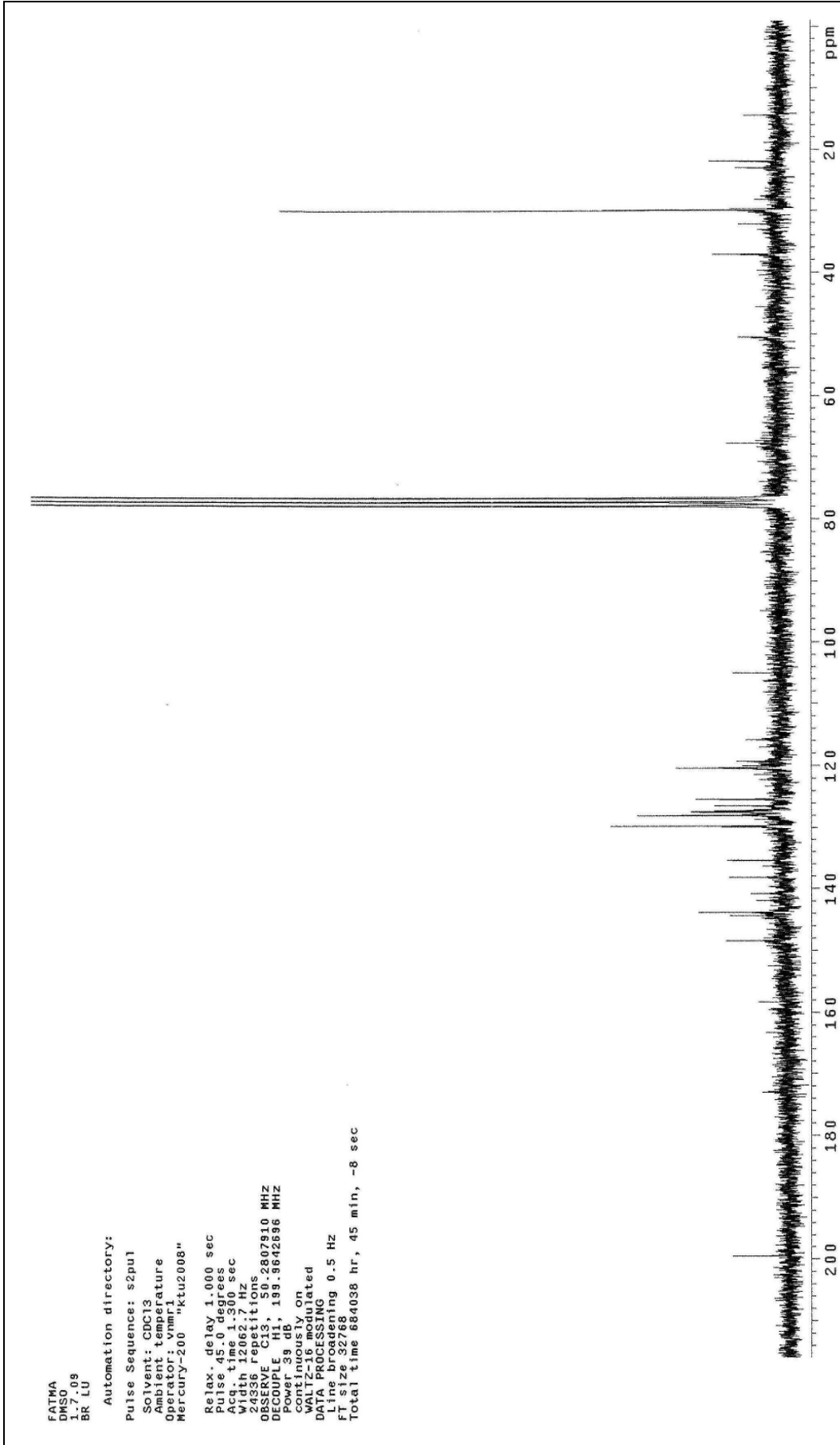


Ek Şekil 29. (10) Bileşiği UV-vis spektrumu

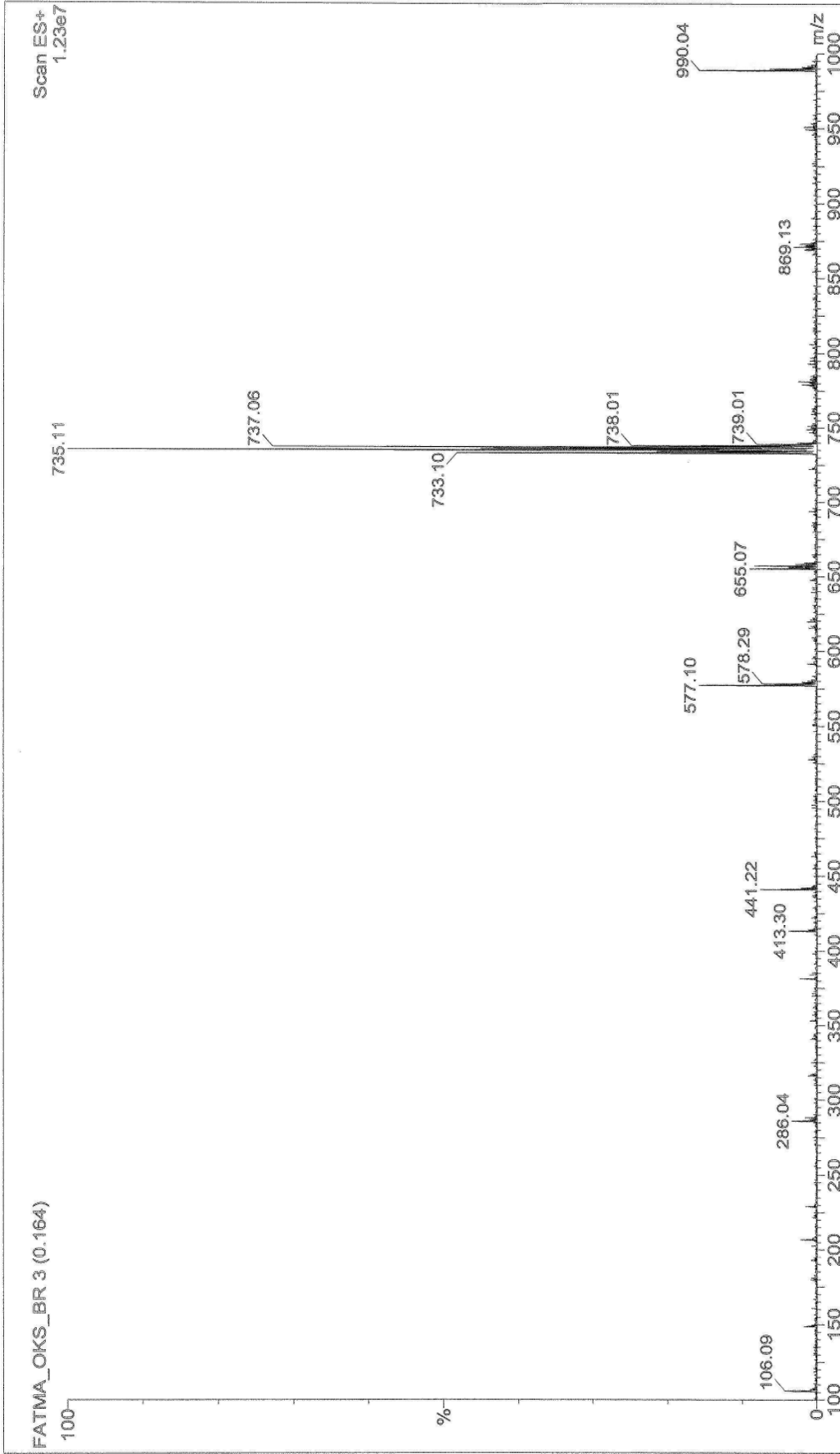


