

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BENZO AZAETERLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

**Devrim ATİLLA
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

GEBZE

2002

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BENZO AZAETERLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Devrim ATİLLA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr.Vefa AHSEN

GEBZE

2002

ÖZET

Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı ftalosiyaninler sübstitüe grup içermedikleri sürece organik çözücülerde çözünmezler. Fakat ftalosiyanin molekülüne çeşitli sübstitüe gruplar bağlanarak çözünürlük özelliklerinde iyileşme sağlanabildiği gibi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de bir takım değişiklikler yapılabilir. Bu bağlamda, teknolojik alanda kullanılmak üzere çeşitli sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenebilir.

Sübstitüe gruplar genellikle ftalosiyaninlerin benzen halkasının çevresel pozisyonunda bulunurlar. Bunların en ilginç olanları makrohalkalarladır. Bunlardan taç eter gruplarıyla sübstitüe edilmiş ftalosiyaninler; diskotik mezofaz ve alkali metal katyonları için iyon kanalları oluştururlar. Aynı zamanda sübstitüsyonun bir sonucu olarak ftalosiyanin molekülü çeşitli organik çözücülerde çözünür. Diğer bir ilginç makrosiklik halka ise monoaza taç eterlerdir. Bunlarda taç eterlere ek olarak bir amin grubu mevcuttur. Bu rekatif grup sayesinde halkaya değişik amaçlar için çeşitli gruplar takılabilmektedir. Böylece örneğin monoaza taç eterli ftalosiyaninler daha geniş sıcaklık aralıklarında sıvı kristal özellik kazanabilmekte veya amin grubunun kuaternerleştirilmesi sayesinde geniş pH aralıklarında suda çözünebilen ftalosiyanin elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada 4',5'-dibromomonoaza-15-crown-5'in amin grubuna çeşitli asit klorürler takılarak benzoaza eterli sübstitüe Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanin kompleksleri sentezlendi. Literatürde bulunmayan bu bileşiklerin yapıları; elemental analiz, IR, UV-Vis, NMR ve Kütle spektrumları verileri ile aydınlatılmış, fotodinamik terapide kullanmak maksadıyla aggregasyon özellikleri ve alkali metallerle etkileşimi incelenmiştir.

SUMMARY

Unsubstituted phthalocyanines which are very stable to heat, light, acids and bases are not soluble in common organic solvents. However, their solubility may be improved by attaching various substituent to the phthalocyanine molecules. Thus, their physical and chemical properties may also be altered. In this way, various substituted phthalocyanines can be tailored and prepared as potential application in the fields of technology.

Phthalocyanines substituted with crown ether groups have been shown to form discotic mesophases and ion channels for alkali metal cations. At the same time, these compounds have become soluble in common organic solvents as a result of this substitution. Monoaza crown ethers have been investigated extensively for their capability of forming brached macrocycles through nitrogen pivot atoms. Monoaza crown ether is another macrocyclic compound which have an amine group in addition to crown ethers. Various groups can be added with this reactive group. Thus the phthalocyanines with crown ethers show liquid crystal properties at wide temperature range or improved amine groups by quaternization provide solubility in water at wide pH range.

In this study, the substitution of 4',5'-dibromomonoaza-15-crown-5 through aza group with the acid chlorides and synthesis of new tetra benzomonoaza crown ether substituted Zn(II) and Ni(II) phthalocyanine complexes are described. The new compounds have been characterized by elemental analysis, IR, ^1H and ^{13}C NMR, UV-Visible and MS then the aggregation behaviour and alkali metal interaction of these compounds were investigated for photodynamic therapy.

TEŞEKKÜR

Bana her türlü desteği sağlayan ve bu tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya bölümündeki arkadaşlarıma ve TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya grubu çalışanlarına;

Ayrıca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli eşime, anneme ve babama teşekkür ederim.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
Pc H ₂	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DMF	Dimetilformamit
NPc	Naftaloftalosiyenin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
UV/Vis	Ultra Viyole/ Visible
LCAO-MO	Linear Combination of Atomic Orbitals- Molecular Orbital
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5-5)
FT-IR	Fourier Transform Infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
EI	Electron Impact
LSIMS	The Liquid Secondary Ion Mass Spectrometer
TLC	Thin Layer Chromatography
A ⁰	Angstrom
ICI	Internationa Chemical Imperial
PDT	Fotodinamik Terapi
APT	Attach Ptoton Test

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TESEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVI
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVIII
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.Ftalosiyeninler	4
2.2.Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları	6
2.2.1.Unsubstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	7
2.2.2.Aksiyal Olarak Substitüe Edilmiş Ftalosiyeninlerin Sentezi	11
2.2.3.Benzo-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	13
2.2.4.Tetra Süstitüe Ftalosiyeninler	14
2.2.5.Peripheral okta(<i>op</i>)-süstitüe ftalosiyeninler	17
2.2.6.Non-peripheral okta(<i>onp</i>)-süstitüe Ftalosiyeninler	19
2.2.7.Naftaloftalosiyeninler (NPcs)	21
2.2.8.Asimetrik Ftalosiyeninler	22
2.2.9.Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması	24
2.2.10.Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metotlar	26
2.2.11. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri	27
2.2.12. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	28
2.3.Makrosiklik Bileşikler	30
2.3.1.Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri	32
2.3.2.Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri	32
2.3.3.Taç Eter Kompleksleri	32
2.3.4.Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	33
2.4. Ftalosiyeninlerde Agregasyon	34

2.4.1. Taç Eterli Ftalosiyaninlerde Agregasyon ve UV-Vis. Spektrumlarındaki Değişimler	37
2.4.2. Fotodinamik Terapi	39
2.4.2.1. Ftalosiyanin Sensitizasyonu	40
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	40
3.KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	42
4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER	48
5.DENEYSEL KISIM	50
5.1.Başlangıç Maddelerinin (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-27) Sentezi	50
5.1.1.1,2-Bis(3'-hidroksi-1'-okzapropil)benzen (1)	50
5.1.2.1,2-Bis(3'-tosiloksi-1'-okzapropil)benzen (2)	51
5.1.3.Monoazabenzo-15-crown-5 (3)	52
5.1.4.(5,6-Dibromobenzo)monoaza-15-crown-5	53
5.1.5.4-Desiloksibenzoik Asit Sentezi (5)	54
5.1.6.4-Desiloksi-1-benzen karbonil klorür (6)	54
5.1.7.4-Dodesiloksibenzoik Asit Sentezi (7)	55
5.1.8.4-Dodesiloksi-1-benzen karbonil klorür (8)	56
5.1.9.4-Hegzadesiloksibenzoik Asit Sentezi (9)	56
5.1.10.4-Hegzadesiloksi-1-benzen karbonil klorür (10)	57
5.1.11.1,2-(7-(4-Desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekametilen)-4,5-dibromo-benzen (11)	58
5.1.12.1,2-(7-(4-Desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (12)	59
5.1.13.1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-(tetraoxatridekametilen)-4,5-dibromo-benzen (13)	60
5.1.14.1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-(tetraoxatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (14)	61
5.1.15.1,2-(7-(4-Hegzadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-(tetraoxatridekametilen)-4,5-dibromobenzen (15)	62
5.1.16.1,2-(7-(4-Hegzadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-(tetraoxatridekametilen)-4,5-disiyanobenzen (16)	63
5.1.17.15-Hidroksi-13, 17-dioksanonakozan (17)	64
5.1.18.15-Tosiloksi-13, 17-dioksanonakozan (18)	65

5.1.19.1-Metil 4-(15-oksa-13, 17-dioksanonakozan)benzoat(19)	66
5.1.20.4-(15-Oksa-13, 17-dioksanonakozan)benzoik Asit (20)	67
5.1.21.4-(15-Oksa-13, 17-dioksanonakozan)-1- Benzenkarbonilklörür(21)	67
5.1.22.1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1- karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekametilen] 4,5-dibromo-benzene (22)	68
5.1.23.1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1- karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekametilen]4,5- disiyanobenzene (23)	69
5.1.24.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (24a)	70
5.1.25.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Çinko(II) (24b)	70
5.1.26.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- dodesiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (25a)	71
5.1.27.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Çinko(II) (25b)	71
5.1.28.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- hegzadesiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (26a)	72
5.1.29.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- hegzasiloksibenzoil)azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Çinko(II) (26b)	72
5.1.30.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19- nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (27a)	73
5.1.31.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19- nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (27b)	74
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	76
6.1.4,5-Dibromo-1,2-(7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraokzatridekametilen)- benzen (11)	77

6.2.4,5-Disiyano-1,2-(7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametilen)- benzen (12)	81
6.3.3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (24a)	85
6.4.3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (24b)	89
6.5.1,2-(7-(4-dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekametilen)-4,5-Dibromo-benzen (13)	93
6.6.1,2-(7-(4-dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametilen)-4,5-Disiyano-benzen (14)	97
6.7.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- dodesiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (25a)	101
6.8.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- dodesiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (25b)	105
6.9.1,2-(7-(4-hexadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametilen)-4,5-Dibromo-benzen (15)	109
6.10.1,2-(7-(4-hexadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatridekametilen)-4,5-Disiyano-benzen (16)	113
6.11.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-hegzadesiloksibenzoil)azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (26a)	117
6.12.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-hexadesiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (26b)	121
6.13.1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraokzatridekametilen]4,5-dibromo-benzen (22)	125
6.14.1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraokzatridekametilen]4,5-disiyano-benzen (23)	129
6.15.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (27a)	133
6.16.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi	137

Ftalosiyaninato]Çinko(II) (27b)	
6.17.Ni ve Zn Ftalosiyaninlerin UV-Vis Ölçümleri	141
6.18.Ni ve Zn Ftalosiyaninlerin Agregasyonlarının İncelenmesi	143
6.19.Ni ve Zn Ftalosiyaninlerin Alkali Metal Etkileşimlerinin İncelenmesi	145
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (PcH_2)	2
1.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM)	2
2.1. Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin.	5
2.2. Naftaloftalosiyanin , Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyaninler	6
2.3. Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi	7
2.4. H_2Pc 'nin Sentez Şeması	8
2.5. MPc'nin Sentez Şeması	9
2.6. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	10
2.7. Aksiyal Olarak Substitue Edilmiş $SiPc$ 'lerin Sentezi	12
2.8. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc 'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Benzen Kısımlarının Numaralandırılması	13
2.9. $MPc-tb$ 'nin Sentezi	14
2.10. Tetra Sübstitüe MPC- t - tb 'nin Yapısal İzomerleri.	15
2.11. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	16
2.12. Tetra Sübstitüe MPCs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu;	16
2.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	17
2.14. 15-Crown-5-Sübstitüe Pc ($MPc-op-CE$)'nin Sentezi ve Yapısı	18
2.15. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi	19
2.16. Non-peripheral okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$)	20
2.17. Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$)	20
2.18. Naftalo Ftalosiyaninlerin Sentezi (NPcs).	21
2.19. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	22
2.20. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyaninler	23
2.21. Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi	24
2.22. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması	25
2.23. 1,4- ve 2,3-Sübstitüe Ftalosiyaninler	27
2.24. Metallo Ftalosiyaninin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı	30
2.25. Taç Eterlere Örnekler	31
2.26. Azot ve Kükürt İçeren Taç Eterler	31

2.27. 2.28’de UV-Vis Spektrumu verilen, Ftalosiyanin monomeri trimeri(c), oligomeri(d)’nin UV-Vis spektrumları [130]	36
2.28. Şekil 2.27’de verilen ftalosiyanin monomeri	36
3.1. Taç Eterli Ftalosiyanin	42
3.2. Taç Eterli Kuaterner Ftalosiyaninler	43
3.3. Lütesyum Ftalosiyanin	44
3.4. J.Simon ve arkadaşları tarafından sentezlenen mono aza taç eterli bis lütesyum ftalosiyanin	45
3.5. Ö.Bekaroğlu ve grubu tarafından sentezlenen Benzo 15-taç-5 sübstütie monoazakrown eterli bakır(II) ftalosiyaninler	46
3.6. T.Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenen çeşitli isoiminoindolinler	47
3.7. T.Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni mono aza taç eterli triazaloftalosiyaninler	47
5.1. Sentezlenen Ftalosiyaninler	75

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUM	SAYFA
6.1. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	77
6.2. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	78
6.3. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	79
6.4. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	80
6.5. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	81
6.6. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	82
6.7. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	83
6.8. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	84
6.9. 24a Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	85
6.10. 24a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu	86
6.11. 24a Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu	87
6.12. 24a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	88
6.13. 24b Bileşiğine Ait FT- IR Spektrumu	89
6.14. 24b Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu	90
6.15. 24b Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu	91
6.16. 24b Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	92
6.17. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	93
6.18. 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	94
6.19. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	95
6.20. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	96
6.21. 14 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	97
6.22. 14 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	98
6.23. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	99
6.24. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	100
6.25. 25a Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	101
6.26. 25a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu	102
6.27. 25a Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu	103
6.28. 25a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	104
6.29. 25b Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	105

6.30. 25b Bileşigine Ait Kütte Spektrumu	106
6.31. 25b Bileşigine Ait ^1H -NMR Spektrumu	107
6.32. 25b Bileşigine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	108
6.33. 15 Numaralı Bileşiğ Ait FT-IR Spektrumu	109
6.34. 15 Numaralı Bileşiğ Ait Kütte Spektrumu	110
6.35. 15 Numaralı Bileşiğ Ait ^1H - NMR Spektrumu	111
6.36. 15 Numaralı Bileşiğ Ait ^{13}C - APT NMR Spektrumu	112
6.37. 16 Numaralı Bileşiğ Ait FT-IR Spektrumu	113
6.38. 16 Numaralı Bileşiğ Ait Kütte Spektrumu	114
6.39. 16 Numaralı Bileşiğ Ait ^1H -NMR Spektrumu	115
6. 40. 16 Numaralı Bileşiğ Ait ^{13}C - Decoupled NMR Spektrumu	116
6.41. 26a Bileşigine Ait FT-IR Spektrumu	117
6.42. 26a Bileşigine Ait Kütte Spektrumu	118
6.43. 26a Bileşigine Ait ^1H -NMR Spektrumu	119
6.44. 26a Bileşigine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	120
6.45. 26b Bileşigine Ait FT-IR Spektrumu	121
6.46. 26b Bileşigine Ait Kütte Spektrumu	122
6.47. 26b Bileşigine Ait ^1H - NMR Spektrumu	123
6.48. 26b Bileşigine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	124
6.49. 22 Numaralı Bileşiğ Ait FT-IR Spektrumu	125
6.50. 22 Numaralı Bileşiğ Ait Kütte Spektrumu	126
6.51. 22 Numaralı Bileşiğ Ait ^1H -NMR Spektrumu	127
6.52. 22 Numaralı Bileşiğ Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	128
6.53. 23 Numaralı Bileşiğ Ait FT-IR Spektrumu	129
6.54. 23 Numaralı Bileşiğ Ait Kütte Spektrumu	130
6.55. 23 Numaralı Bileşiğ Ait ^1H - NMR Spektrumu	131
6.56. 23 Numaralı Bileşiğ Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	132
6.57. 27a Bileşigine Ait FT-IR Spektrumu	133
6.57. 27a Bileşigine Ait Kütte Spektrumu	134
6.59. 27a Bileşigine Ait ^1H - NMR Spektrumu	135
6.60. 27a Bileşigine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	136
6.61. 27b Bileşigine Ait FT- IR Spektrumu	137
6.62. 27b Bileşigine Ait Kütte Spektrumu	138

6.63. 27b Bileşğine Ait ^1H - NMR Spektrumu	139
6.64. 27b Bileşğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu	140
6.65. Nikel Ftalosiyeninlerin $1.3 \times 10^{-5}\text{M}$ konsantrasyonda (24a , 25a , 26a , 27a) Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları	141
6.66. Çinko Ftalosiyeninlerin $1.6 \times 10^{-5}\text{M}$ konsantrasyonda (24b , 25b , 26b , 27b) Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları	142
6.67. 25 b Bileşğinin Çeşitli Konsantrasyonlarda Kloroformda Ölçülen UV- Vis spektrumları : $1.81 \times 10^{-5}\text{M}$ (A), $1.58 \times 10^{-6}\text{M}$ (B), $9.00 \times 10^{-6}\text{M}$ (C), $7.90 \times 10^{-6}\text{M}$ (D), $5.60 \times 10^{-6}\text{M}$ (E)	144
6.68. 6b 'nin kloroformdaki $8.06 \times 10^{-6}\text{M}$ çözeltisine Metanoldeki $6.05 \times 10^{-4}\text{M}$ KSCN ilavesine ait UV-Vis spektrumu	146

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
5.1. Ftalosiyanınların Numaralandırılması	75
6.1. 11 Numaralı Bileşik ($C_{31}H_{43}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	78
6.2. 12 Numaralı Bileşik ($C_{33}H_{43}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	82
6.3. 24a Bileşiği İçin ($C_{132}H_{174}N_{12}NiO_{24}$) Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	86
6.4. 24b Bileşiği ($C_{132}H_{174}N_{12}ZnO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	90
6.5. 13 Numaralı Bileşik ($C_{33}H_{47}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	94
6.6. 14 Numaralı Bileşik ($C_{35}H_{47}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	98
6.7. 25a Bileşiği ($C_{140}H_{190}N_{12}NiO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	102
6.8. 25b Bileşiği ($C_{140}H_{190}N_{12}ZnO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	106
6.9. 15 Numaralı Bileşik ($C_{37}H_{55}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	110
6.10. 16 Numaralı Bileşik ($C_{39}H_{55}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	114
6.11. 26a Bileşiği ($C_{156}H_{222}N_{12}NiO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	118
6.12. 26b Bileşiği ($C_{156}H_{222}N_{12}O_{24}Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	122
6.13. 22 Numaralı Bileşik ($C_{48}H_{77}Br_2NO_8$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	126
6.14. 23 Numaralı Bileşik ($C_{50}H_{77}N_3O_8$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	130

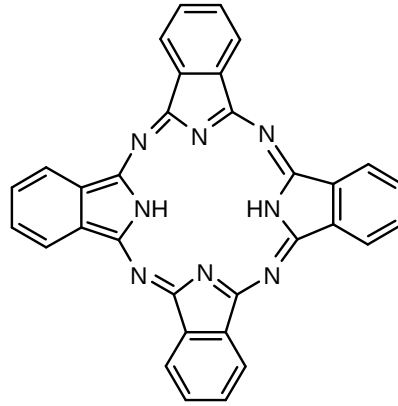
6.15. 27a Bileşigi ($C_{200}H_{310}N_{12}Ni O_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	134
6.16. 27b Numaralı Bileşik ($C_{200}H_{310}N_{12}O_{32} Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	138
6.17. Sentezlenen Ftalosiyanınların (24a-27a ve 24a-27b) UV-Vis Ölçümlerindeki Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)	142

GİRİŞ

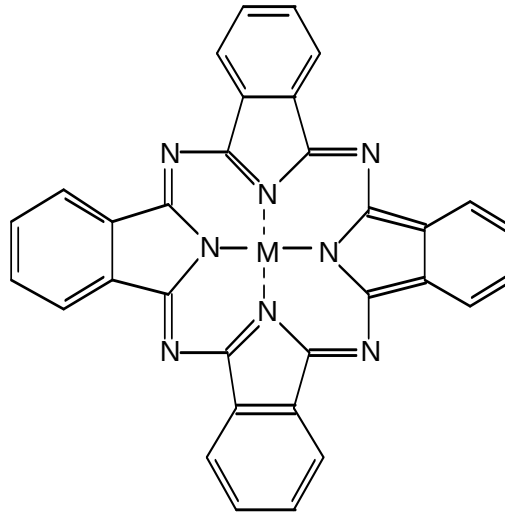
Ftalosiyaninler (kısaca Pc) ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra) ‘da çalışırken asetik asit ve ftalimit’den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu substitüe olmamış demir ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüz yıl sonra Linstead ve Robertson tarafından x-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır [1]. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927’de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen’nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200⁰C de ısıtılması esnasında %23 verimle mavi renkli yan ürün olarak elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [2]. 1929’dan 1930’a kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında ise çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metotlarını geliştirmiştir [3].