Ek Şekil 30. (12) Bileşiği IR spekturumu

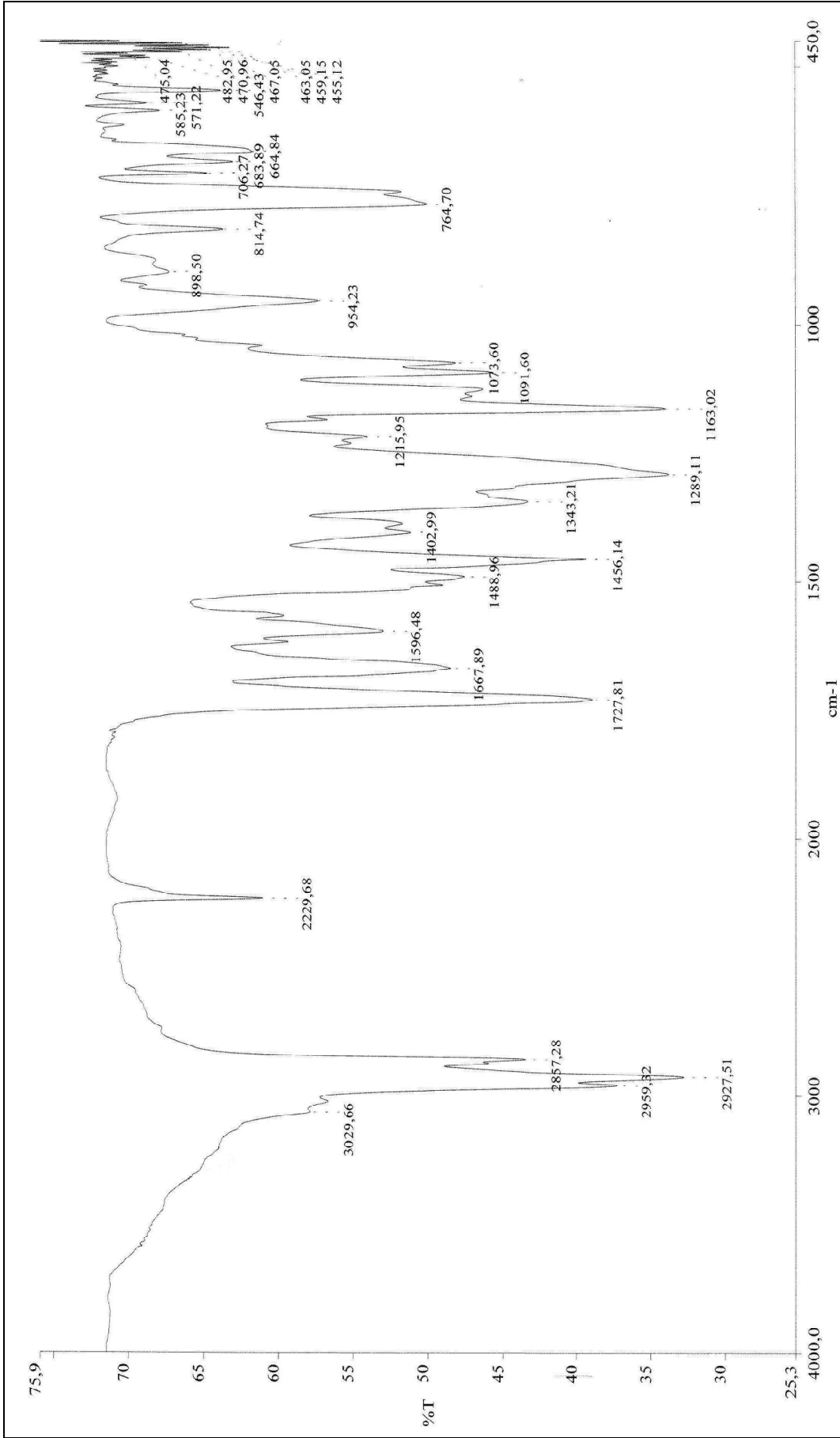
Ek Şekil 31. (12) Bileşiği ¹H-NMR spekturumu