Linstead’in ftalosiyaninlerin yapıları üzerine çalışmaları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır [4,5]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makro siklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, absorpsiyon spektral, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

Ftalosiyaninlerin rengi maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metallo ftalosiyaninler de (Şekil 1.1 ve 1.2) günümüzde çok önem kazanmıştır.



Şekil 1.1. Metalsız Ftalosiyanin (PcH₂)



Şekil 1.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM)

Bu yüzyılın başlarından beri ftalosiyaninlerin mavi ve yeşil pigment olarak üstünlükleri tespit edilmiştir. Ftalosiyaninler boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin, alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan ve yılda 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biridir.

Bakır ftalosiyanin ticari olarak 1935'te ICI (Internationa Chemical Imperial) tarafından üretildi. Üretimi bakır tuzları, üre ve ftalik anhidritten çıkılarak yapıldı. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie'de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont'de bakır ftalosiyaninin üretimine başladı. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisulfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil

ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Şu anda, ftalosiyeninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyenin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyenin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [6].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyeninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyenin çekirdeğine periferik substituentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Substitüe olmamış ftalosiyenin bileşikleride suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyenin kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir.

Metalsiz ve metalo ftalosiyeninlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir[1, 7-11] . Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyeninler[12-15] örneğin, nonlineer optik malzeme olarak[16-18], sıvı kristal olarak[19-21], moleküler yarı iletken olarak[22], elektrofotografide[23], optik veri depolamada[24], fotodinamik kanser tedavisinde[25], yakıt hücrelerinde[26], fotoelektrokimyasal hücrelerde[27], fotovoltajik hücrelerde[28,29], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [30], elektrokromik madde olarak[31] ve fotosensitizer olarak[32] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni ftalosiyenin türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar.

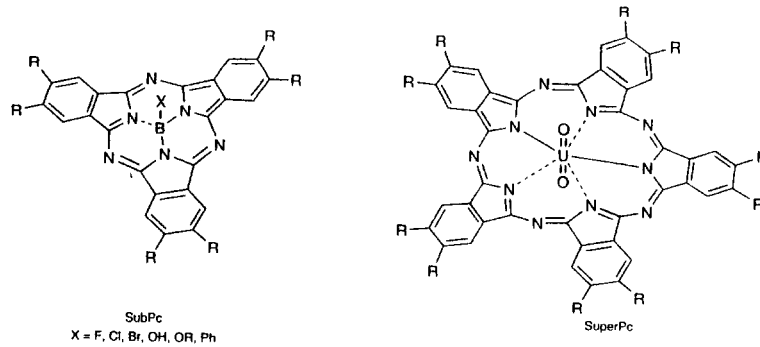
Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler.

PcH₂ ilk defa 1907 de 2-cyanobenzamit sentezi esnasında yan ürün olarak elde edildi [33]. 1927 de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucu %23 verimle bakır ftalosiyenin sentezlendi [2]. Ftalosiyenin terimi ilk olarak 1933 de Linstead tarafından kullanıldı [34]. 1929 dan 1933'e kadar Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninlerin yapısını aydınlattılar ve çeşitli metal ftalosiyeninlerin sentez metotlarını geliştirdiler [35-39].

Bakır ftalosiyeninlerin endüstriyel üretimi 1935'de ICI tarafından başlandı, ICI ftalikanhidrid, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyenin üretimini geliştirdi. 1936 ve 1937'de I.G. Farbenindustrie ve Du Pont takip etti, ve ftalosiyeninlerin en önemlisi olan bakır ftalosiyenin şimdi dünyada bütün ülkelerde üretiliyor. Işığa, kimyasallara ve ısıya direnç gibi iyi özelliklerinden dolayı mavi pigment olarak Bakır ftalosiyenin endüstriyel olarak boyacılıkta, tekstil ve baskı boyalarında kullanılmaktadır.

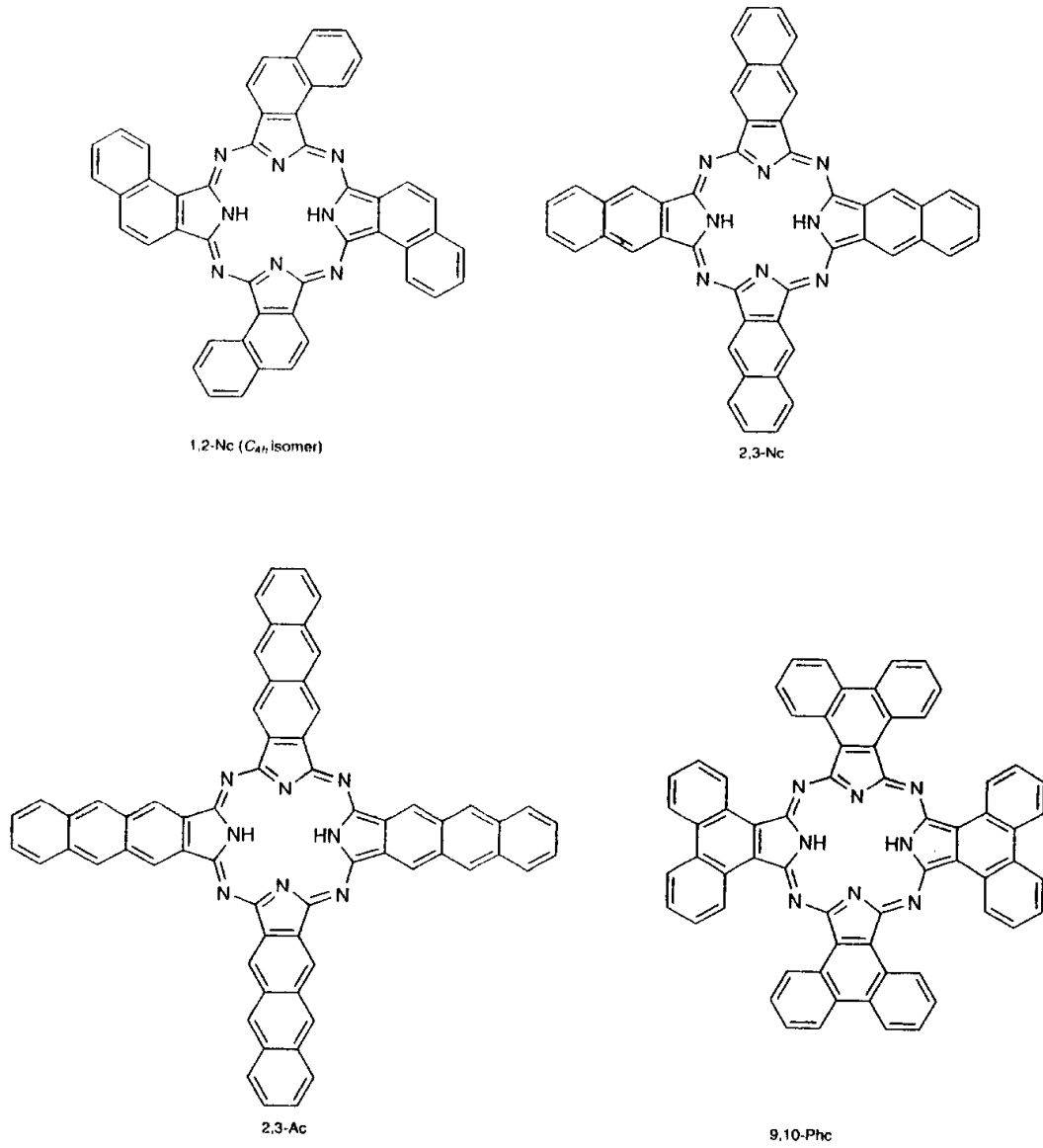
Bugüne kadar ftalosiyeninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyenin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine

edilebilir. Karedüzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördüttür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit , tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi iki ya da bir eksensel ligand ile koordine edilir. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanin ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur[40-42]. Diğer sıra dışı ftalosiyanin halkaları merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyaninler(SubPc)[43,44] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanindir (SüperPc) [45,46] (Şekil. 2.1).



Şekil. 2.1. Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin.

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalenPc, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren(9,10-Phc)Pc de ftalosiyanin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.2).

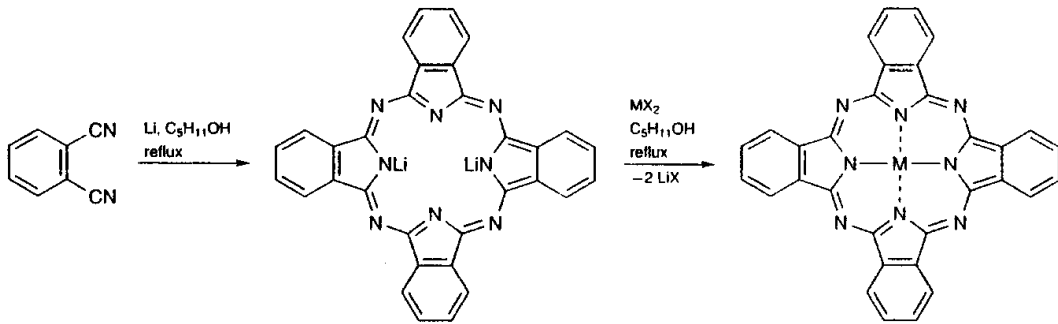


Şekil. 2.2. Naftaloftalosiyenin , Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler

2.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [47]. Örneğin normal olarak ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde oluşur [7-10].

Alkali-metal ftalosiyaninlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyaninler (PcM) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyaninler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanin verirler (Şekil 2.3). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir.. Eğer alkali-metal ftalosiyaninli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) oluşur.



Şekil 2.3. Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi

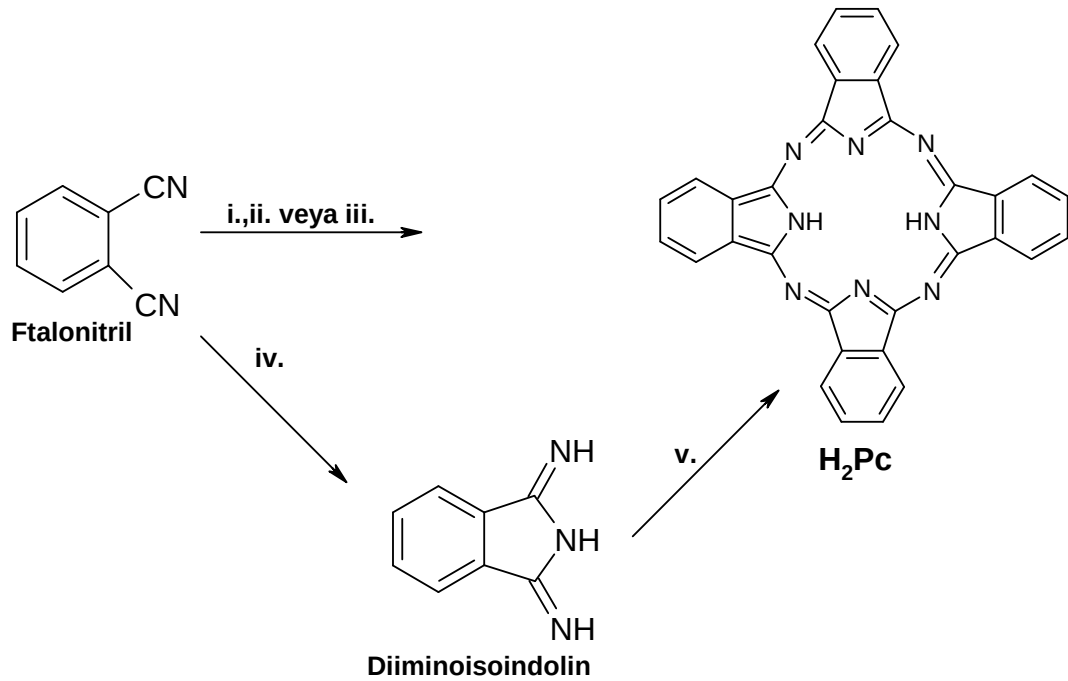
Ftalosiyanin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler. Çeşitli ftalosiyaninler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

Pek çok laboratuarda ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [48] (şekil 2.4) . Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur [49]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda

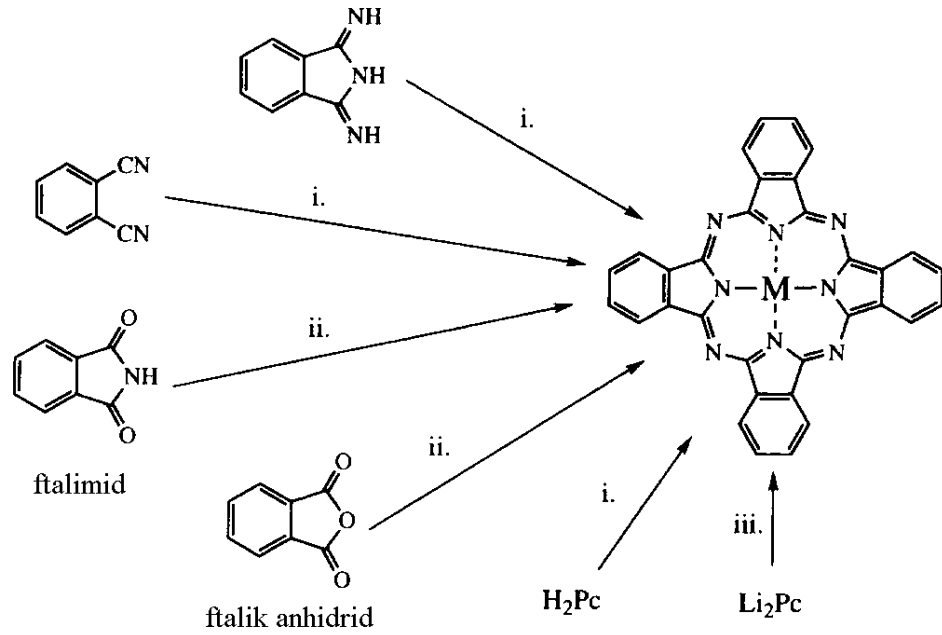
çok az metal iyonu varlığında bile MPC safsızlığı oluşur [50]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [51]. Diğer bir yöntemde pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2Pc hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir [52].



Şekil 2.4. H_2Pc 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

II. Metaloftalosiyenin (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyenin, ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.5). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid de kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Maalesef H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



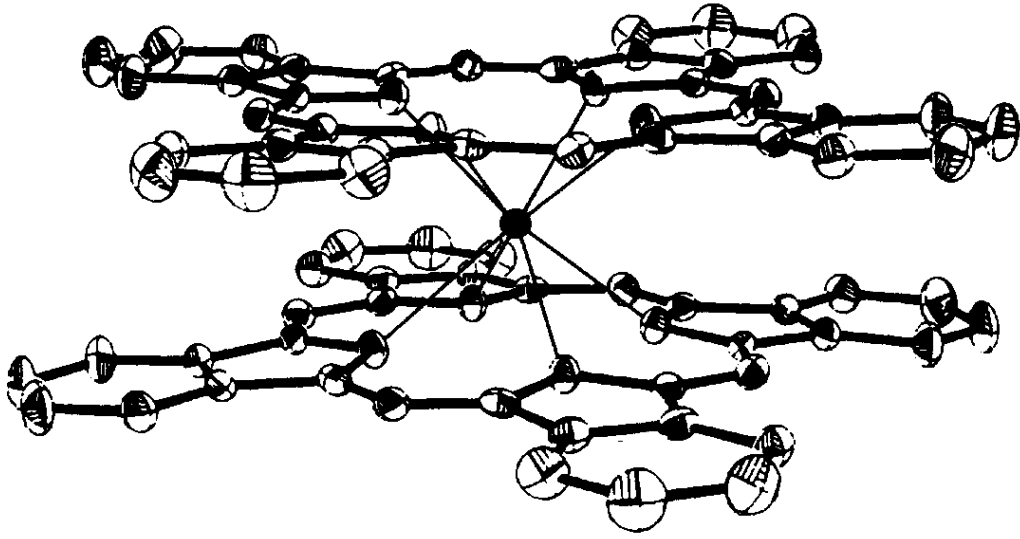
Şekil. 2.5. MPc'nin Sentez Şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma. ii. üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma. iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma

III. Sandviç Ftalosiyenin (MPc₂)

Lantanit metal iyonları (lütelyum, Lu³⁺ gibi) iki ftalosiyenin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (şekil 2.6) ve kararlı nötral

radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir[40,53]. Ham ürün, MPc_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.6. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanınların Sentezi

Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyon halinde olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. İlave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [54]. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.

I.Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile α -ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben α -ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *oxo*-titanyumPc (α -OTiPc) sentezlenir. *oxo*-TitanyumPc (α -OTiPc) foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir [55]. Benzer bir metot α -OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan α -ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [56]. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile α -HOAlPc elde edilir.

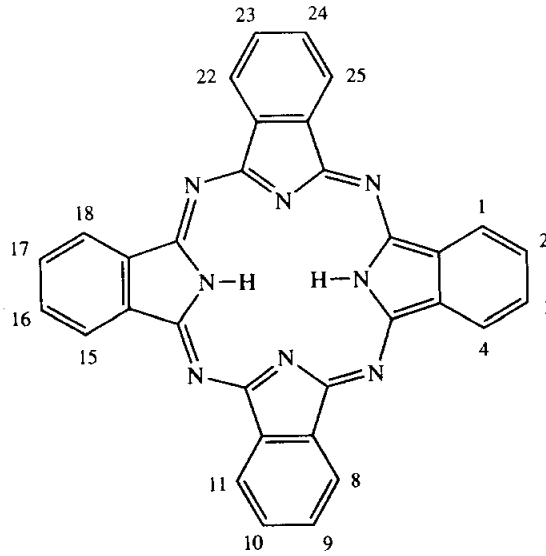
II. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [57]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OsiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.7)

2.2.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (bazı Li_2Pc , $MgPc$ ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyanınlar dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferik ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferik olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.8) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanınin elektronik özellikleri değiştirilebilir.

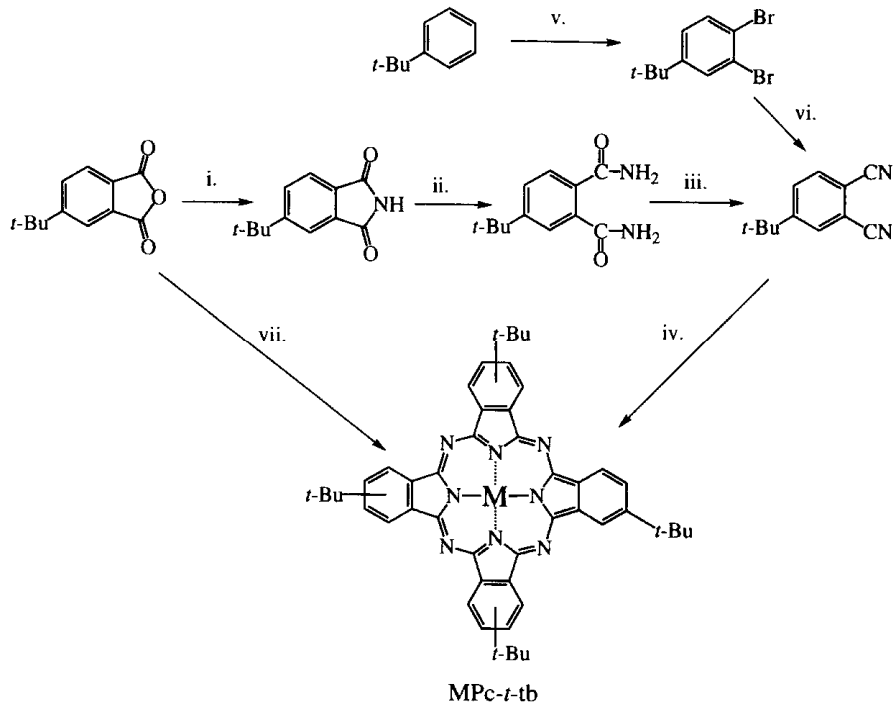
Bir çok durumda , süstitüe ftalosiyanınlar istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



Şekil 2.8. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc 'nin Süstitüsyon Yapılabilen Benzen Kısımlarının Numaralandırılması

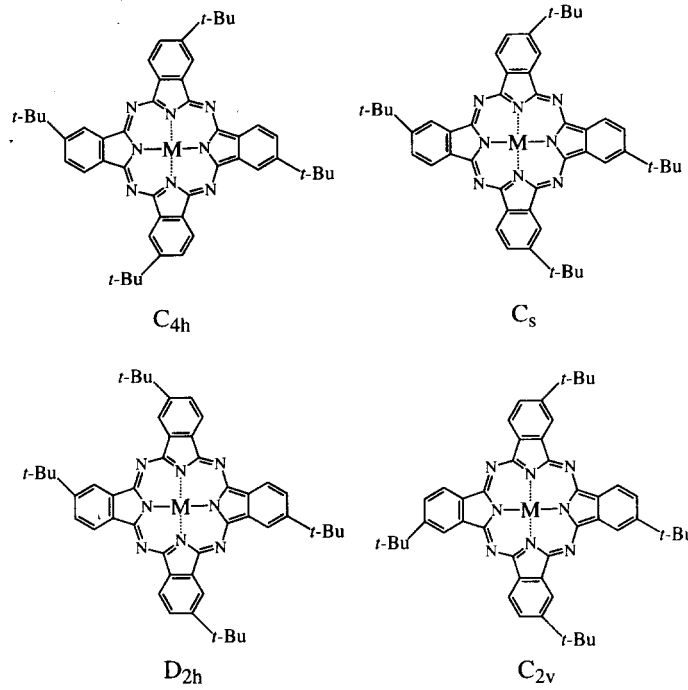
2.2.4. Tetra Süstitüe Ftalosiyaninler

Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyanin(MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, *tersiyer*-bütil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.9'da gösterilen sentez yolu kullanılarak Luk'yanets'in grubu tarafından sentezlenmiş [62] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır [63]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.9 v ve vi) *tersiyer*-bütil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanin sentezi şeklinde verilmiştir [64]. İlave olarak 4-*tersiyer*-bütilftalik anhidritten de MPc-*t*-tb'nin sentezi yapılmaktadır (şekil 2.9 vii) [65]. 4-*tersiyer*-Bütilftalonitril, H₂Pc-*t*-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



Şekil. 2.9. MPc-*t*-tb'nin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu [62]. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma [64]. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme[66]. MPc-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.

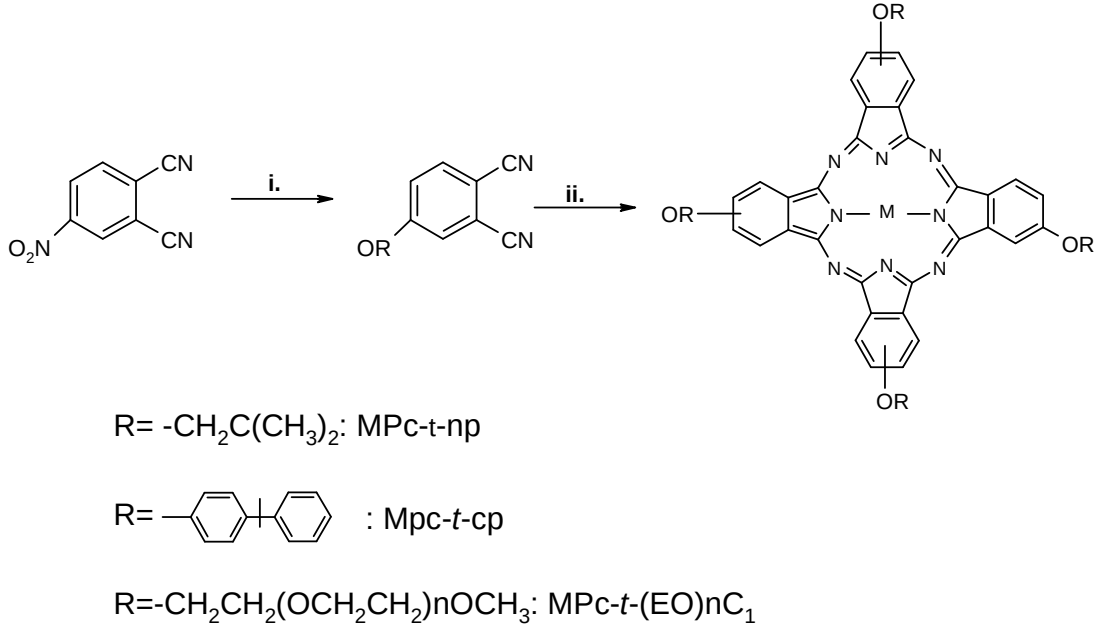
Genellikle MPC-*t*-tb gibi tetra-substitüed ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.10). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak küçük miktarlarda saf maddeler elde edilebilir [66]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-*tersiyer*-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.10. Tetra Süstitüe Pc'nin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri. 4-*tersiyer*-bütil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatiksel oranları $C_{4h} : D_{2h} : C_{2v} : C_s = 1:1:2:4$.

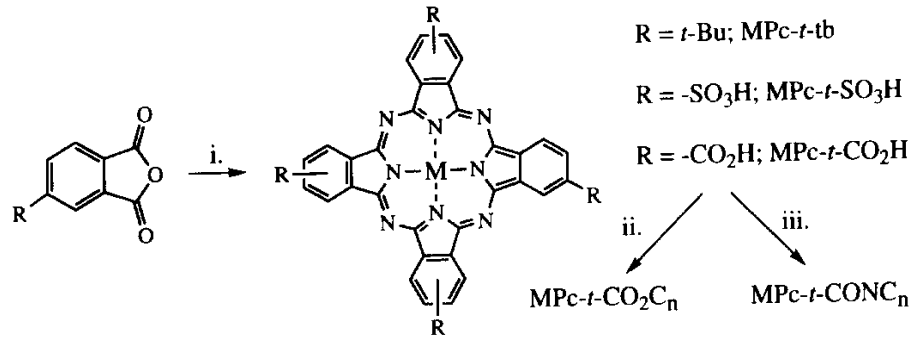
Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yaygın diğer bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübsütisyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla süstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.11). Faydalı malzeme

özelliklerine sahip pek çok tetra-süstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [67]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninlerin (MPc-*t*-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.11. Tetra Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50⁰C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H türevleri gibi tetra-süstitüe metal ftalosiyaninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.12) [68]. MPc-*t*-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

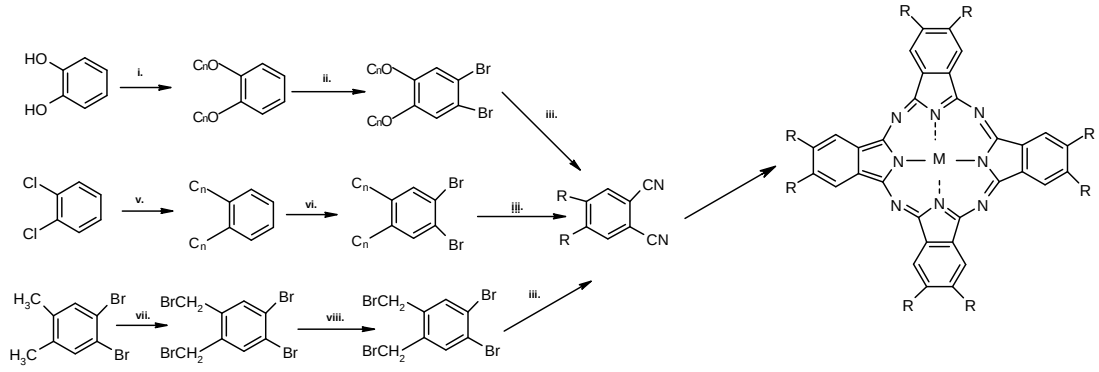


Şekil 2.12. Tetra Sübstitüe MPCs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii.asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

2.2.5. Periferal okta(*op*)-sübstitüe ftalosiyaninler

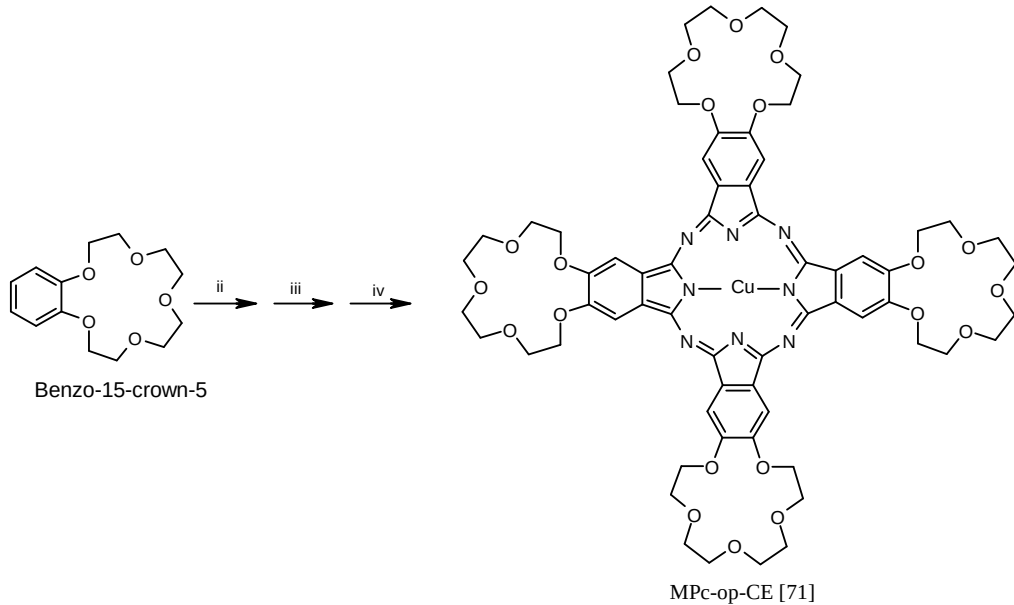
Bu tek-izomerli ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [69]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$)alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ ($\text{MPC-}op\text{-C}_n$), bir eter bağı ($\text{MPC-}op\text{-C}_1\text{OC}_n$)ya da bir oksimetilen kısmı ($\text{MPC-}op\text{-OC}_n$) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.13).

Diğer ilginç bir Pc türevi de dört taç eterin periferik konumlarına bağlanmış ftalosiyanindir ($\text{MPC-}op\text{-CE}$). Başlangıç maddesi olarak 15-crown-5'nin kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 2.14) [70]. Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüe ftalosiyaninlerin [$\text{MPC-}op\text{-O}(\text{EO})_n\text{C}_1$]sentezinde de kullanılır [71].



$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- OC_n , $R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_n , $R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_1OC_n ,
 $R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE) $_nC_1$,

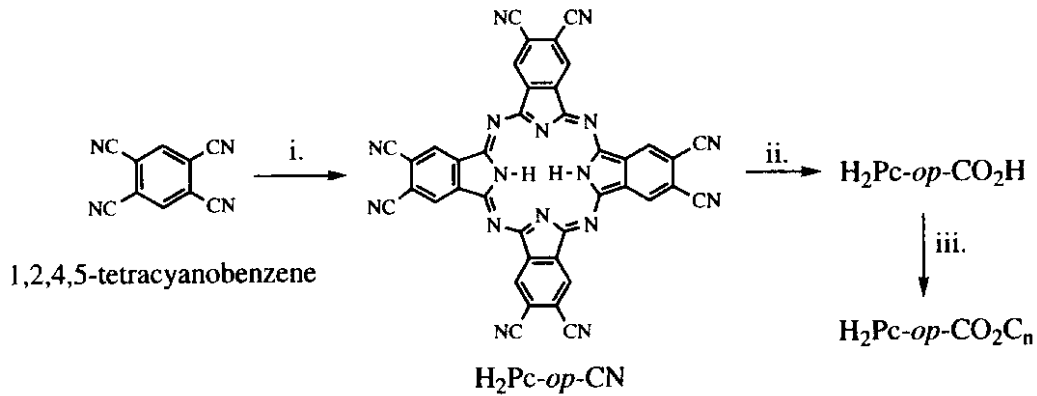
Şekil 2.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oкта-Сүбституе Ftalosiyaninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100⁰C. ii. Brom, diklormetan, 0⁰C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150⁰C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.14. 15-Crown-5-Sүбституе Pc (MPc-*op*-CE)'nin Sentezi ve Yapısı.

Reaksiyon şartları (ii, iii, iv) Şekil 2.13'dekiyle aynı.

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (şekil 2.12) [71,72]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, Sıvı kristal $H_2Pc-op-CO_2C_n$ sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.15) [73] .

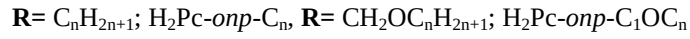
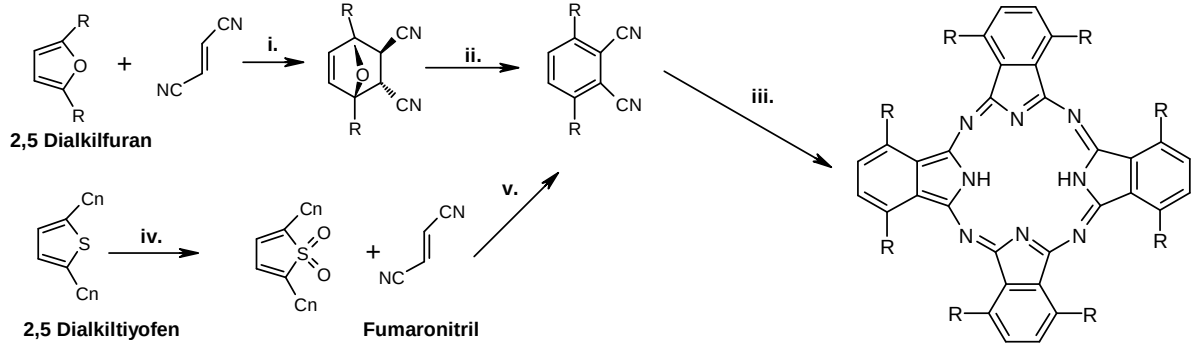


Şekil 2.15. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

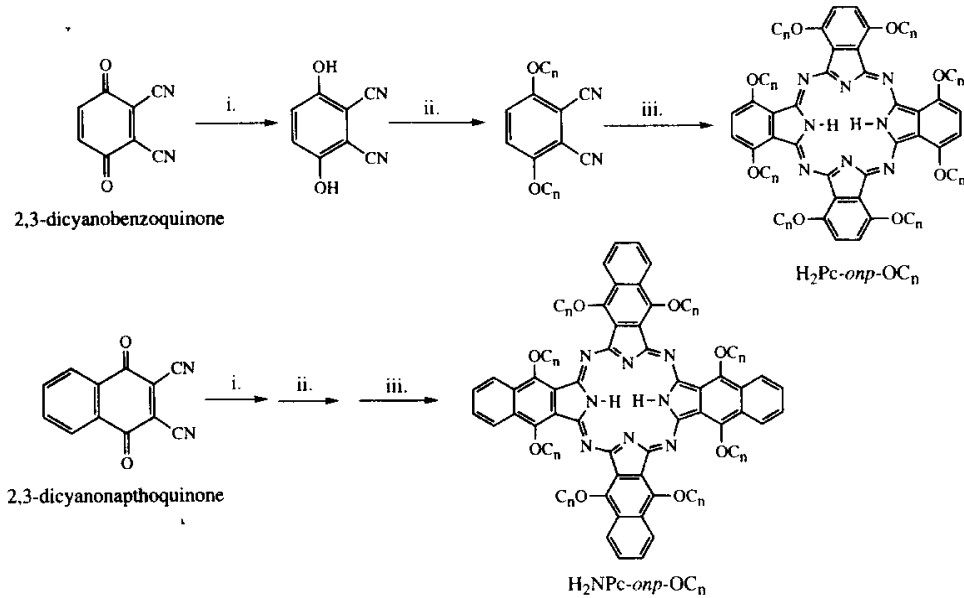
2.2.6. Non-periferal okta(onp)-süstitüe Ftalosiyanınlar

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınleri ($MPc-onp-C_n$) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [74]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.16). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit $MPc-onp-C_n$ 'erin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanın sentezinde de

bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [75].



Şekil 2.16. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyanınların sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0⁰C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78⁰C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200⁰C

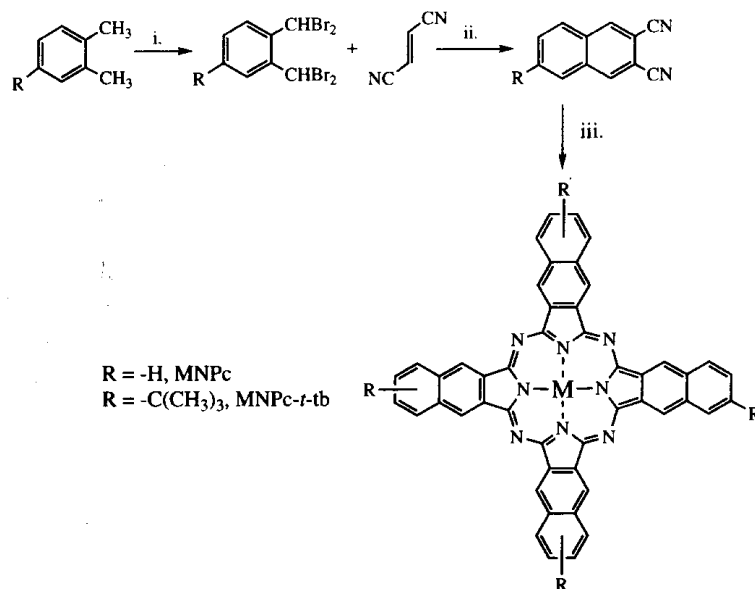


Şekil 2.17. Non-peripheral Okta-süstitüe Ftalosiyanınların ve Naftaloftalosiyanınların Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolla geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

Aynı araştırma grubu MPC-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [76] (Şekil 2.17).

2.2.7. Naftaloftalosiyeninler (NPcs)

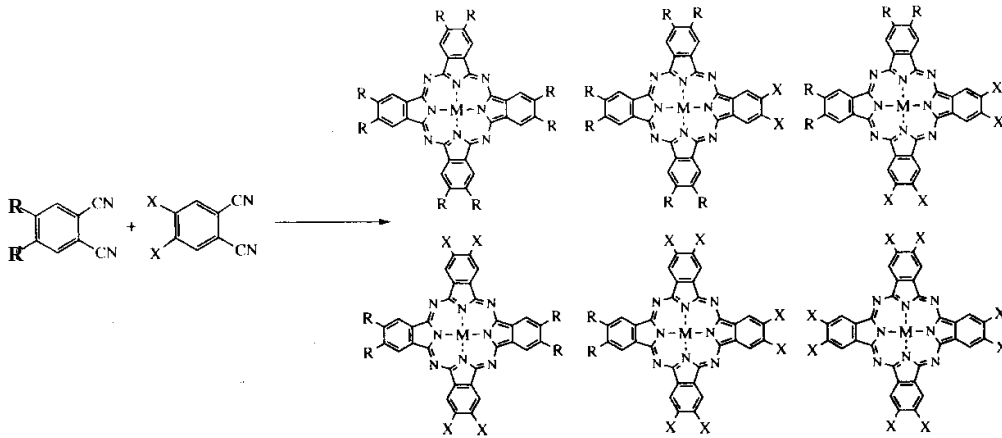
Naftaloftalosiyeninler yaygın konjüge bir yapı gösterir ve çözeltileri yakın IR' de bile (800 nm civarında) absorpsiyon yapar bu nedenle bunlar foto elektronik malzeme olarak ilginçtirler. NPC'in Şekil 2.18'de gösterilen en bilinen sentezi Luk'yanets ve arkadaşları tarafından orijinal olarak geliştirilmiştir [77]. Çözünürlüğü arttırılmış çeşitli periferel süstitüe türevleri (MNPc-*t*-tb)bu sentez şemasına adapte edilerek kabul edilmiştir. Bu yol yaygın bir şekilde konjüge olmuş Ftalosiyenin türevi antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen'den hazırlanan çözünen tetra-*tersiyer*-bütil türevi 'nin hazırlanmasında bile kullanılabilir [78]. İlave olarak MPC-*onp*-OC_n sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-naftalokinon kullanılarak süstitüe NPC(MNPc-*onp*-OC_n) sentezine de uygulanabilir [76] .