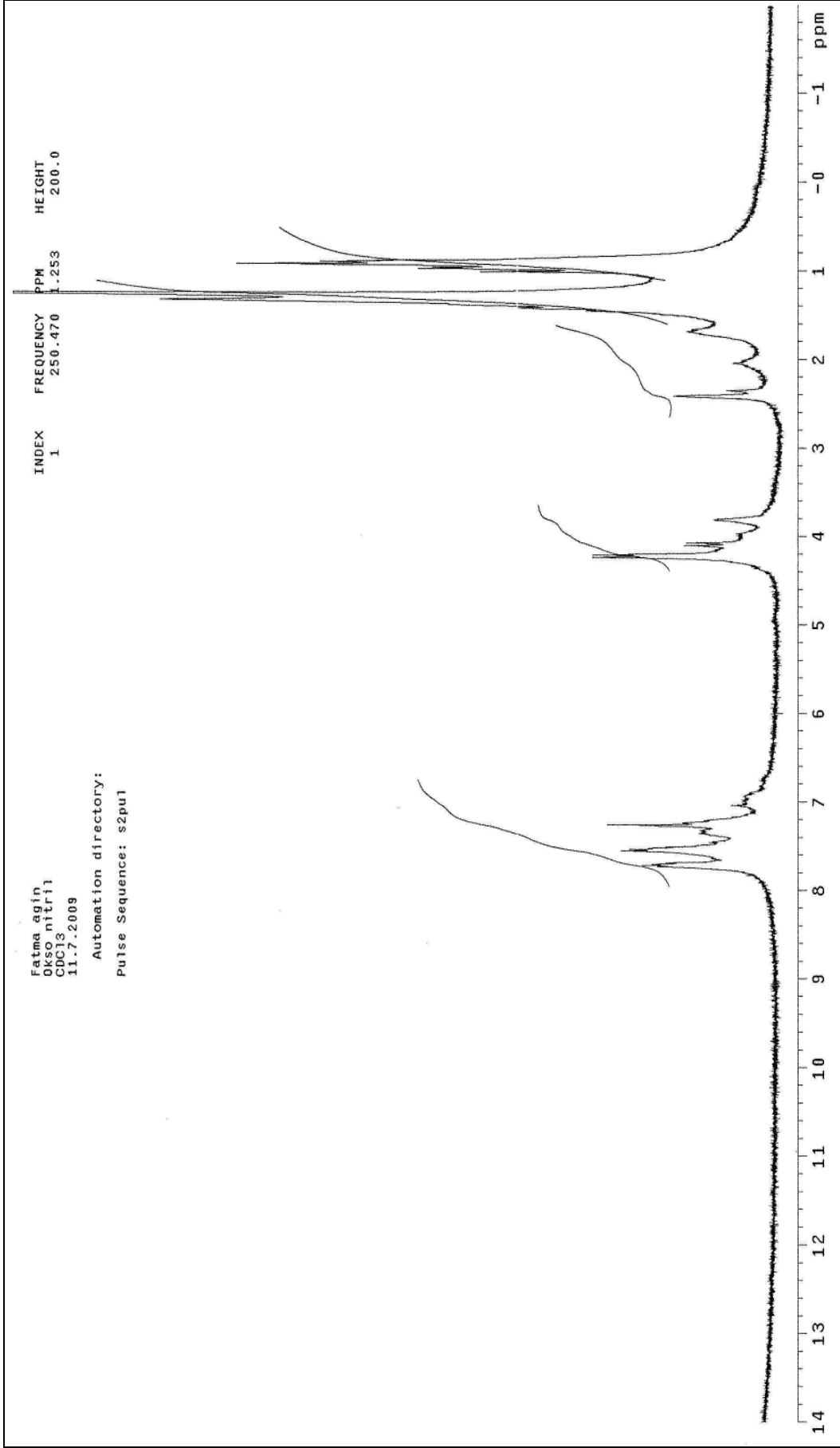
Ek Şekil 32. (12) Bileşiği ^{13}C NMR spektrumu