Şekil 2.18. Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (NPc). Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksid, karbon tetraklorür (çözücü) ii. Susuz sodyum iyodür, dimetilformamit, 80⁰C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.2.8. Asimetrik Ftalosiyeninler

Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett(LB) film eldesinde uygulamaları vardır (Şekil 3.15). Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [74] . Teorik olarak iki farklı ftalonitril’den altı farklı ftalosiyenin oluşur (Şekil 2.19) [70]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyenin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyenin verir. İstenen ftalosiyenin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.19), içeren ftalosiyeninler arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyeninlerin seçilmesi gerekmektedir.

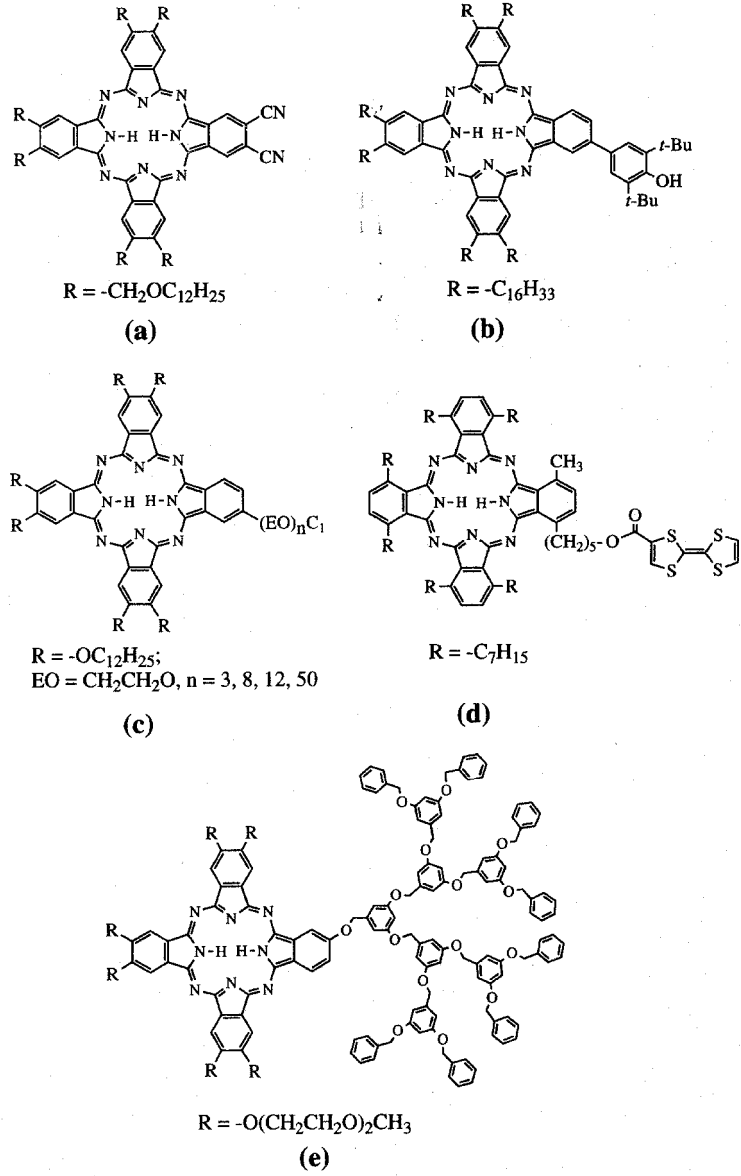


Şekil 2.19. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrikli ftalosiyeninler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar.

İlave olarak , düzensiz süstitüe ftalosiyeninler dört benzo biriminin birisinde farklı süstitüent içerirler ve sub-BPc’nin halka genişlemesi reaksiyonu ile

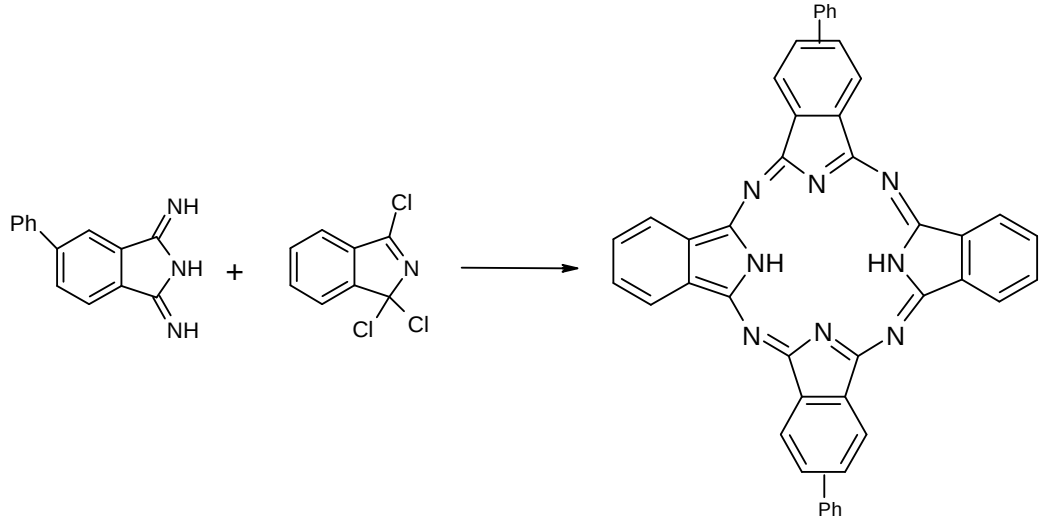
hazırlanabilir [79]. Şekil 2.20 asimetrik ftalosiyeninler için spesifik örnekleri göstermektedir.



Şekil 2.20. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyeninler. (a) [80]. (b) [81]. (c) [82]. (d) [83]. (e) [84].

Bir diğer asimetrik ftalosiyenin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyenin sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [85].

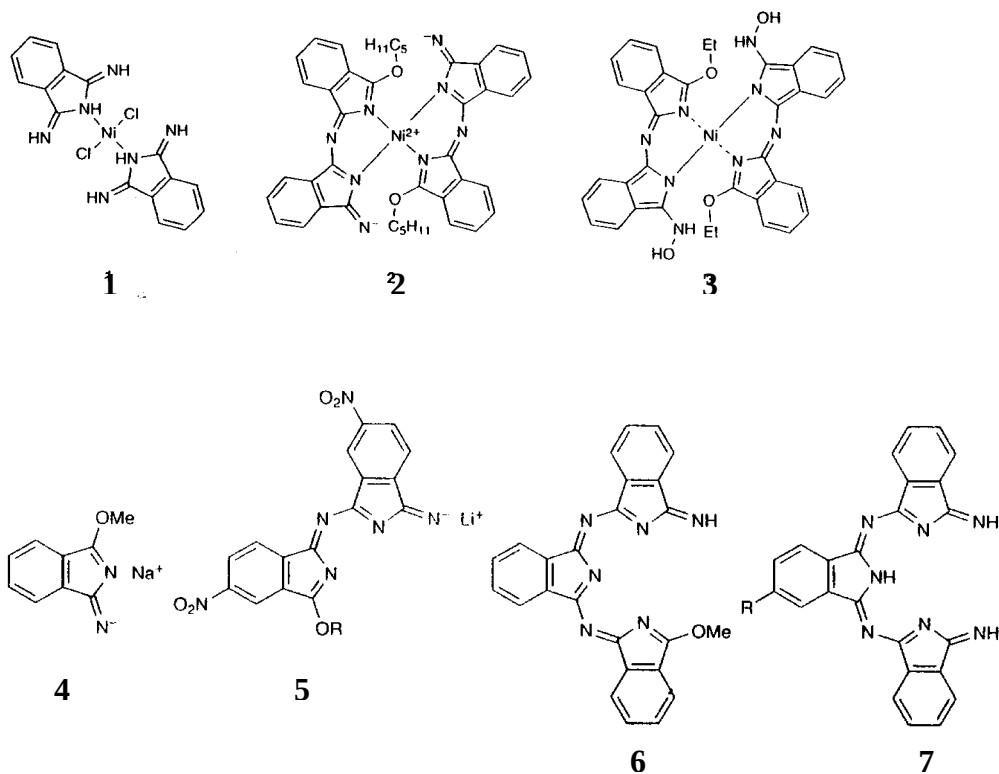
5-fenil-1,3-diiminoizindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanin ele geçer (Şekil2.21)[86].



Şekil 2.21. Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

2.2.9. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Çünkü kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartları çok çeşitlidir ve genellikle reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Buna rağmen oluşum mekanizması için öneriler vardır [87-89] ve ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle olan mekanizma kabul edilmiştir ama tam olarak anlaşılamamıştır[90]. Örneğin pentan-1-ol'de nikel (II) klorür ve izoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler **1** ve **2**'nin [91] veya karşılaştırmalı bir elektro kimyasal metotla gözlenen **3**'ün oluşumu [92] genelleştirilemez (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Özellikle metallsiz ftalosiyanınlarde, reaksiyonda template etki gözlenmez ve izole edilmiş **4**, **5**, **6** ve varsayılan **7** numaralı ara ürünleri üzerinden gerçekleşmektedir [93].

Eğer aynı reaksiyon şartları uygulandıysa metalli ve metallsiz ftalosiyanınların oluşum mekanizmalarındaki fark tartışılabilir. Bazı olarak kendi alkoksit'ini içeren bir alkol çözeltisi içerisindeki ftalonitril türevinden başlayarak ftalosiyanın oluşumu reaksiyonu çalışılmış [94-98]. Son zamanlarda önerilen husus ise ftalosiyanınları oluşturacak ilk ara ürünün (**5** numaralı bileşik gibi bir dimerik tür) oluşumu sırasında metal atomu varlığında bile template etkinin olmamasıdır [94,99,100]. Daha sonra metal atomu dimerik tür için ve ftalonitril moleküllerine saldırmak için koordinasyon merkezi olarak hareket eder, bu da reaksiyonu destekleyen uzaysal bir yakınlık sağlar. Son zamanlara kadar büyük sübstitüentli simetrik olmayan ftalosiyanınlardan başlayan ftalosiyanınların oluşumunda farklı ürün karışımlarını açıklayabilmek için template etki kullanılıyordu. Bunlara örnek olarak 3,5-di-*tert*-

ftalonitril [94], 3-[2-etilhekziloksi)-ftalonitril ve 3-(4-bütilbenziloksi)ftalonitril [98] verilebilir. Metalli ftalosiyanınlar aşağı yukarı beklenen istatistiksel ürün karışımını gösterirken , metal template etkisi olmayan bir reaksiyon çoğunlukla en az sterik engelli izomeri verir. D_{4h} simetrisindeki 1,8,15,22-(2-etilhekziloksi)ftalosiyanın izomeri buna örnektir. 3,5-di-*tert*-bütilftalonitrilin oktan-1-ol içerisinde lityum oktanolat ile reaksiyona sokulursa hiç ftalosiyanın oluşmaz [94]. Sadece sterik engel değil elektronik etki de ftalonitrillerin siklokondenzasyonunda önemli bir etkidir[94, 98].

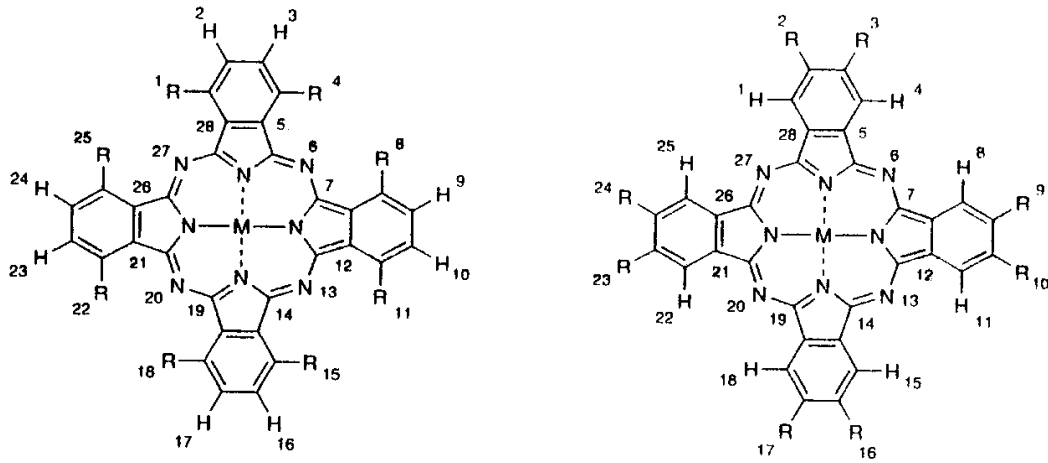
2.2.10. Ftalosiyanınların Saflaştırılması İçin Uygulanan Metotlar

Süstitüe olmayan ftalosiyanınlar süblimasyon veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik metotlar ftalosiyanınların saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyanınlar asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Çözünürlüğü artırılmış süstitüe ftalosiyanınlara diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajel'in absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda süstitüe olmamış ftalosiyanınlar için uygulanan metotlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Süstitüe ftalosiyanınların aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

2.2.11. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [101,102]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler 2,3- ve 1,4-süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.23). Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyeninler , 1,3,8,10,15,17,22,24-okta substitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22, 23,24,25-hekzadeka substitüe ftalosiyeninler hazırlanırlar[103].



Şekil 2.23. 1,4- ve 2,3-Süstitüe Ftalosiyeninler

Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve oktasüstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında terasüstitüe ftalosiyeninlerin oktasüstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [104]. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [105] ve simetrik oktasüstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür [106].

2.2.12. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

Metalli ftalosiyeninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşur [107-110]. Düzlemsellikten sapma 0.3° dur. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4° dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir [111]. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır.

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferik pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyeninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metallo veya metalsiz ftalosiyenin sentezidir.

Porfirin [112] ve süstitüent içermeyen kobalt ftalosiyenin (CoPc) [113,114] molekülünün röntgen yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyenin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro siklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

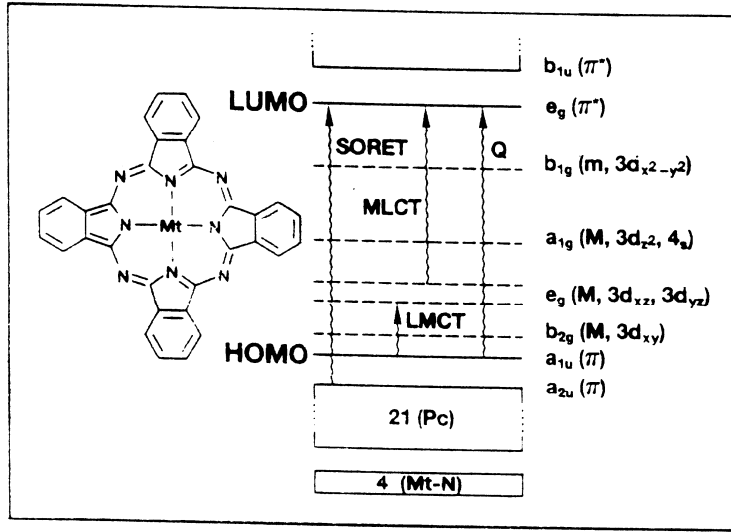
Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar:

- Q bantları 720-500nm
- B veya soiret bantları 420-320nm
- N bantları 330-285nm
- L bantları 270-230 nm'dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirken, metallo ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedenini şöyle açıklayabiliriz Metalli ftalosiyeninlerden metalsiz ftalosiyeninlere geçişte simetri azalıyor (D_{4h} 'dan D_{2h} geçiş oluyor) ve LUMO da dejenerasyona neden oluyor bu nedenle de metalsiz ftalosiyeninlerde Q bandında yarıma gözleniyor. Metalli ftalosiyeninlerde 650-750 nm'de Q bandı veriyor ve bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine tekabül ediyor. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler.

Ftalosiyeninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun 9 s-, p- ve d-orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makro halkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir [112-114]:

Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur (Şekil 2.24).

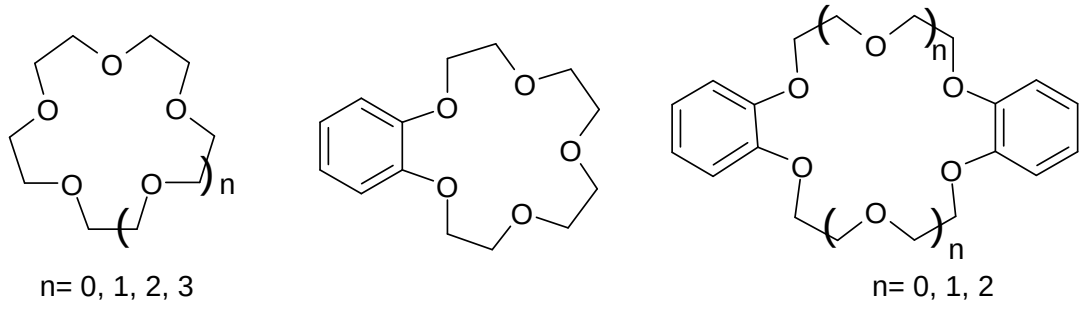


Şekil 2.24. Metallo Ftalosiyanınin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı

Şekil 2.24’de görüldüğü gibi ftalosiyanınlerin Q ve Soret bantlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

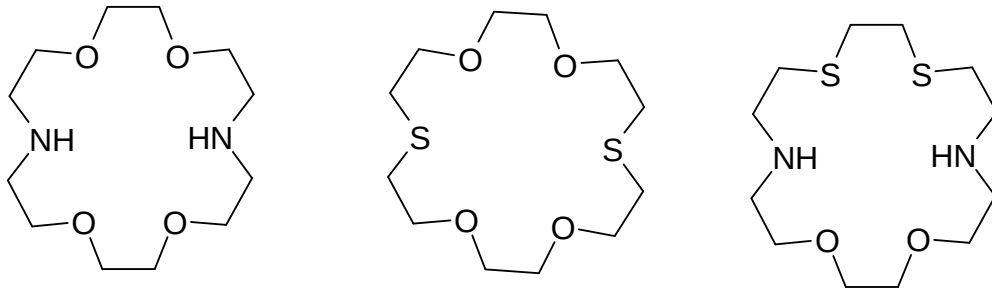
2.3. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomu olan halkalı bileşiklere *makro siklik bileşikler* denir. Porfirinler ve benzer yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri de ilk sentez edilen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdendir. Aza grubu içeren makro siklik halka 1936’da, siklam ve türevleri de 1960’larda sentezlendi. Yine bu yıllarda template metot kullanılarak makrosiklik bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi. 1967’ de ilk taç eteri (crown eteri) Pedersen sentezledi [115] (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Taç Eterlere Örnekler

Oksijen heteroatomları içeren bu bileşikler oyuklarına alkali ve toprak alkali metaller bağlayarak değişik tipte kompleksler vermektedir. Hetero atomları oksijen yerine özellikle kükürt veya azot olanları da mevcuttur (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Azot ve Kükürt İçeren Taç Eterler

Daha sonra da J.M.Lehn iki boyutlu olan taç eterlerin N'lu türlerinden (aza eterlerden) hareketle 3 boyutlu türlere geçti ve bunlara kriptant denildi.

Bunların alkali ve toprak alkali metalleri sarışları daha mükemmel oldu ve de daha sağlam kompleksler oluşturdular. Böylece bu ligandlar sayesinde organik çözücülerde çözünmeyen anorganik tuzlar, kompleks yapılarak organik çözücü ortamına çekilebildi ve bu sayede çeşitli reaksiyonlar yapılabilir olmuştur [116].

2.3.1. Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Etilen oksidin oligomerleşmesi ile oluşan taç eterler renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar veya erime noktası çok düşük olan katılardır. Taç eterler oldukça higroskopiktirler. Suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünür. Bol aromatik halkalı taç eterler renksiz, daha az higroskopik, kristal yapılı bileşiklerdir. Oda sıcaklığında suda, alkollerde ve bilinen diğer çözücülerde daha az çözünürler [117]. Piridin ve formik asit gibi çözücülerde oldukça iyi çözünürler.