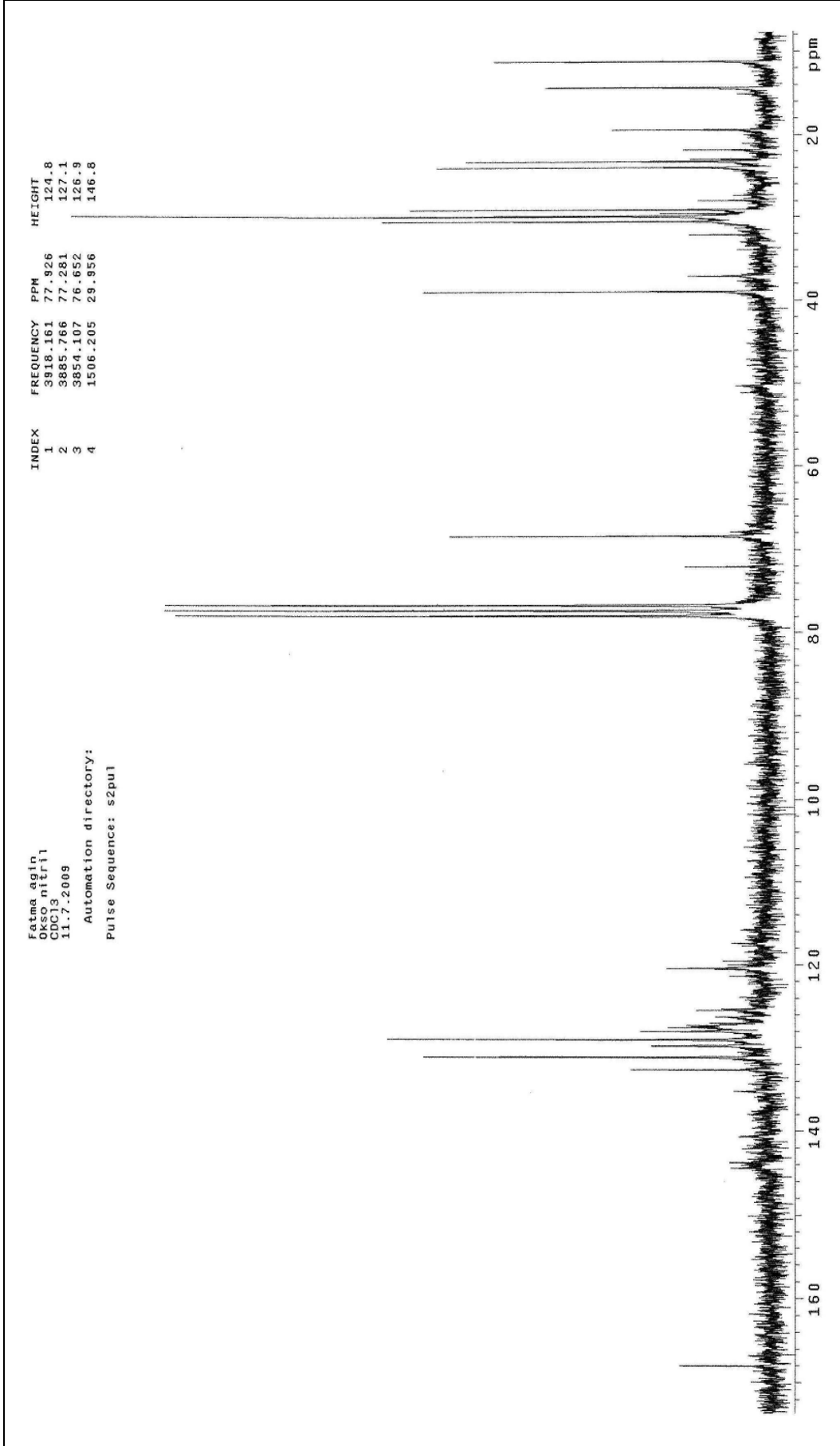


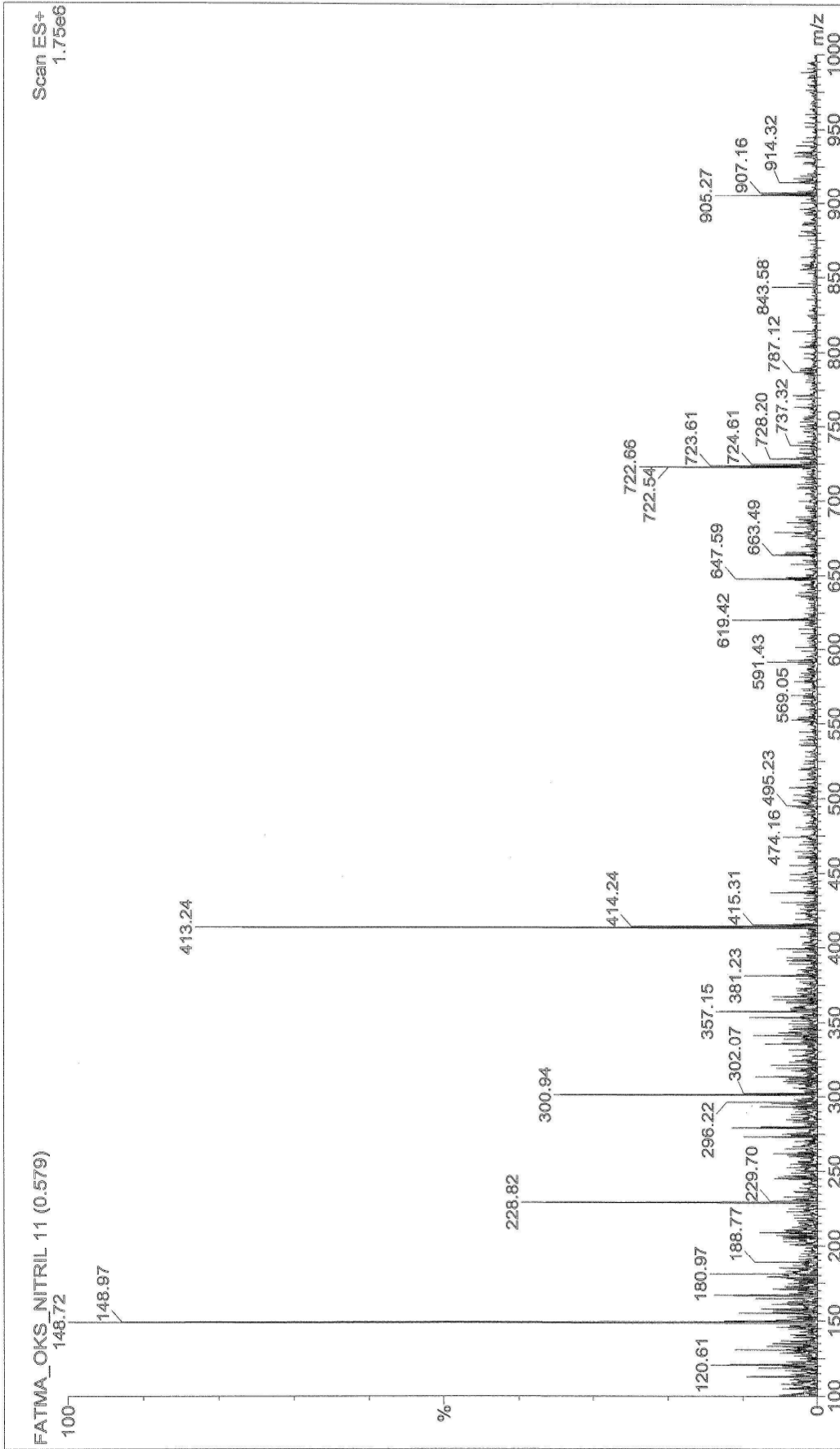
Ek Şekil 33. (12) Bileşiği Kütle spekturumu



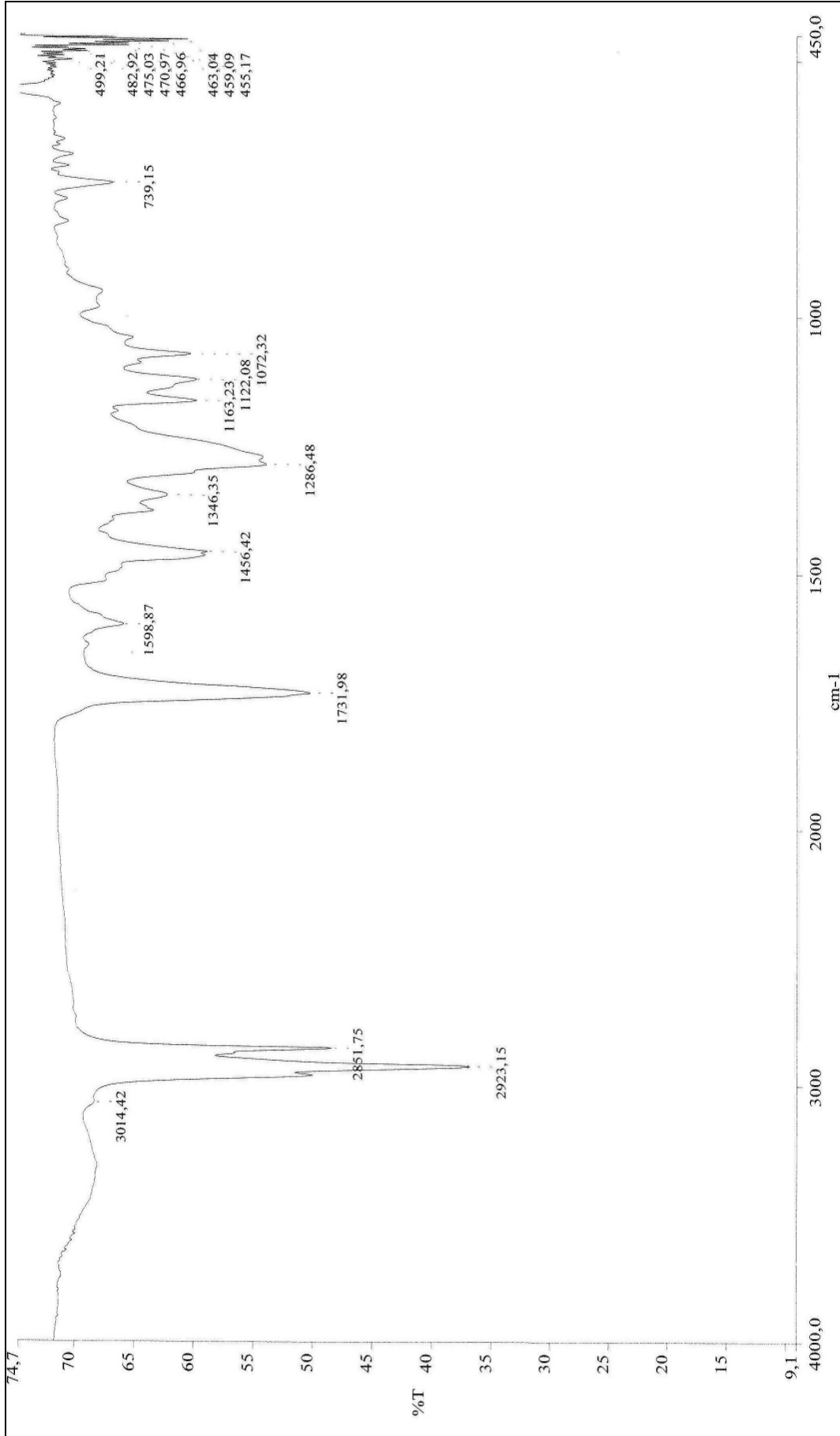
Ek Şekil 34. (14) Bileşiği IR spekturumu