Siklik köprülü taç eterler etilen oksit oligomerlerinden hidrokarbonlarda çok daha iyi çözünürlerken, suda daha az çözünürler. Bazı taç eterler alkali veya toprak alkali katyonlarla kompleks verdikten sonra çözünürlükleri artabilir.

2.3.2. Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri

Basit yapılı di alkil eterler, alifatik ve alisiklik taç eterler kararlıdır. Aromatik taç eterler anisol veya veratrol gibi tepki gösterirler. Yani taç eterler nitrolanmış veya halojenlenmiş olabilir ve formaldehitte tepkime verirler. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bozunmaksızın 380°C’ da damıtılabilir.

Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Aza türevleri kuvvetli bazdırlar ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluştururlar [118].

2.3.3. Taç Eter Kompleksleri

Taç eterlerin en dikkate değer özelliği alkali, toprak alkali ve amonyum iyonları ile çok kararlı kompleksler oluşturabilmeleridir [119]. Metal iyonlu taç eterlerin kristal kompleksleri bilinen bir çözücüde iki maddenin karışımıyla

elde edilmiştir. Bu kompleksler metalsız taç eterlerden daha yüksek erime noktasına sahiptir. Komplekslerin stokiometrisi taç eter : tuz = 1:1, 2:1 veya 1:2 şeklinde alınıp katyon çapı ve taç eterin kavitesine uygunluğu tespit edilir [115,120].

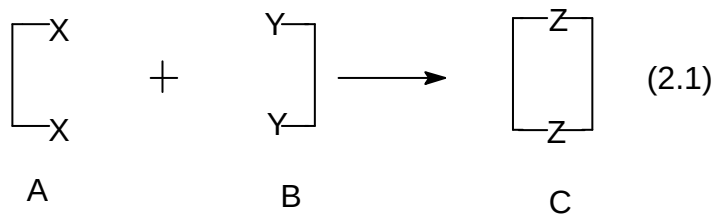
Azot ve özellikle kükürt içeren taç eterlerde alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin kararlılığı azalmaktadır. Fakat buna karşılık Ag^+ veya ağır metal iyonları ile olan komplekslerin kararlılığı artmaktadır.

2.3.4. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin giderek artan önemi ve uygulama alanları, bu sınıf bileşiklerin sentezleri üzerinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en verimli olanının araştırılmasına yol açmıştır.

Genel olarak iki ucu X gibi aynı fonksiyonel grubu olan bir bileşik ile diğer bir di fonksiyonel (Y gibi) bileşiğin reaksiyona sokulması sonucunda bir makrosiklik halka oluşur. Bu halka oluşumu reaksiyonlarında yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır [121].

1. Zincir uzunluğu
2. Zincir üyelerinin yapıları
3. Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
4. Uç grupların tabiatları
5. Reaksiyon tekniği



Çok genel olarak ifade edilen bu sentez yolunun sonucunda, gerekli özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünler ve genellikle polimer ürünler veya oligomer karışımlar ele geçebilir. Bunun önüne geçmek için gerekli olan şartlar, seyreltik çalışma veya template etkidir.

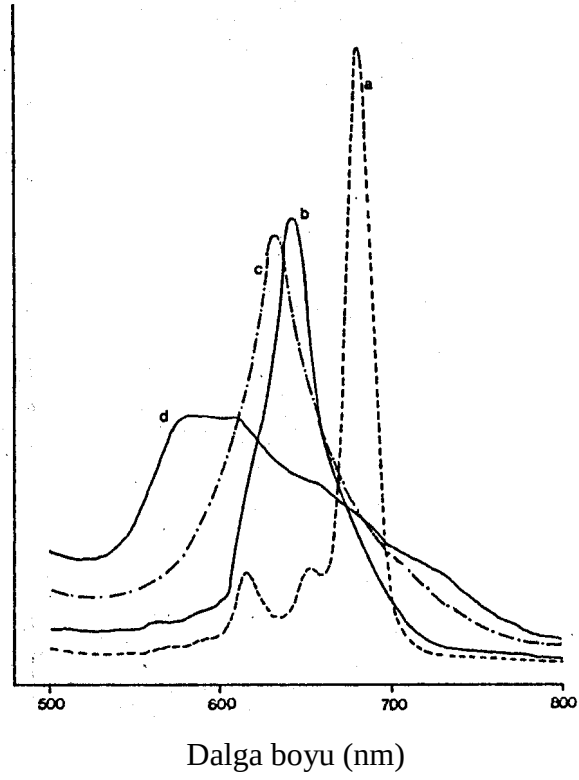
2.4. Ftalosiyanınlerde Agregasyon

Çözelti içindeki Pc'lerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandı. Serbest baz Pc'lerde Q bandının dejenerasyonu sonucu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Bu pozisyondaki bantlara merkez metal atomunun etkisi küçüktür. Bu da geçişlerin kaynağının Pc gibi ($\pi \rightarrow \pi^*$) ligand bazlı olduğunu söyleyen teoriyi kuvvetlendirir [122]. Bu moleküllerin maksimum flüoresans emisyonu çok küçük bir Stokes kayması gösterir [123].

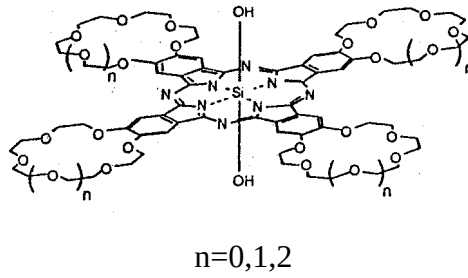
Ftalosiyanınler su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar [124]. Metanol, etanol, pridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi [125] ile ya da katyonik misel içine alarak [126] disagregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyanınlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q-bandı) civarındadır [127]. Üzerine su ilave edildiğinde ise , ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler [128]. Dimer absorpsiyonu Q-bandının molar ekstriksiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan exciton teori ile açıklanabilir[129]. Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır.

Ftalosiyenin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir.

Agregasyon PDT sensitizerları için ciddi bir problemdir . Hidrofilik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyeninler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmemeye meyillidir. Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipokromizm) ile gözlenir. İstiflenmiş Pc moleküllerinin disagregasyonu organik çözücülerle (metanol, dimetil sülfoksit, piridin) ya da uygun konsantrasyonlarda deterjanlarla yapılabilir. Bu çözücülerde çözünmeyen lipofilik süstitüentli ftalosiyeninler için benzen gibi çözücüler kullanılabilir. Dimerik agregasyon için tahmin edilen denge sabiti 10^5 - 10^7 M⁻¹ arasındadır ve kompleksleştirici metale bağlıdır. Metallerin agregasyon sıralaması Cu>H>Fe>VO>Zn>Co≥Al şeklindedir [10]. Fotodinamik terapide fotosensitif maddelerin birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir. Ftalosiyenin molekülleri fotosensitif madde olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyeninler inaktiftir. Şekil 2.27’de monomerik, dimerik ve oligomerik bir ftalosiyenin molekülüne [130] (Şekil 2.28) ait UV-Vis spektrumu verilmektedir. Bu spektrumdan da görüleceği gibi molekül dimer, trimer ve oligomer oldukça absorpsiyon piki daha kısa dalga boyuna kaymaktadır ve absorpsiyon şiddeti azalmaktadır.



Şekil 2.27. Şekil 2.28’de verilen ftalosiyenin monomeri (a), dimeri(b), Trimeri(c), oligomeri(d)’nin UV-Vis spektrumları [130]



Şekil 2.28. Şekil 2.27 da UV-Vis Spektrumu verilen, Ftalosiyenin monomeri [130]

2.4.1. Taç Eterli Ftalosiyaninlerde Agregasyon ve UV-Vis.

Spektrumlarındaki Değişimler

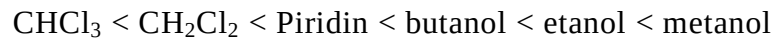
Ftalosiyaninlerin dimerleşmelerine daha geniş anlamda agregasyonlarına diğer düzlemsel aromatik bileşiklerde de rastlanmaktadır. Bu olayın ftalosiyaninlerin optik özellikleri üzerine etkisi de uzun yıllardan beri bilinmektedir.

İlk olarak Bekaroğlu grubunca sentezlenen ilk taç eterli ftalosiyanin bileşiğinin alkali iyonlarla kompleks verdiği belirtilmiştir. Bu kompleksleşmenin K^+ iyonunun çapına bağlı olarak dimerleşme şeklinde olduğu ve K^+ 'un seçimli olarak tutulduğu tespit edilmiştir [131].

Kompleksleşme sabitleri $Su/CHCl_3$ sisteminde alkali pikratlar ile yapılan ekstraksiyon metoduna göre belirlenmiştir.

Dimerleşme sadece hacimli katyonlar sayesinde olmamakta , birçok çözücünde de ($CHCl_3$, CH_2Cl_2 'de çok az, metanol gibi polar çözücülerde daha çok) olmaktadır.

Sielcken ve Nolte , basit siklik polieterlerle süstitue olmuş ftalosiyaninlerin dimerleşmeleri ile ilgili olarak bazı çözücülerin, dimerleştirici etkilerini artan sıraya göre şöyle dizmişlerdir;



Bu sıra dielektrik sabitlerinin artış sırasına uymaktadır. İyon varlığında zayıf çözme özelliği olan çözücünde anyon etkisi daha belirgin olarak gözlenmektedir. Bu durum , iyon çiftlerinin en zayıf dissosiyasyon olmalarından ileri gelmektedir. Katyonlar için; $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ ve anyonlar için de $I^- < Br^- < Cl^-$ sıralamasını önerilmektedir. Bu sıralama 15-crown-5 taşıyan makrosiklik moleküller için dimerleşmeyi arttırıcı yönde yapılmıştır.

Dimerin kararlılığı , katyon/taç eter kompleks oluşumunun (yük-dipol etkileşmesi) entalpik etkileşmesine, aromatik düzlem ile makro halka arasındaki Van der Waals etkileri tarafından sağlanmaktadır.

Sonuçta, orta polaritedeki çözücülerde taç eterli ftalosiyanınlerin dimerleşmeleri, yakın enerjili iki tip etkileşme tarafından yönlendirilir. Katyon kompleksleşmesi ve makrohalkaların aromatik konumlar arasında görülen etkileşme Van der Waals etkileşmeleridir.

Daha yüksek polaritedeki bir çözücüye geçildiğinde taç eterle katyonun kompleksleşmesindeki kararlılığın azalması beklenirken, serbest katyonların daha fazla solvate oldukları bilindiğinden, dimerlerin monomerleri tercih etmesinin sebepleri şöyle sıralanabilir.

- Serbest katyonların solvatasyonunu olumsuz etkileyen ortamın dielektrik sabitinin azalması.
- Kullanılan halkalı polieterin çapına uygun katyon kullanılması.
- Tek değerlikli katyon yerine iki değerlikli katyonların kullanılması ve bunların mevcut taç eter oyuklarının sayısına göre çok daha fazla miktarda olmaları, yani dengeyi daha fazla sayıda kompleks oluşumuna doğru kaydırmaları.

Eğer sulu ortam söz konusu ise, bahsedilen etkileşmelerden bazıları artar. Örnek olarak $\text{MPC}(\text{SO}_3\text{Na})_4$, yani iyonik tetrasulfoftalosiyanınlerin agregasyonları, etanollü ortamdan sulu ortama geçilmesiyle değişir. Etanolde ftalosiyanın molekülleri monomer halde iken, saf suda dimerleşmektedir.

Sulu ortamda sulfonat gruplaşmalarından dolayı sağlanan yük tarafından iyon çiftleri tamamen dissosiyeye olmaktadır. Oysa, alkollü çözeltide (relatif geçirgenliği 25), aynı işaretli yükler arasındaki elektrostatik itmeler, dimerleşmeyi önlemeye yetecek ve moleküller arası itmeye neden olacaktır. Bu nedenle etanolde moleküller bağlanamamaktadırlar.

Sonuçta, sulu fazda dielektrik sabiti 80 olmakta ve bu itmeler çok zayıflamaktadır. Bu da hidrofob etkinin yardımıyla agregasyona yol açmaktadır.

Aynı etki, kuaterner amonyum tuzu halindeki aza eter taşıyan ftalosiyeninlerde de gözlenmektedir [132].

2.4.2. Fotodinamik Terapi (PDT)

Onkolojide başlıca amaç, normal dokulara zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmektir. Kanserli tümörler günümüzde; **radyasyon terapi**, **kemoterapi** ya da **ameliyat** ile tedavi edilmektedir. Bu yöntemler tektir ve genellikle yan etkileri vardır. Radyasyon terapisi yüksek şiddetteki X ışınları ile tümörün ısıtılmasını ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesini içermektedir ama radyasyon türleri hem sağlıklı dokuyu öldürür hem de normal DNA'ya zarar verir. Kemoterapide, sağlıklı hücrelere nazaran kanserli hücrelere biraz daha fazla zarar veren ilaçlar enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın artırılmasına bağlıdır ki tümörlü hücreler tamamen ölsün, ama hasta sadece daha fazla yaşar. Ameliyat maliyetlidir, uzun nekahet dönemleri gerektirir ve başarı oranları değişiktir.

PDT (Fotodinamik Terapi) kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotosensitif madde olarak adlandırılan bir ilacın ve lazer ışığının kombinasyonunu kullanır [133]. İdeal bir fotosensitif madde tümör dokusunun etrafına yerleşir, normal dokuya toksik olmaz , ışıkla aktive edildiğinde hem tümöre hem de tümör içeren normal dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve cytotoxic ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitif madde tek başına bir cytotoxic tür oluşturmayacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.

Foto dinamik terapi uygulamaları kanda ve çeşitli kan bileşiklerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotosensitizerlar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir [133].

2.4.2.1 Ftalosiyanin Sensitizasyonu

Ftalosiyaninler ve onların PDT ajanı olarak kullanılabilme olasılığı üzerine yaygın çalışmalar yapılmaktadır [134,135]. PDT için ideal bir sensitizerin içermesi gereken özellikler [136]: i) kırmızı ya da yakın IR ışık absorpsiyonu (bu dalga boyları doku tarafından hissedilebilir miktarda absorplanmadığı için, aktif olan ışık tarafından dokuya nüfuzu optimize etmek için), ii) tümörlü dokuda seçici olarak kalması, iii) toksik olmaması, iv) siyotoksik türlerin etkili olarak oluşması, v) kimyasal bileşiminin belli olması, vi) tespit için flüoresan olması. Ftalosiyaninler bu özelliklerin pek çoğunu göstermektedirler. Ftalosiyaninler kırmızıyı absorpladıkları için, dokuya optimal miktarda ışık girmesine izin verir ve derinin ışığa olan hassaslığını (fotosenzitivitesini) minimum kılar. Ayrıca ftalosiyaninler toksik değildirler, yüksek derecede flüoresanırlar ve etkili bir fotodinamik aktivite gösterirler [137]. Ftalosiyaninlerin çinko ve alüminyum türevleri ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanılmasında büyük ümitler vermektedir [136,138,139].

2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Anorganik kimyanın önemli bir dalı olan koordinasyon kimyası hızla gelişen bir alt disiplin halini almıştır. Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyaninler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyaninlerin fotovoltaiik pil, optik disk, sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılması, bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Periferal pozisyonda her hangi bir süstitüent ihtiva etmeyen ftalosiyaninler oldukça zor çözünmektedirler. Bu tür ftalosiyaninlerde çözünürlük, ya sülfolama ile ya da metal iyonuna ekstenel olarak bağlanan gruplar vasıtasıyla sağlanmaktadır. Periferal pozisyona süstitüent katılması şeklindeki çözünürlüğü arttırma çalışmaları ise son yıllarda oldukça hız kazanmıştır.

Bu amaçla yapılan bir çok çalışmada, çeşitli fonksiyonel gruplar ve makro halkalar içeren ftalosiyanınlar ve metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Ftalosiyanınlardaki çözünürlük ve agregasyon probleminin aşılması, diğer alanlardaki çalışmalarla birlikte fotodinamik terapi alanındaki çalışmalara da hız kazandırmıştır. Özellikle suda çözünen ftalosiyanınlar, antikora bağlanarak tümörlü hücreye seçimli olarak yönlendirilip bloke etmesi açısından önem kazanmıştır.

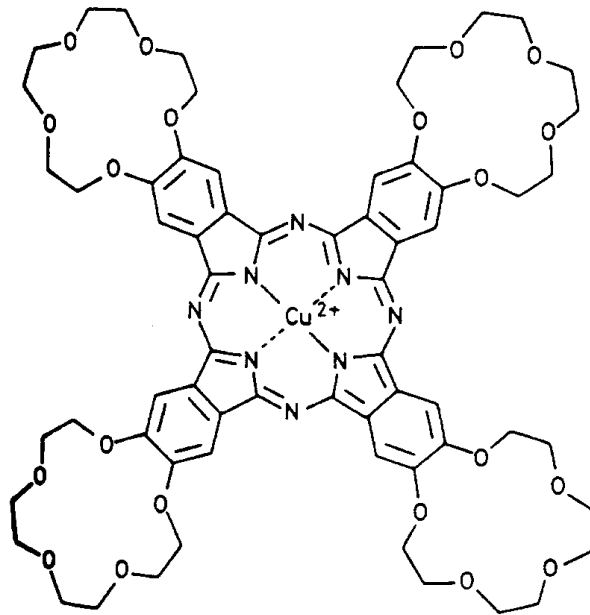
Bu çalışmada 4',5'-dibromomonoaza-15-crown-5'in amin grubuna çeşitli asit klorürler takılarak benzoaza eterli süstitüe Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanınların sentezlenmesi amaçlanmıştır ve literatürde bulunmayan monoaza taç eterli Ni(II)ve Zn(II) ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir (**24a-27a** ve **24b-27b**). Bu takılan gruplar özellikle hacimli olarak seçilmiş ve böylece agregasyonun önüne geçmek hedeflenmiştir. Ayrıca uzun alkil zincirleri de çözünürlüğü artırma amacıyla seçilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanınların fotodinamik terapide kullanma uygunluğu açısından agregasyon özelliği ve alkali metallerle etkileşimi incelenmiştir.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanınların yapıları, elemental analiz, IR, UV-VIS, NMR ve Kütle spektrumları verileri yardımı ile tespit edilmiştir.

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

1984 yılında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU tarafından başlatılan çalışmalarda dünyada ilk kez taç eter grubu ihtiva eden bakır ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiş ve yayınlandıktan sonra büyük yankılar uyandırmıştır. Sentezlenen bu ftalosiyanin bilinen ve çok kullanılan çözücülerde örneğin; diklormetan, kloroform v.b, kolay çözünabilmektedir. Bu çözünürlük özelliği (10^{-3} mol/l) sayesinde spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilmektedir. Taç eterli bakır ftalosiyanin aynı zamanda diskotik fazda bir sıvı kristal türüne örnek oluşturmuştur [131-140-146] (Şekil 3.1).



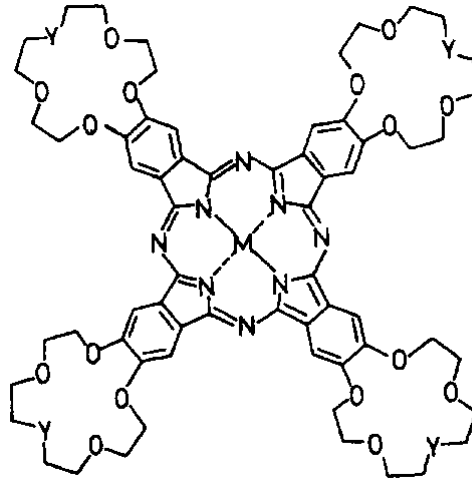
Şekil 3.1. Taç Eterli Ftalosiyanin

Taç eterli ftalosiyanin metalli ve metallsız türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5'in dibrom türevinden yola çıkılarak CuCN ve DMF ile dinitril sentezine geçilmiş. Bu ligand ile çeşitli metal tuzları [NiCl₂, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂, PbO, Fe(CO)₅] ve yüksek kaynayan çözücüler (kinolin, etilen

glikol v.b) kullanılarak metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Ayrıca metalsiz ftalosiyenin eldesi için çözücüsüz ortamda hidrokinon kullanılmıştır [147].

Taç eterlerin alkali metal tutma özelliklerinden faydalanılarak sulu fazdan organik faza metallerin geçiş ölçümleri yapılmış ve K^+ iyonunu seçimli olarak tuttuğu gözlenmiştir.