Ek Şekil 35. (14) Bileşiği ¹H-NMR spekturumu

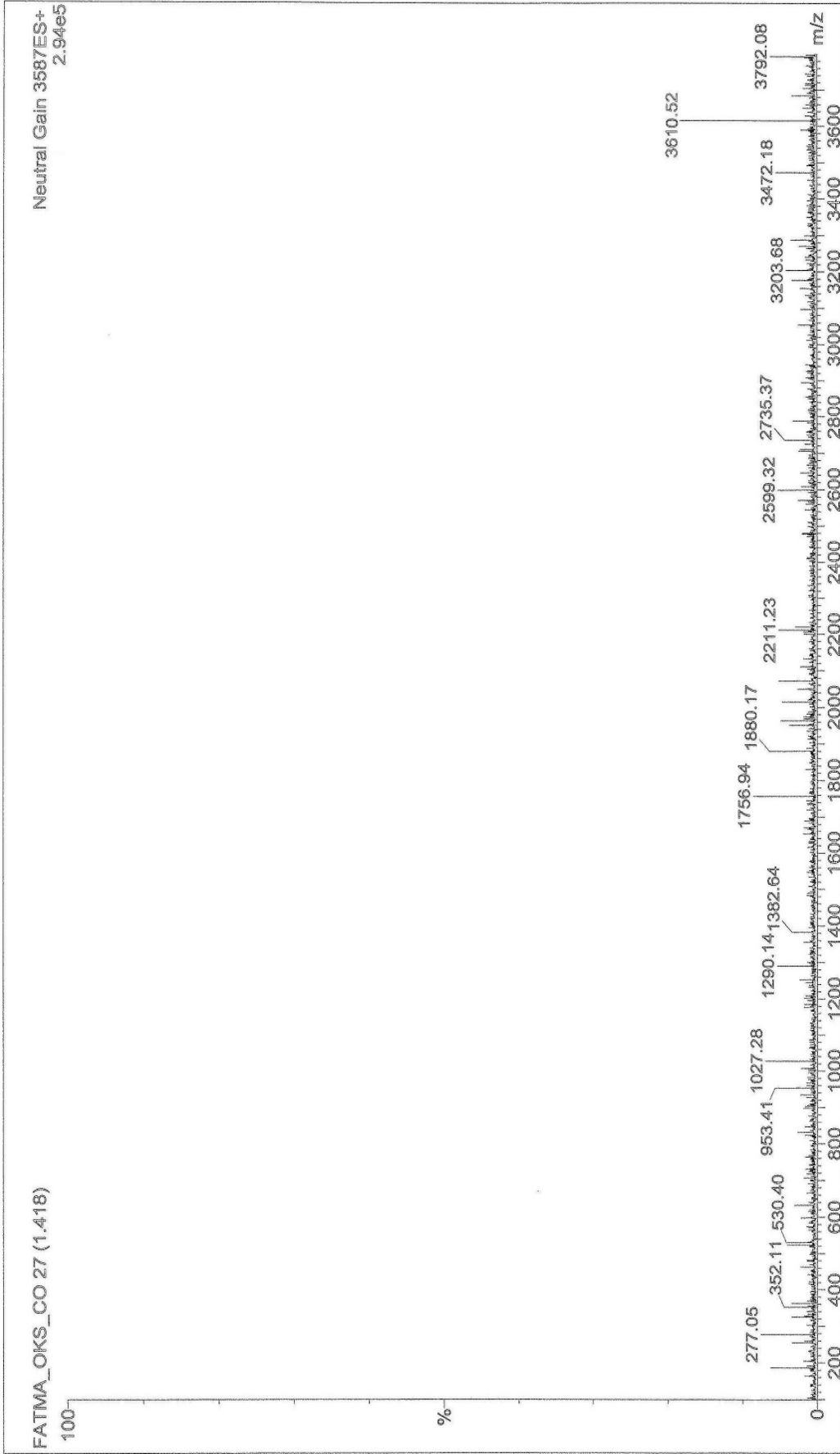
Ek Şekil 36. (14) Bileşiği ^{13}C NMR spekturumu



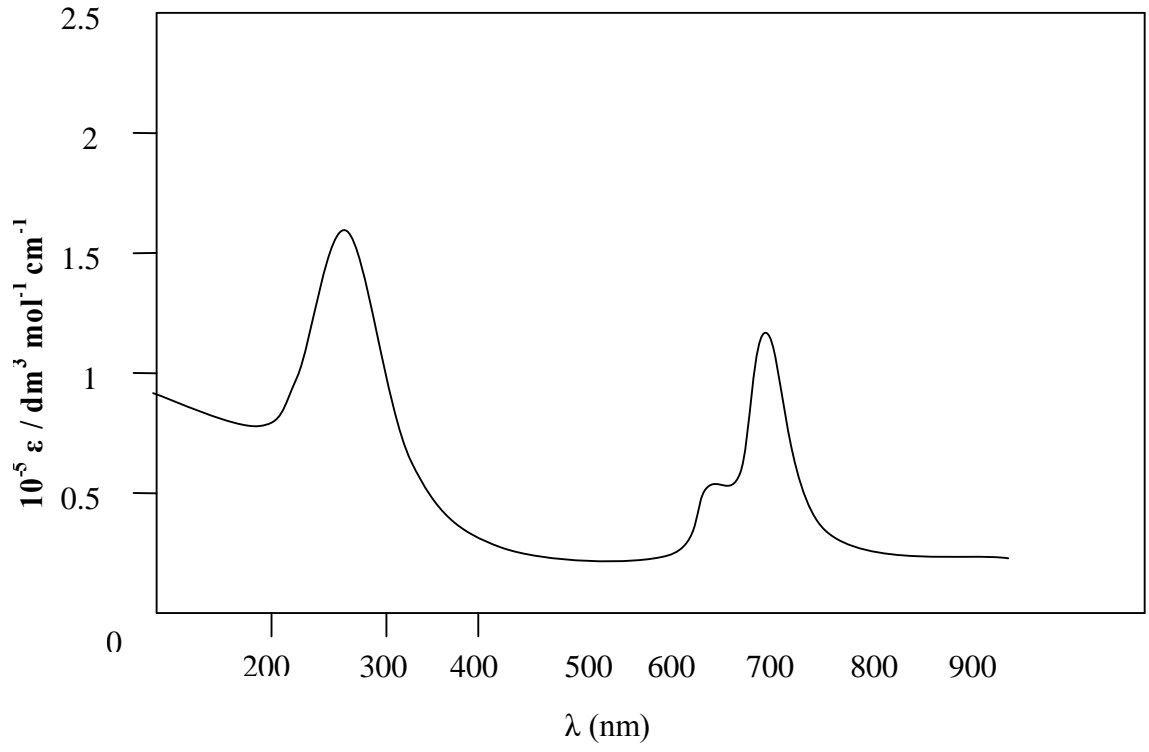
Ek Şekil 37. (14) Bileşiği Kütle spektrumu



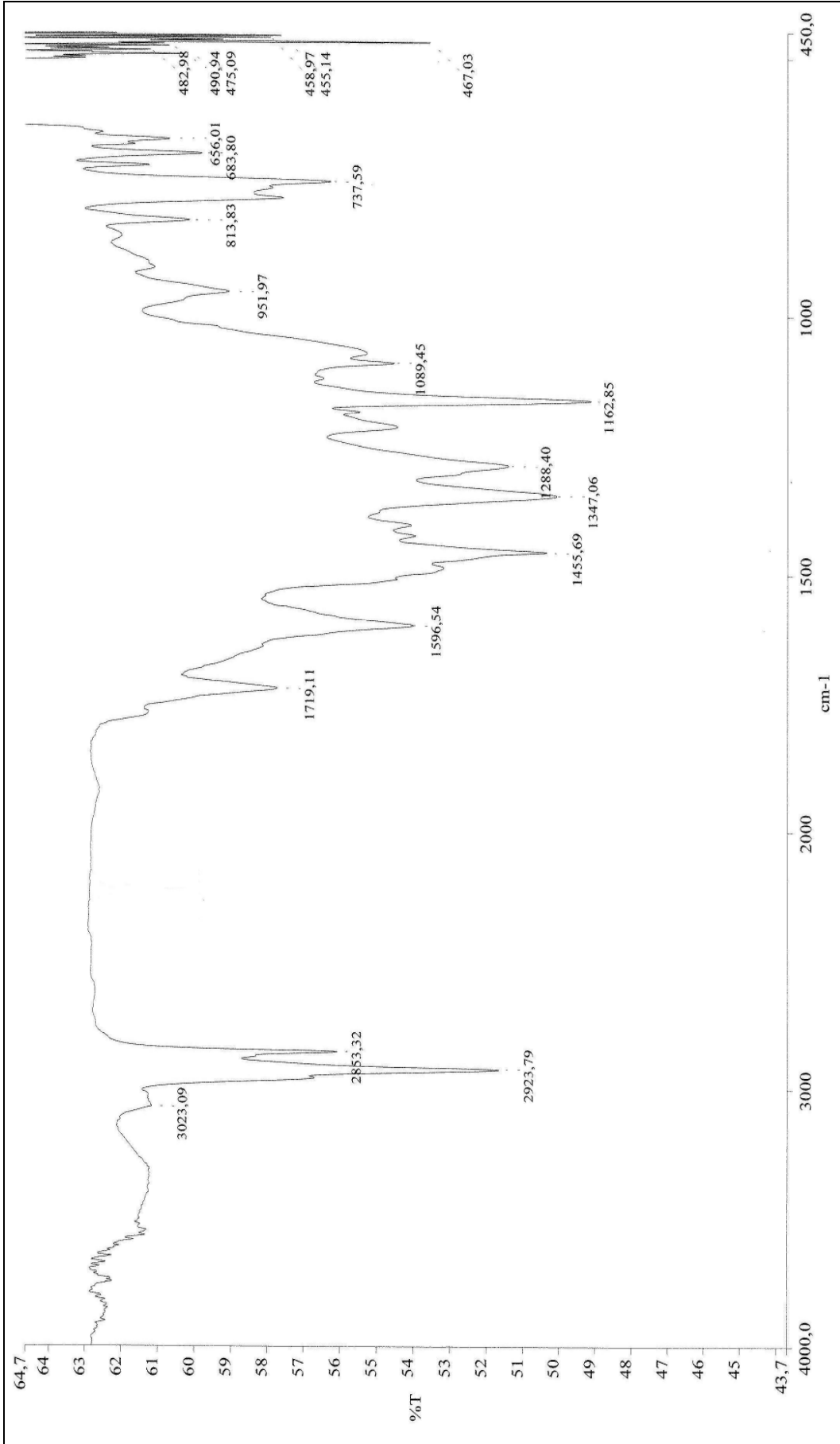
Ek Şekil 38. (15) Bileşiği IR spekturumu