Diğer bir ftalosiyenin türevi de suda çözünen bir bileşik olan kuaterner ftalosiyanindir. Bu amaçla (mono aza benzo-15-crown-5) bileşiği bromlanmış bu di brom türevi dimetilsülfat'la kuaterner hale getirilmiş ve bu liganddan çıkılarak piridinli ortamda CuCN ile suda çok iyi çözünebilen bakır ftalosiyanın sentezlenmiştir [148] (Şekil 3.2).

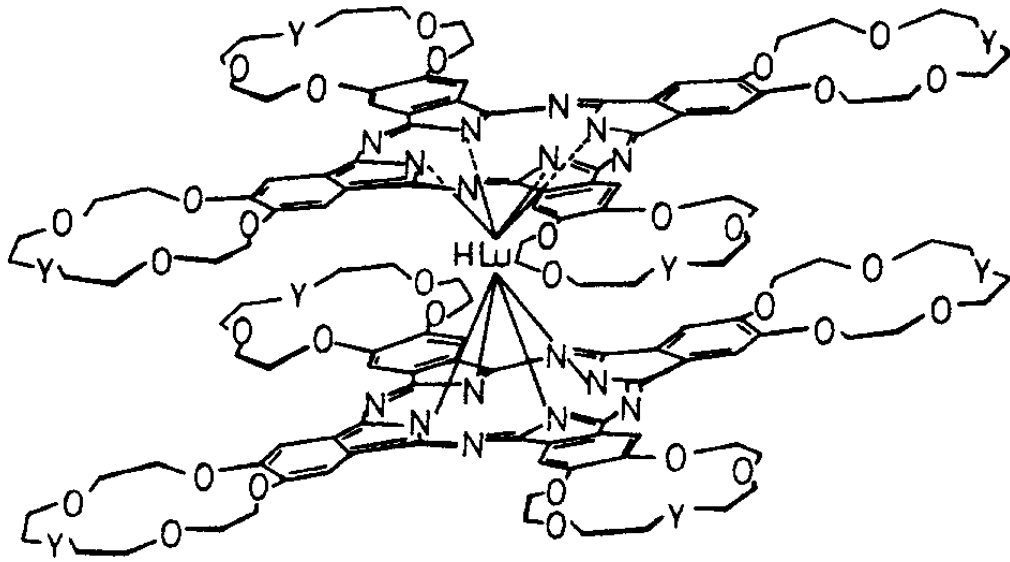


<u>M</u>	<u>Y</u>	<u>M</u>	<u>Y</u>
2H	NCOCH ₃	Pb	NH
Ni	NCOCH ₃	2H	N ⁺ (CH ₃) ₂ .CH ₃ SO ₄
Pb	NCOCH ₃	Ni	N ⁺ (CH ₃) ₂ .CH ₃ SO ₄
2H	NH	Pb	N ⁺ (CH ₃) ₂ .CH ₃ SO ₄
Ni	NH		

Şekil 3.2. Taç Eterli Kuaterner Ftalosiyeninler

Kuaterner ftalosiyanın çalışması daha sonraki yıllardaki çalışmalarla daha da ileri götürülerek değişik metal türevlerinin yanı sıra bir bis ftalosiyanın olan

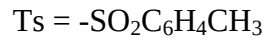
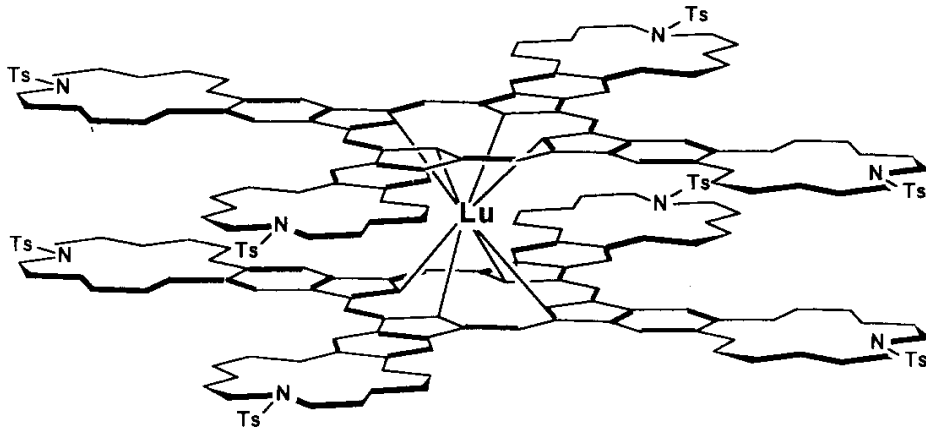
Lütesyum ftalosiyanin de sentezlenmiştir(Şekil 3.3).. Bu ftalosiyanin türevlerinin özelliği, bu bileşiklerin her pH değerinde suda çok iyi çözünbilmeleridir [149]



Şekil 3.3. Lütesyum Ftalosiyanin

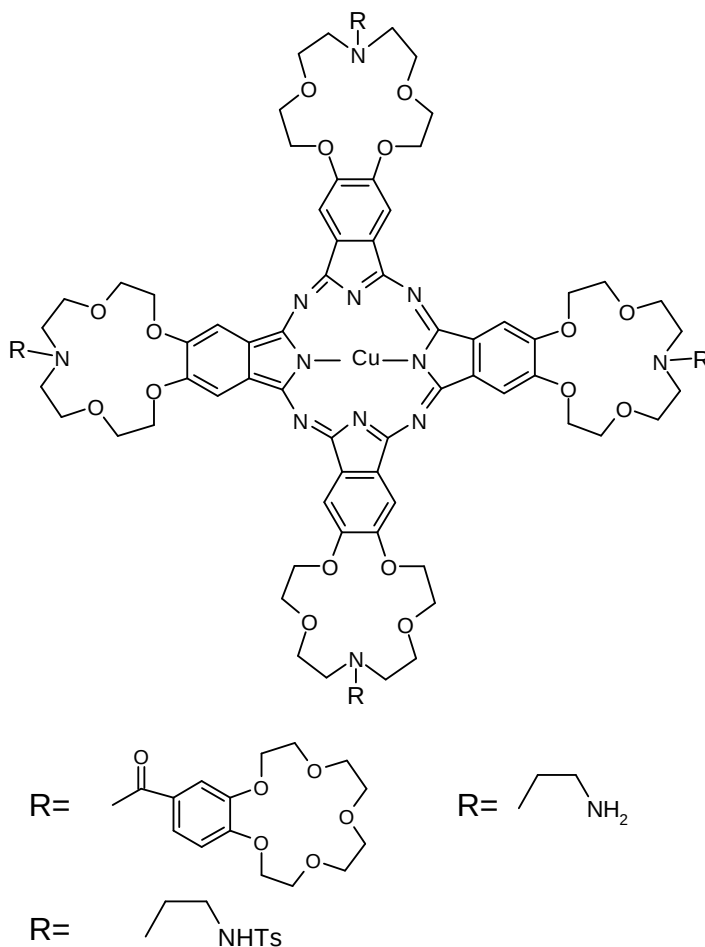
Suda çözünbilen bu tür ftalosiyaninler foto dinamik terapide de kullanım alanı bulabilmektedir.

Yine 1998 yılında J.Simon ve arkadaşları bir bis ftalosiyanin olan aza taç eterli Lütesyum ftalosiyaninleri sentezlemişlerdir [150] (Şekil 3.4)



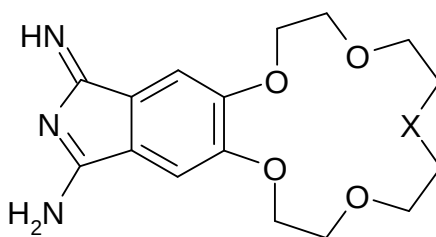
Şekil.3.4. J.Simon ve arkadaşları tarafından sentezlenen mono aza taç eterli bis lütesyum ftalosiyanın

1999 yılında Bekaroğlu ve arkadaşları 7- [(4'benzo-15-krown-5)ol]-15,16-dibromo-2,3,6,7,8,9,11,12-oktahidro-5*H*-benzo[e]-[1,4,10,13,7] tetraokzaazasiklopentadesin ve 7-(2'-tosilaminoetil)-15,16-dibromo-2,3,6,7,8,9,11,12-oktahidro-5*H*-benzo[e]-[1,4,10,13,7] tetraokzaazasiklopentadesin ve bakır siyanürü piridin varlığında reaksiyona sokarak çözünür ve daha az çözünür bakır ftalosiyanınler sentezlemişlerdir [151] (Şekil 3.5)

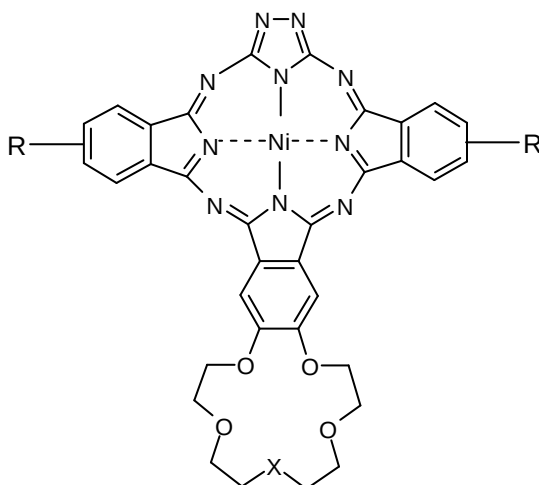


Şekil. 3.5. Ö.Bekaroğlu ve grubu tarafından sentezlenen Benzo 15-taç-5 süstitüe monoazataçeterli bakır(II) ftalosiyanınlar

En son olarak 2000 yılında Torres ve arkadaşları tarafından çeşitli diiminoizindolinler(Şekil 3.6.) , [3,5-bis(3'-imino-1'isoindolindiamino)-1,2,4-triazolato]Nikel(II) ve 2-etoksietanol 50⁰C'de 3 gün süreyle karıştırılarak yeni mono aza taç eterli triazaloftalosiyanınlar elde ettiler [152] (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. T.Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenen çeşitli isoiminoindolinler



Şekil 3.7. T.Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni mono aza taç eterli triazaloftalosiyeninler

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Katekol	Merck	822261	Sentez için
Sodyum hidroksit	Merck	106462	Saf
2-Kloretnanol	Fluka	23010	Sentez için
Etanol	Merck	100990	Kuru
Petrol eteri	Merck	100909	Ekstra saf (60-80°C)
Benzen	Merck	101782	Ekstra saf
4-Toluensülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için
Pridin	Merck	107463	Kuru
2-Propanol	Merck	818766	Sentez için
Diethanolamin	Merck	803116	Sentez için
Metalik sodyum	Merck	822284	Sentez için
t-Bütanol	Merck	822264	Sentez için, kuru
1,4-Dioksan	Merck	103115	Ekstra saf, kuru
n-Heptan	Merck	822332	Sentez için
Asetik asit	Merck	100056	Ekstra saf, %100
Diklormetan	Merck	106049	Ekstra saf, kuru
Sodyum hidrojen karbonat	Merck	106323	Ekstra saf
Sodyum sülfat	Merck	106645	Ekstra saf
1,4-Hidroksibenzoik asit			Sentez için

Brom	Fluka	16050	Sentez için
1-Bromdekan	Merck	801676	Sentez için
Potasyum hidroksit	Merck	105032	Sentez için
Potasyum iyodür	Merck	105040	Sentez için
1-Bromdodekan	Merck	803268	Sentez için
1-Bromheksadekan	Merck	804306	Sentez için
Okzalilklorür	Merck	807066	Sentez için
Trietilamin	Fluka	90342	Sentez için
Aseton	Merck	100013	Kuru
n-Hekzan	Merck	104368	Kuru
Metanol	Merck	106008	Kuru
Hidroklorik asit	Merck	100319	%32
Kloroform	Merck	822265	Kuru
Dimetilformamid	Merck	822275	Kuru
Bakır siyanür	Merck	841811	Sentez için
Fosfor pentaoksit			Kuru

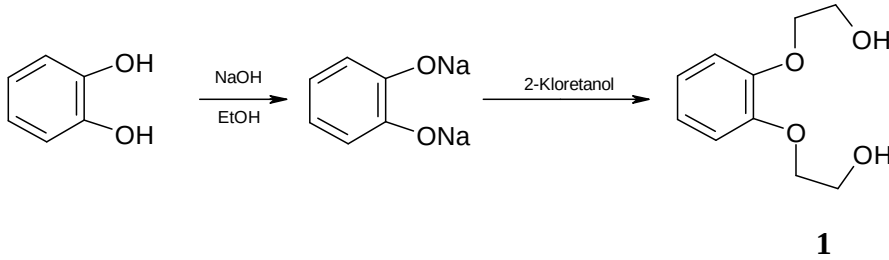
Tablo 4.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimidzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddelerinin (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-27) Sentezi

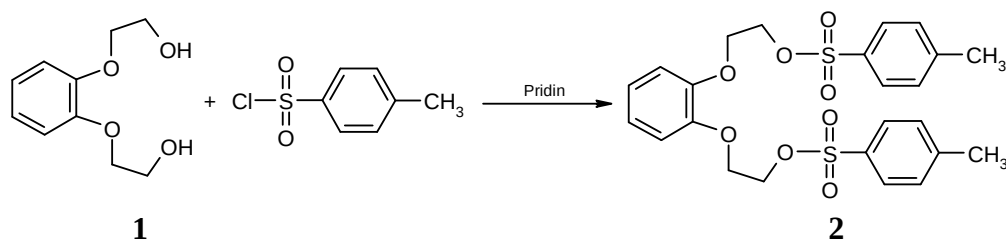
5.1.1. 1,2-Bis(3'-hidroksi-1'okzapropil)benzen (1)



55 g (0.5 mol) katekol ve 500 ml susuz etanol karışımı argon atmosferinde 40 °C ye ısıtıldı. Katekol tamamen çözündükten sonra 42 g (1.05 mol) sodyum hidroksit 40 dakika süre içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Sodyum hidroksitler tamamen çözündükten sonra 118 ml (1,76 mol) 2-kloretanol damla damla ilave edildi. 2-kloretanol ilavesinden sonra reaksiyon karışımı iki gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülde, süzdeütdü içerisindeki etanol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan ham ürüne 500 ml diklormetan ilave edilerek bir kez 300 ml %5'lik NaOH çözeltisi ve iki kez 300 ml damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve diklormetan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışımından ürün sıcakta petrol eteri /Benzen (2/1) çözücü sistemi

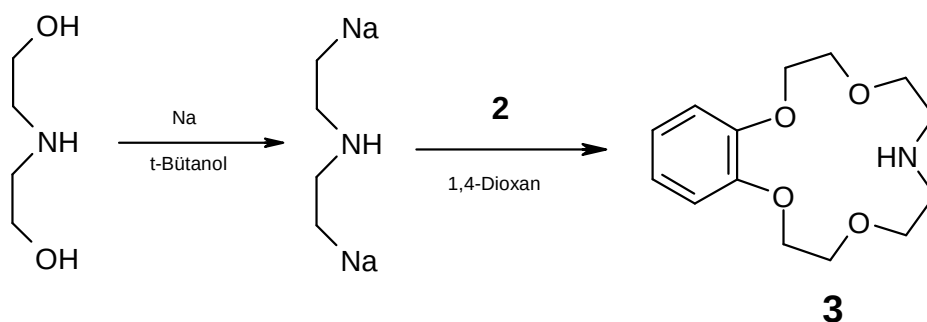
ile kristallendirilerek alındı. Beyaz renkli kristaller petrol eteri /Benzen (2/1) çözücü sistemi ile yıkandı, kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 8:2; CH₂Cl₂:Aseton) saflığı kontrol edildi [150]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₁₄O₄, erime noktası: 81⁰C ve verim: 48 g (%47)'dir

5.1.2. 1,2-Bis(3'-tosiloksi-1'-okzapropil)benzen (2)



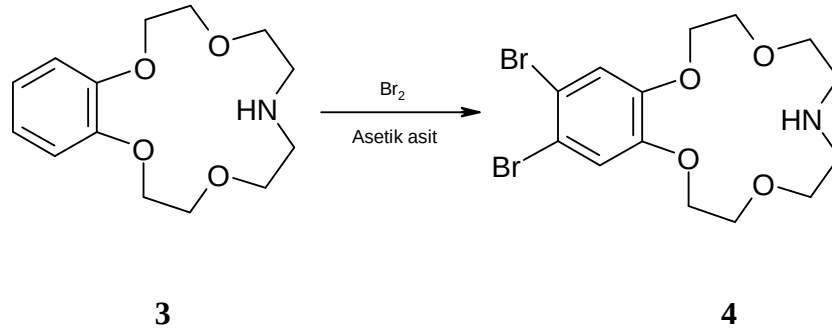
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 10 g (50.4 mmol) **1** numaralı madde ve 30 ml pridin karışımı daldırmalı soğutucu ile soğutularak sıcaklığı -15⁰C'ye getirildi ve bu sıcaklıkta 40 ml pridin içerisinde çözülen p-toluensülfoniklorür 90 dakikada yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım 30 dakika -15⁰C'de, iki saat 30 dakika da oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 g buz içerisine döküldü ve 250 ml 6M hidroklorik asit ile nötrleştirildi. Katılar oluştu, oluşan bu katılar süzüldü ve damıtılmış su ile yıkandı. Katılar kurutma maksadıyla içerisinde fosfor pentaoksit bulunan desikatöre konularak vakumda bir gün süreyle bekletildi. Katı içerisinde bulunan ürün 2-propanolde sıcakta kristallendirerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller 2-propanolle yıkandı, kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 10:1; CH₂Cl₂:Aseton) saflığı kontrol edildi [150]. Bileşiğin kapalı formülü: C₂₄H₂₆O₈S₂, erime noktası: 92⁰C ve verim: 21g (%82)'dir.

5.1.3 Monoazabenzo-15-crown-5 (3)



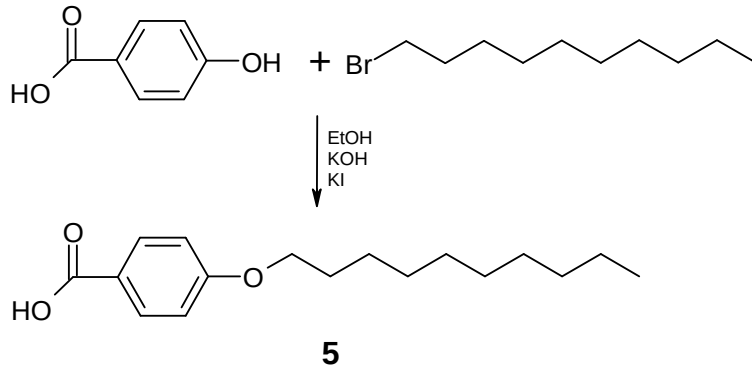
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 4.05 g (37.5 mmol) kuru diethanolamin ve 600 ml kuru t-bütanol karışımına 2.12 g metalik sodyum (92.1 mmol) 30 dakika içerisinde yavaş yavaş ilave edildi ve karışım 40⁰Cye ısıtıldı. Sodyumlar tamamen çözüldükten sonra 250 ml 1,4-dioksan'da çözülen 19 g (37.5 mmol) 2 numaralı madde 4 saat içerisinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntünün içerisinde bulunan t-bütanol-dioksan karışımı döner buharlaştırıcıda su trompu ile kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı maddeden ürün n-heptan ile sıcakta kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller n-heptan ile yıkandı, kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 10:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi [150]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₄H₂₁NO₄, erime noktası: 143 ⁰C ve verim: 3 g (%27)'dir.

5.1.4 (4,5-Dibromobenzo)monoaza-15-crown-5 (4) [141]



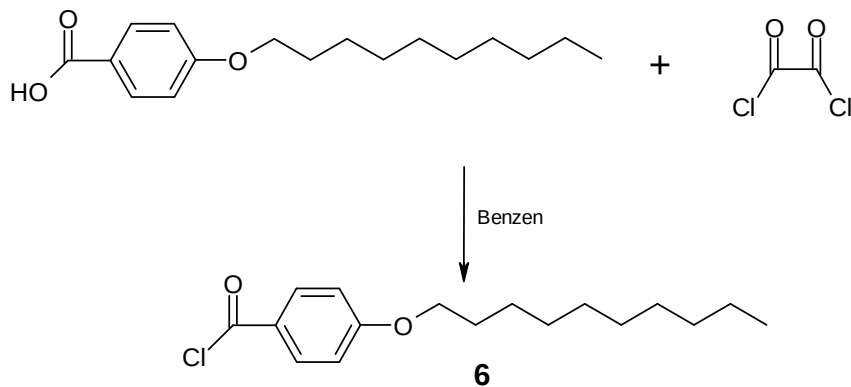
İki boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 4 g (15 mmol) **3** numaralı madde 6 ml asetik asit (%100'lük) içerisinde çözündükten sonra 3,8 ml asetik asit içerisinde bulunan 1,53 ml (30 mmol) brom 4 saat içerisinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine kloroform ilave edilerek bir behere alındı, üzerine %25'lik sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edilerek nötrleştirme yapıldı. Nötrleştirme işlemi bittikten sonra kloroform fazı bir kez %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisi ve iki kez damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı ve kloroform döner buharlaştırıcıda su trompu ile kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı maddeden ürün aseton ile sıcakta kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller aseton ile yıkandı, kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (alüminyum oksit; 100:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi [141]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₄H₁₉Br₂NO₄, erime noktası: 144 °C ve verim: 2 g (%29)'dır.

5.1.5 4-Desiloksibenzoik Asit Sentezi (5)



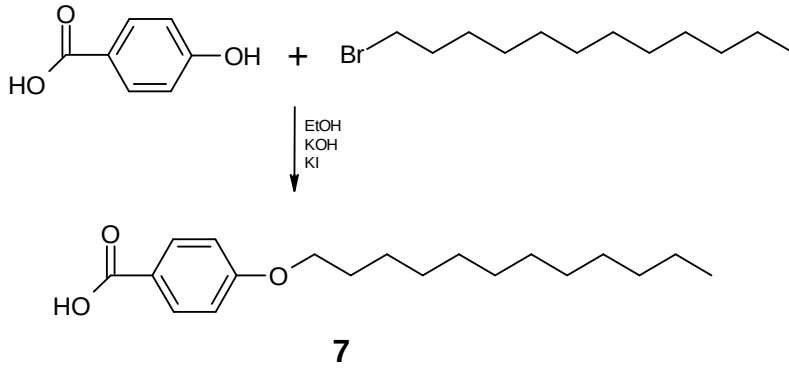
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 15 g (0.109 mol) 4-hidroksibenzoik asit 80 ml etanolde çözüldükten sonra 15 g (0.268 mol) potasyum hidroksit ilave edildi. Potasyum hidroksitler eridikten sonra 10 ml damıtılmış suda çözülen bir iki kristal potasyum iyodür ve 24.8 ml (0.120 mol) 1-bromodekan ilave edilerek karışım iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan beyaz katılar süzüldü. Katılar %5'lik asetik asitle yıkandıktan sonra ürün %100'lük asetik asitte sıcakta kristallendirilerek beyaz renkli kristaller olarak izole edildi ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 100:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi [153]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C₁₇H₂₆O₃, erime noktası: 94 °C ve verim: 26 g (%85)'dir.

5.1.6 4-Desiloksi-1-benzen karbonil klorür (6)



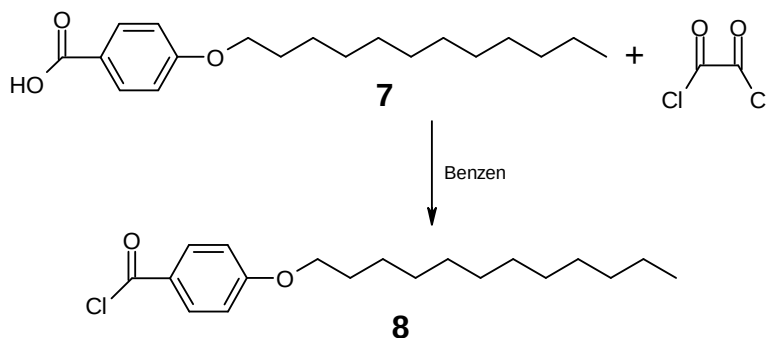
10 g (0.033 mol) 5 numaralı madde ve 40 ml kuru benzen tek boyunlu bir balona konularak karışıma argon atmosferinde 5.7 ml (0,066 mol) okzaliklorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzaliklorür fazlası vakum distilasyonu ile 30-40 °C'de su trompu ile kısmi vakum uygulanarak distillendi, geriye saf ürün kaldı [154]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{17}H_{25}ClO_2$, erime noktası: madde sıvı ve verim: 10 g (%97)'dir.

5.1.7 4-Dodesiloksibenzoik Asit Sentezi (7)



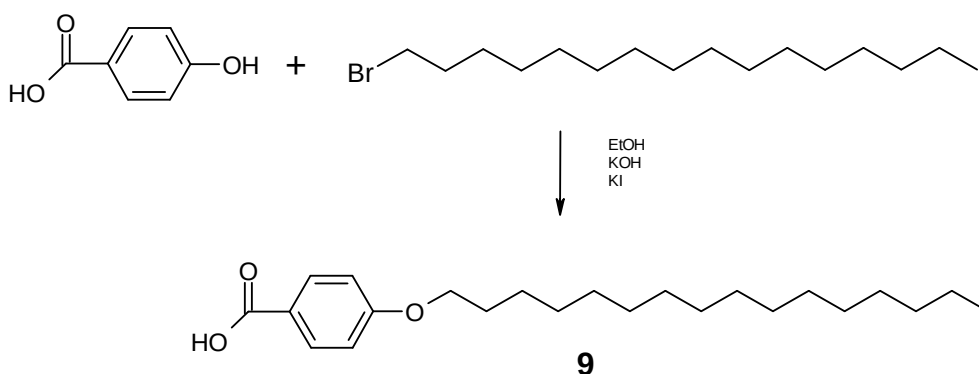
Üç boyunlu bir reaksiyon balonu içerisinde 15 g (0.109 mol) 4-hidroksibenzoik Asit 80 ml etanolde çözüldükten sonra 15 g (0.268 mol) potasyum hidroksit ilave edildi. Potasyum hidroksitler çözüldükten sonra 10 ml damıtılmış suda çözülen bir iki kristal potasyum iyodür ve 28.7 ml (0.120 mol) 1-bromododekan ilave edilerek karışım iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan beyaz katılar süzüldü. Katılar %5'lik asetik asitle yıkandıktan sonra ürün önce %100'lük asetik asitte sıcakta kristallendirilerek daha sonra diklormetan ile tekrar kristallendirilerek izole edildi [153]. Beyaz renkli kristaller kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 100:1; CH_2Cl_2 :MeOH) saflığı kontrol edildi Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{19}H_{30}O_3$, erime noktası: 91 °C ve verim: 24 g (%75)'dir.

5.1.8 4-Dodesiloksi-1-benzen karbonil klorür (8)



10 g (0.0326 mol) 7 numaralı madde ve 40 ml kuru benzen tek boyunlu bir balona konularak karışıma argon atmosferinde 5,7 ml (0.066 mol) okzalil klorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzalilklorür fazlası su trompu ile kısmen vakum uygulanarak 30-40 °C’de distillendi geriye saf ürün kaldı [154]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C₁₇H₂₅ClO₂, erime noktası: madde sıvı ve verim: 9.6 g (%96)’dır.

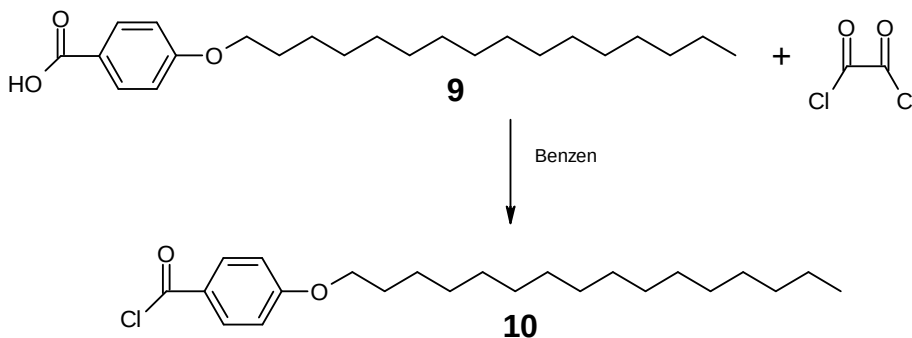
5.1.9 4-Hekzadesiloksibenzoik Asit Sentezi (9)



Üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 g (0.0724 mol) 4-hidroksibenzoik asit 60 ml etanolde çözüldükten sonra 10 g (0.178 mol) potasyum hidroksit ilave edildi.

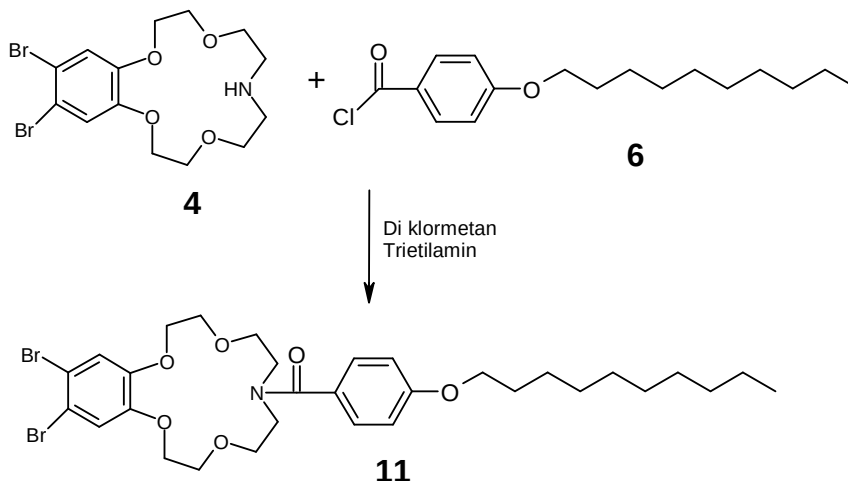
Potasyum hidroksitler eridikten sonra 10 ml damıtılmış suda çözülen bir iki kristal potasyum iyodür ve 24 ml (0.0785 mol) 1-bromohegzadekan ilave edilerek karışım iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan beyaz katılar süzüldü. Katılar %5'lik asetik asitle yıkandıktan sonra ürün önce %100'lük asetik asitle ve daha sonra diklormetandan tekrar kristallendirilerek izole edildi [150]. Beyaz renkli kristaller kurutuldu ve ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 100:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C₂₄H₃₆O₃, erime noktası: 91 °C ve verim: 17 g (%65)'dir.

5.1.10 4-Hekzadesiloksi-1-benzen karbonil klorür (10)



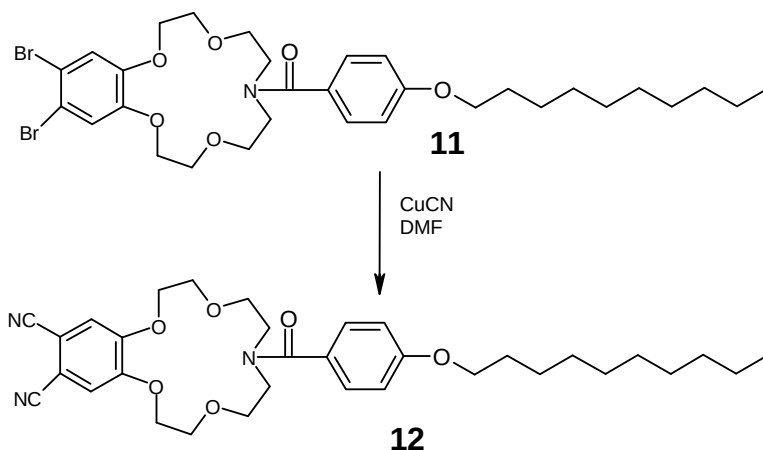
10 g (0.0275 mol) 9 numaralı madde ve 35 ml kuru benzen tek boyunlu bir balona koyularak karışıma argon atmosferinde 5,3 ml (0.061 mol) okzalil klorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzalilklorür fazlası su trompu ile kısmi vakum uygulanarak 30-40 °C'de 4 mmHg basınç altında distillendi, geriye saf ürün kaldı [154]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C₂₄H₃₅ClO₂, madde katı ve verim: 9.7 g (%92)'dir.

5.1.11 1,2-(7-(4-Desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-dibromo-benzen (11)



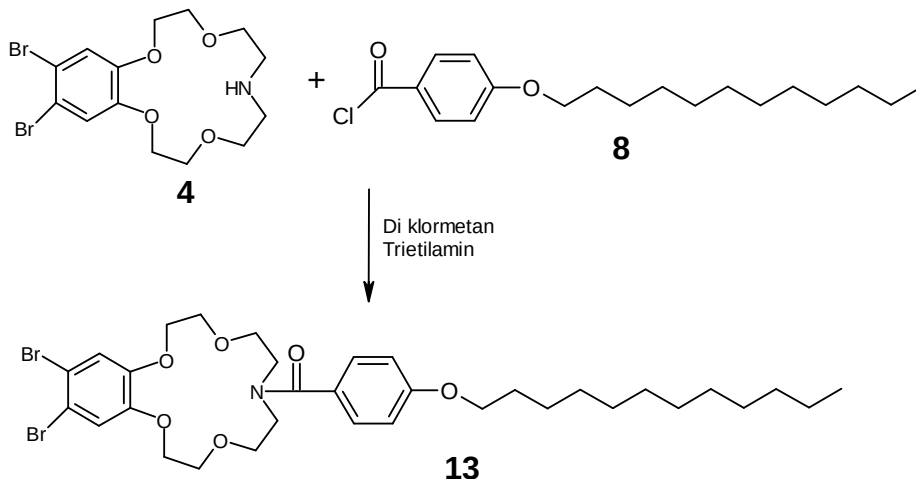
Argon atmosferinde tek boyunlu bir balona 6 g (0.0141 mol) **4** numaralı madde konularak 60 ml susuz diklormetanda çözüldü. Üzerine 4.56 g (0.0153 mol) **6** numaralı madde ve 2.92 g (0.0284 mol) trietilamin ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı bir kez diklormetan : %1'lik sodyum klorür çözeltisi ile ve iki kez diklormetan: damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda su trompu ile kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi [152]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{31}H_{43}Br_2NO_6$, erime noktası: 82 °C ve verim: 9 g (%93). Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.12 1,2-(7-(4-Desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (12)



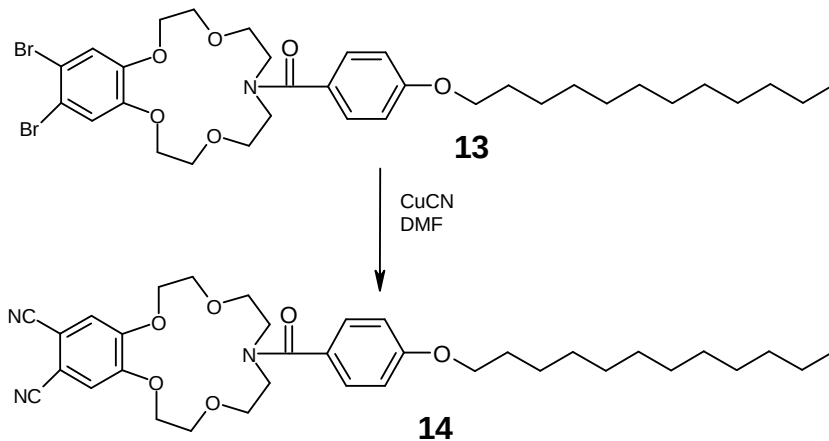
9 g (0.0131 mol) **11** numaralı madde , 76 ml kuru DMF ve 3.47 g (0.0387 mol) bakır siyanür karışımı argon atmosferinde tek boyunlu bir balonda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Ortamdaki DMF vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde 116 ml, %25'lik amonyum hidroksit çözeltisine alınarak 18 saat içerinden hava geçirildi. Oluşan katılar süzildükten sonra damıtılmış su ile iyice yıkandıktan sonra diklormetanda çözüldü. Diklormetan fazı damıtılmış su ile çalkalandı ve sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{33}H_{43}N_3O_6$, erime noktası: $96^{\circ}C$ ve verim: 3 g, %39. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.13 1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-(tetraoksatriidekametilen)-4,5-dibromo-benzen (13)



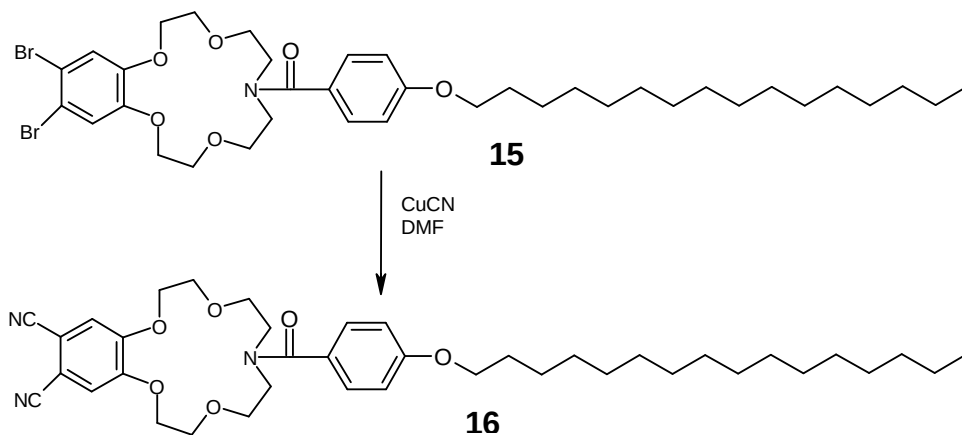
Tek boyunlu bir balonda, argon atmosferinde 6 g (0.0141 mol) **4** numaralı madde 60 ml susuz diklormetanda çözüldü. Üzerine 4.95 g (0.0153 mol) **8** numaralı madde ve 2.92 g (0.0284 mol) trietilamin ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı bir kez diklormetan : %1'lik sodyum klorür çözeltisi ile ve iki kez diklormetan: damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi [152]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{33}H_{47}Br_2NO_6$, erime noktası: 78 °C ve verim: 9.5 g (%94). Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

**5.1.14 1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-
(tetraoksatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (14)**



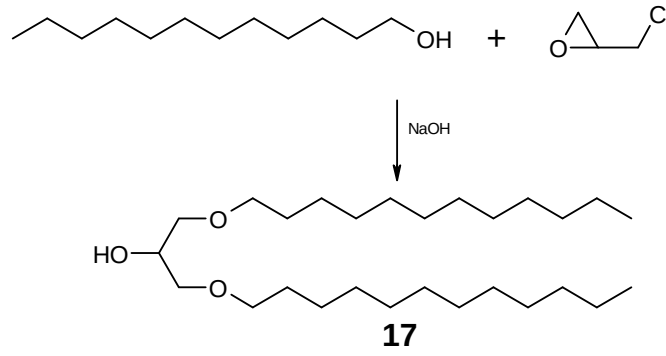
9.34 g (0,0131 mol) **13** numaralı madde , 76 ml kuru DMF ve 3,47 g (0,0387 mol) bakır siyanür karışımı tek boyunlu bir balonda, argon atmosferinde geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Ortamdaki DMF vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde 116 ml %25'lik amonyum hidroksit çözeltisine alınarak 18 saat içinden hava geçirildi. Oluşan katılar süzüldü ve damıtılmış su ile iyice yıkandıktan sonra diklormetanda çözüldü. Diklormetan fazı damıtılmış su ile çalkalandı, sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{35}H_{47}N_3O_6$, erime noktası: 105 °C ve verim: 2.8 g, %35. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

(tetraoksatridekametilen)-4,5-disiyanobenzen (16)