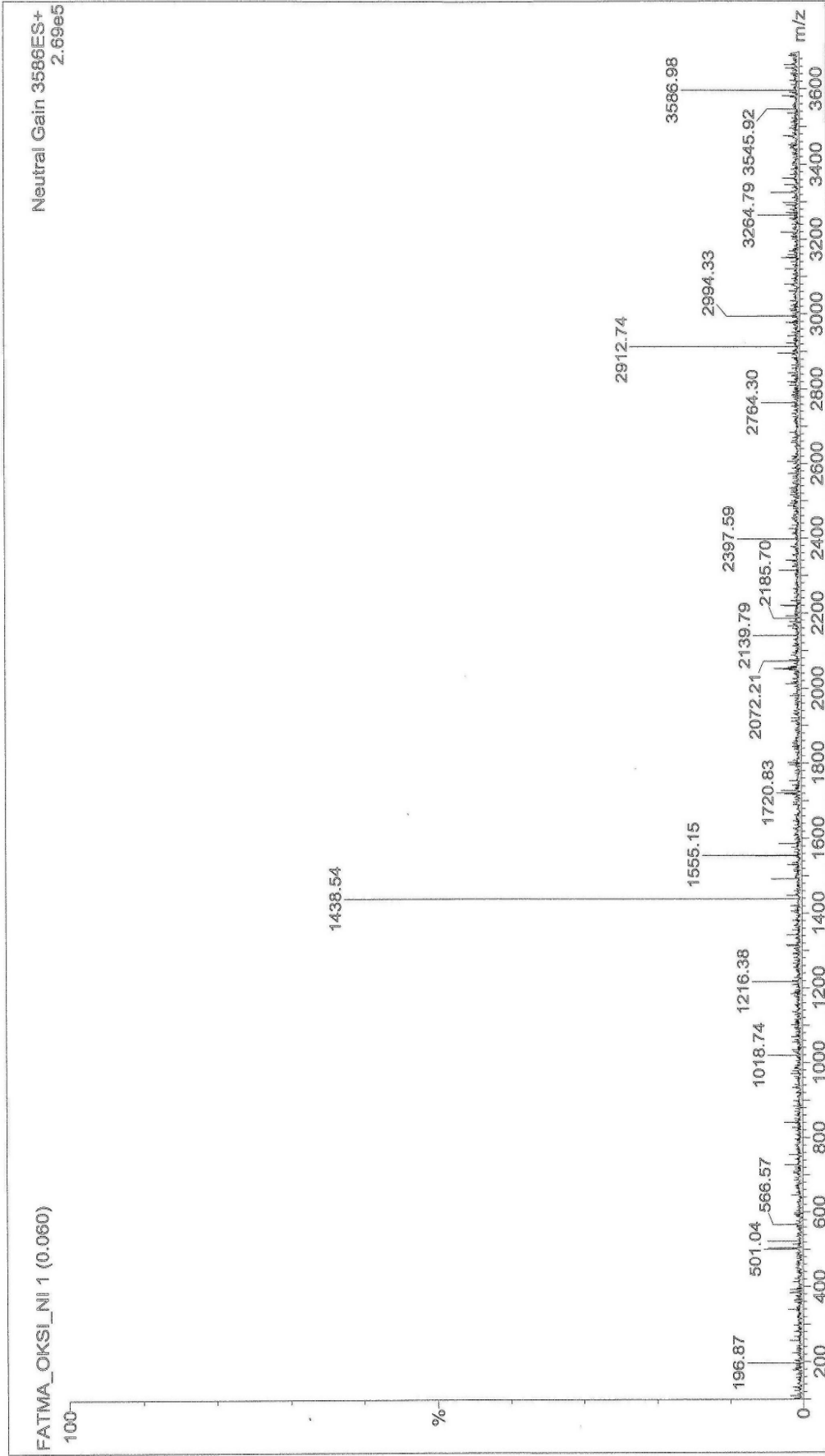
Ek Şekil 39. (15) Bileşiği Kütle spektrumu



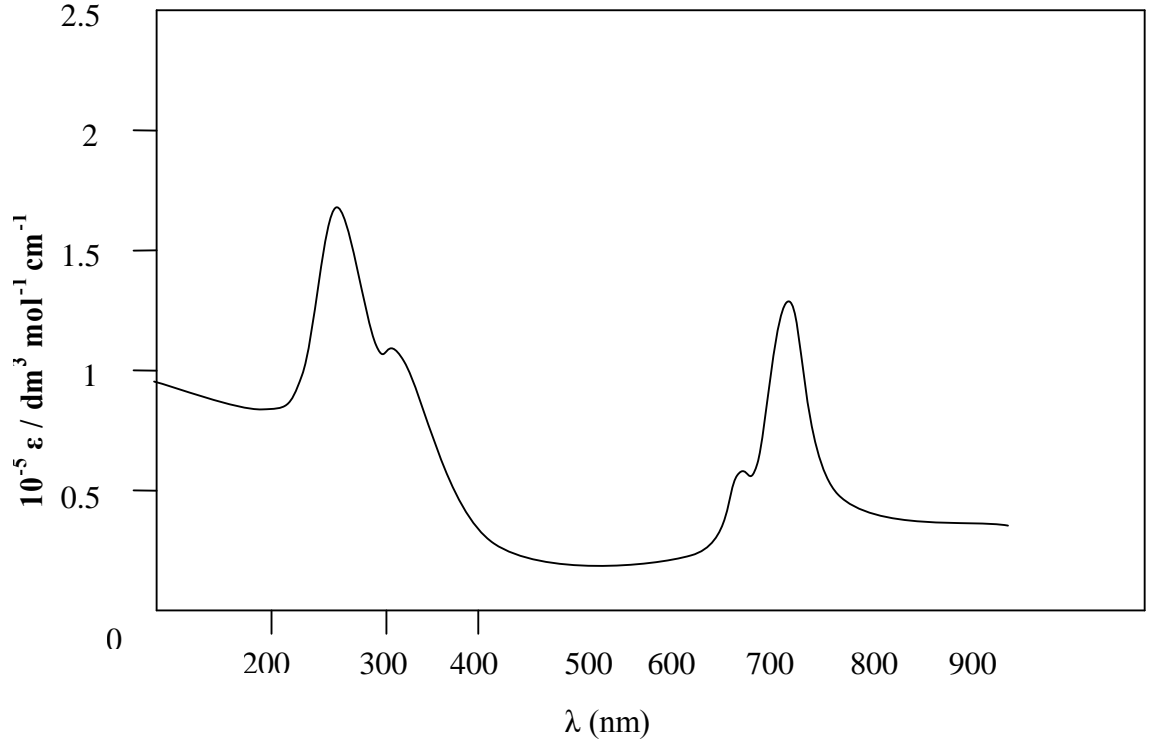
Ek Şekil 40. (15) Bileşiği UV-vis spektrumu



Ek Şekil 41. (16) Bileşiği IR spekturumu



Ek Şekil 42. (16) Bileşiği Kütle spektrumu



Ek Şekil 43. (16) Bileşiği UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Fatma AĞIN, 09.09.1978 yılında Edirne'nin Keşan İlçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Keşan'da tamamladı. 1996-1997 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde üniversite eğitimine başladı. Haziran 2000'de bu bölümden "Kimyager" unvanı ile mezun oldu. 2000-2001 eğitim öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2002 yılında Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. 2003 yılında aynı enstitü bünyesinde doktora eğitimine başladı. 2008 yılında Prof. Dr. Saadettin Güner Petrol Araştırma Laboratuvarına görevlendirildi.

AĞIN, evli olup, iyi derece İngilizce bilmektedir.