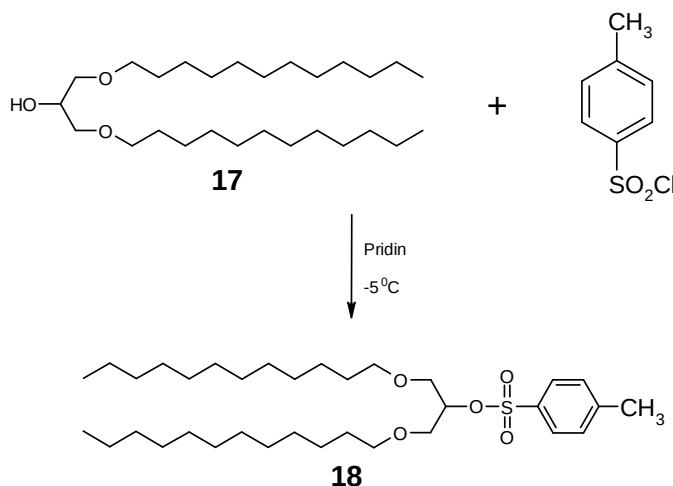
Tek boyunlu bir reaksiyon balonunda 10.1g (0.0131 mol) **15** numaralı madde, 76 ml kuru DMF ve 3,47 g (0,0387 mol) bakır siyanür karışımı argon atmosferi ve geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Ortamdaki DMF vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde 116 ml %25'lik amonyum hidroksit çözeltisine alınarak 18 saat içinden hava geçirildi. Oluşan katılar süzüldü ve damıtılmış su ile iyice yıkandıktan sonra diklormetanda çözüldü. Diklormetan fazı damıtılmış su ile çalkalandı, sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{37}H_{55}N_3O_6$, erime noktası: $118^{\circ}C$ ve verim: 3 g (%34)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.17 15-Hidroksi-13, 17-dioksanonakozan (17)



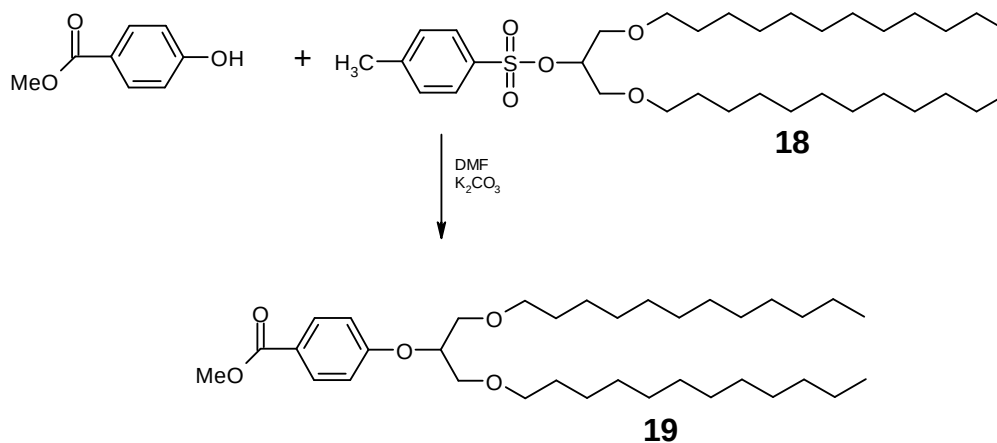
Argon atmosferinde üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 150g (0.80 mol) dodekanol ve öğütülmüş sodyum hidroksit 100 °C'da karıştırıldı. Yaklaşık 12 saat sonunda NaOH'ler tamamen çözündükten sonra 11.5g (0.1245 mol) epiklorhidrin damla damla ilave edildi. 100 °C'de iki gün süreyle karıştırıldı. Karışım soğutulup 300 ml Diklormetan - 200 ml su sisteminde ekstrakte edildi. Diklormetan fazı iki kez 200 ml damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan sarı renkli yağsı maddeye vakum distilasyonu uygulandı. Önce (10^{-2} Torr) 90°C'de dodekanol distillendi ve 180-210°C'da ürün distillendi [155]. Bu bileşiğin kapalı formülü $C_{27}H_{56}O_3$, erime noktası= 41 °C ve verim 150 g (%63) dır.

4.1.18 15-Tosiloksi-13, 17-dioksanonakozan (18)



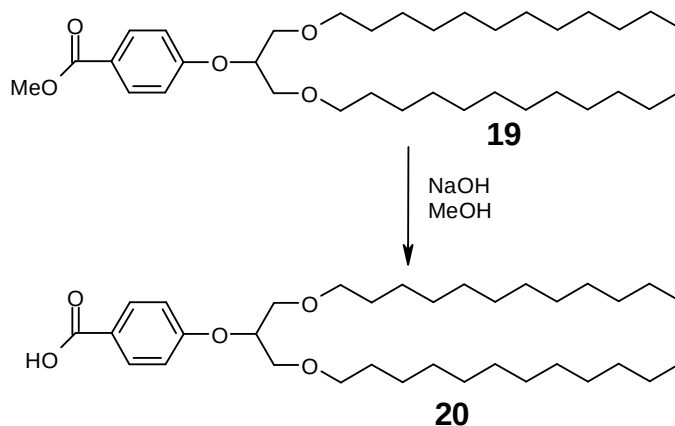
Argon atmosferinde üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 10g (23.32 mmol) **17** numaralı madde 20 ml kuru pridin içerisinde çözüldü ve -5 °C'ye soğutuldu. Üzerine 20 ml kuru pridin içerisinde çözülen 4.76 g(25 mmol) *p*-tolüen sülfonül klorür damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 3 gün süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 200 ml su + buz karışımına dökülerek karıştırıldı ve ortamdaki pridin fazlası uzaklaşınca kadar %32'lik HCl ile nötralleştirildi. Diklormetanla ekstrakte edildi. Diklormetan fazı susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan sarı renkli yağsı madde diklormetan:hekzan (5:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı [156]. Bu bileşiğin kapalı formülü C₃₄H₆₂ O₅S ve verim 150 g (%63)'dır ve oda sıcaklığında sıvıdır.

5.1.19 1-Metil 4-(15-oksa-13, 17-dioksanonakozan)benzoat(19)



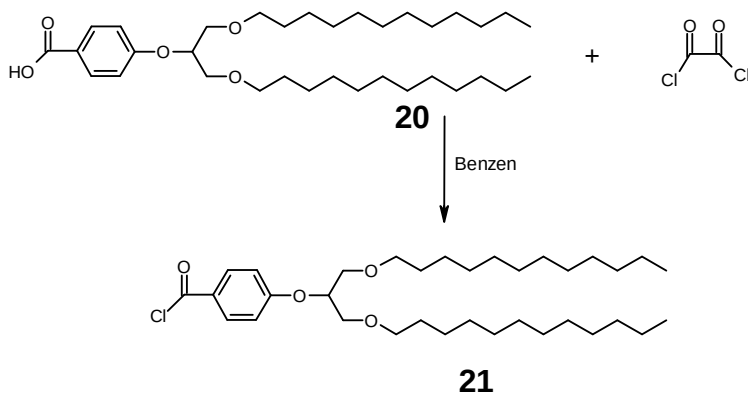
4 g (6.86 mmol) **18** numaralı madde, 1 g (6.57 mmol) metil 4-hidroksibenzoat, 2.72g (0.02 mol) kuru potasyum karbonat ve 10ml kuru DMF karışımı argon atmosferinde 70⁰C’de 2 gün süreyle karıştırıldı. Ortamdaki DMF vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde diklormetan -su sistemi ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı madde diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı [157]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C₃₅H₆₂O₅ erime noktası: oda sıcaklığında sıvı ve verim: 2.9 g, %38.

5.1.20 4-(15-Oksa-13, 17-diokaanonakozan)benzoik Asit (20)



6g (0.0109 mol) **19** numaralı madde, 1g NaOH ve 70 ml metanol/su (4/1) karışımı geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldıktan sonra %37'lik HCl ile asitlendirildi ve oluşan katılar süzüldü ve seyreltik HCl ile yıkandıktan sonra etanolde kristallendirildi [153]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{35}H_{60}O_5$ erime noktası: $65^{\circ}C$ ve verim: 3g, %38

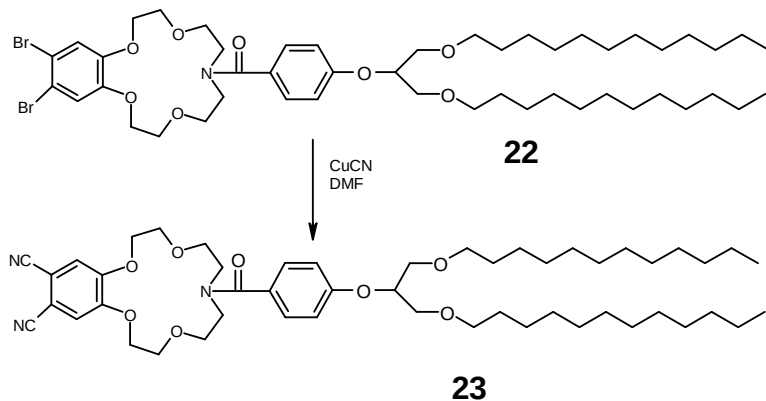
5.1.21 4-(15-Oksa-13, 17-dioksanonakozan)-1-Benzenkarbonilklörür(21)



10 g (0.0275 mol) **20** numaralı madde ve 35 ml kuru benzen koyularak karışıma argon atmosferinde 5,3 ml (0,061 mol) okzalil klorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzalil klorür fazlası su trompu ile kısmi vakum uygulanarak $30-40^{\circ}C$ 'de 4 mmHg basınç altında distillendi, geriye saf ürün

kaldı [153]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{33}H_{59}ClO_4$, erime noktası: madde oda sıcaklığında sıvı ve verim: 10 g (%93)'dır.

5.1.22 1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen]
4,5-dibromo-benzene (22)



Üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 5g (0,0052 mol) **22** numaralı madde , 30 ml kuru DMF, 1.34 g (0.015 mol) bakır siyanür karışımı argon atmosferi ve geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Ortamdaki DMF vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde 116 ml %25'lik amonyum hidroksit çözeltisine alınarak 18 saat içinden hava geçirildi. Oluşan katılar süzüldü ve damıtılmış su ile iyice yıkandıktan sonra diklormetanda çözüldü. Diklormetan fazı susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra diklormetan döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{50}H_{77}N_3O_8$, erime noktası: 92 °C ve verim: 2 g, %45. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.24 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (24a)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan ,700 mg (1.21 mmol) **12** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0,319 g (2.468 mmol) kuru nikel(II)klorür ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatla çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Ham ürün diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile temizlendi. İnce tabaka kromatografisi ile (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₃₂H₁₇₄N₁₂NiO₂₄, verim 90 mg,(%12.5)'dir. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.25 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Çinko(II) (24b)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan 700 mg (1.21 mmol) **12** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0.319 g (2.468 mmol) kuru çinko asetat ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatla çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanolle yıkandı ve diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile ön temizleme işlemi yapıldı daha sonra ham ürün silikajel plakada preparatif ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₃₂H₁₇₄N₁₂ZnO₂₄, verim 70 mg,(%10)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.26 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-dodesiloksi benzoil)azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (25a)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan , 735 mg (1.21 mmol) **14** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0,319 g (2.468 mmol) kuru nikel(II)klorür ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatda çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Ham ürün diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile temizlendi. İnce tabaka kromatografisi ile (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₄₀H₁₉₀N₁₂NiO₂₄, verim 100 mg,(%13)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.27 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Çinko(II) (25b)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan 735 mg (1.21 mmol) **14** numaralı madde, 21.3 ml (1.8 mmol) DBU, 0.319 g (2.468 mmol) kuru çinko asetat ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatda çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanolle yıkandı ve diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile ön temizleme işlemi yapıldı daha sonra ham ürün silikajel plakada preparatif ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabaka

kromatografisiyle (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₄₀H₁₉₀N₁₂ZnO₂₄, verim 75 mg,(%10)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.28 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-hegzadesiloksibenzoil) azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyaninato] Nikel(II) (26a)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan , 800 mg (1.21 mmol) **16** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0,319 g (2.468 mmol) kuru nikel(II)klorür ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatta çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Ham ürün diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile temizlendi. İnce tabaka kromatografisi ile (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₅₆H₂₂₂N₁₂NiO₂₄, verim 120mg,(%14)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.29 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-hegzasiloksibenzoil)azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyaninato] Çinko(II) (26b)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan 800 mg (1.21 mmol) **16** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0.319 g (2.468 mmol) kuru çinko asetat ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatla çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanolle yıkandı ve diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile ön temizleme işlemi yapıldı daha sonra ham ürün silikajel plakada preparatif ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₁₅₆H₂₂₂N₁₂ZnO₂₄, verim 80 mg,(%10)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.30 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyaninato]Nikel(II) (27a)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan , 1,10 g (1.21 mmol) **23** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0,319 g (2.468 mmol) kuru nikel(II)klorür ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatla çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Ham ürün diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile temizlendi. İnce tabaka kromatografisi ile (alüminyum oksit; 50:1; CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü C₂₀₀H₃₁₀N₁₂NiO₃₂, verim 140mg,(%13)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle,

^{13}C , ^1H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.1.312,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (27b)

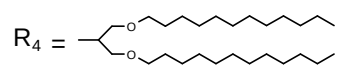
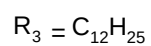
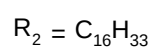
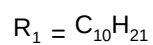
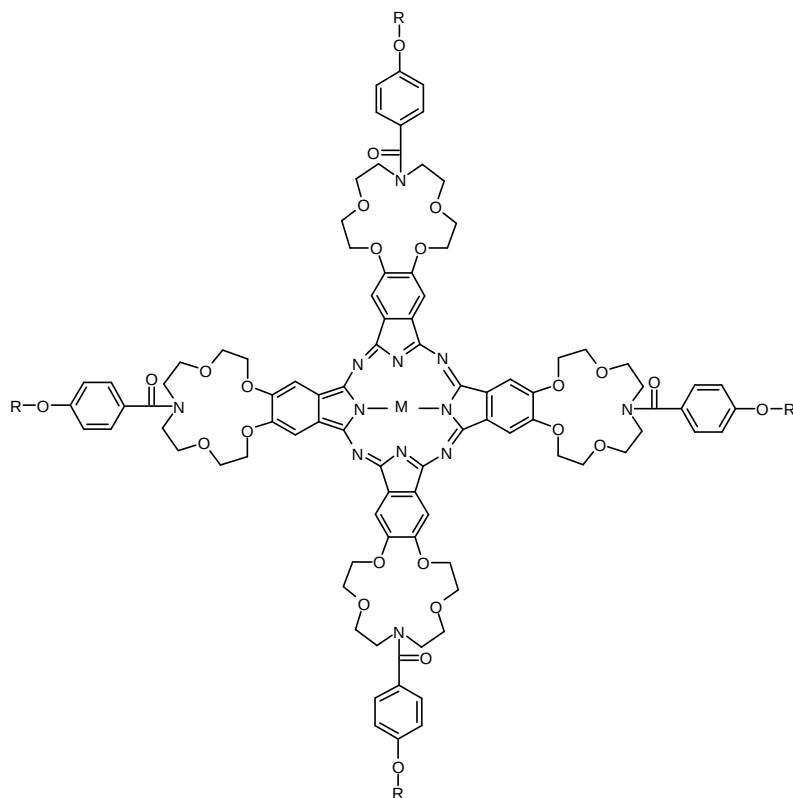
Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan 1,10 g (1.21 mmol) **23** numaralı madde, 0.21 ml (1.8 mmol) DBU, 0.319 g (2.468 mmol) kuru çinko asetat ve 21 ml kuru hekzanol karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı vakum distilasyonu ile distillenerek hekzanol ortamdan ayrıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek uzaklaştırıldı. Diklormetan döner buharlaştırıcıda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde etil asetatta çözüldükten sonra sıcak etanola damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti madde çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanolle yıkandı ve diklormetanda çözüp sıcak etanolde çöktürme ile ön temizleme işlemi yapıldı daha sonra ham ürün silikajel plakada preparatif ince tabaka kromatografisiyle saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle (alüminyum oksit; 50:1; CH_2Cl_2 :MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli olan bu bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{200}\text{H}_{310}\text{N}_{12}\text{ZnO}_{32}$, verim 120 mg,(%11)'dir. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Sentezlenen ftalosiyanimlerin kimyasal formülleri Şekil 5.1 ve numaralandırılması Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ftalosiyanimlerin Numaralandırılması

Madde No	M	R
24a	Ni	R_1
24b	Zn	R_1
25a	Ni	R_2

25b	Zn	R ₂
26a	Ni	R ₃
26b	Zn	R ₃
27a	Ni	R ₄
27b	Zn	R ₄

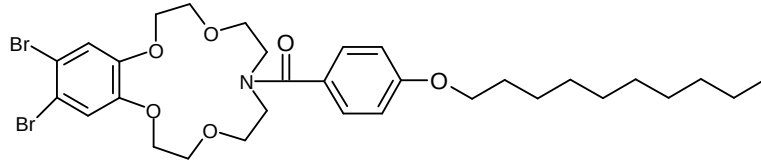


Şekil 5.1. Sentezlenen Ftalosiyanınlar

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

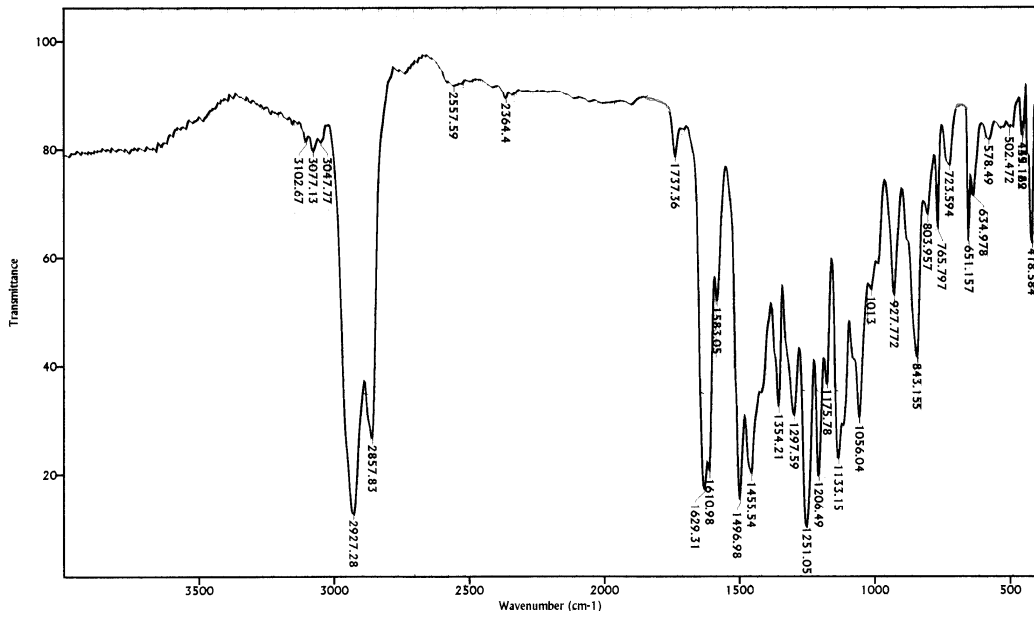
Bu çalışmada, benzoaza eter halkası içeren 4,5-dibromo-1,2-[7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**11**), 4,5-disiyano-1,2-[7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**12**), 4,5-dibromo-1,2-(7-(4-dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen)-benzen (**13**), 4,5-disiyano-1,2-[7-(4-dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**14**), 4,5-dibromo-1,2-[7-(4-hegzadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**15**), 4,5-disiyano-1,2-[7-(4-hegzadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**16**), 4,5-dibromo-1,2-[(4-nonakozanoksi-dioksa 13,17) okzafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**22**), 4,5-disiyano-1,2-[(4-nonakozanoksi-dioksa 13,17) okzafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatriidekametilen]-benzen (**23**) bileşikleri sentezlendi ve bu bileşiklerden yola çıkılarak DBU ile NiCl_2 ve $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ metal tuzları varlığında, hekzanolde ilgili metal ftalosiyanınlar (**24a**, **24b**, **25a**, **25b**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**) elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, Elementel Analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

6.1. 4,5-Dibromo-1,2-(7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatridekametilen)- benzen (11)



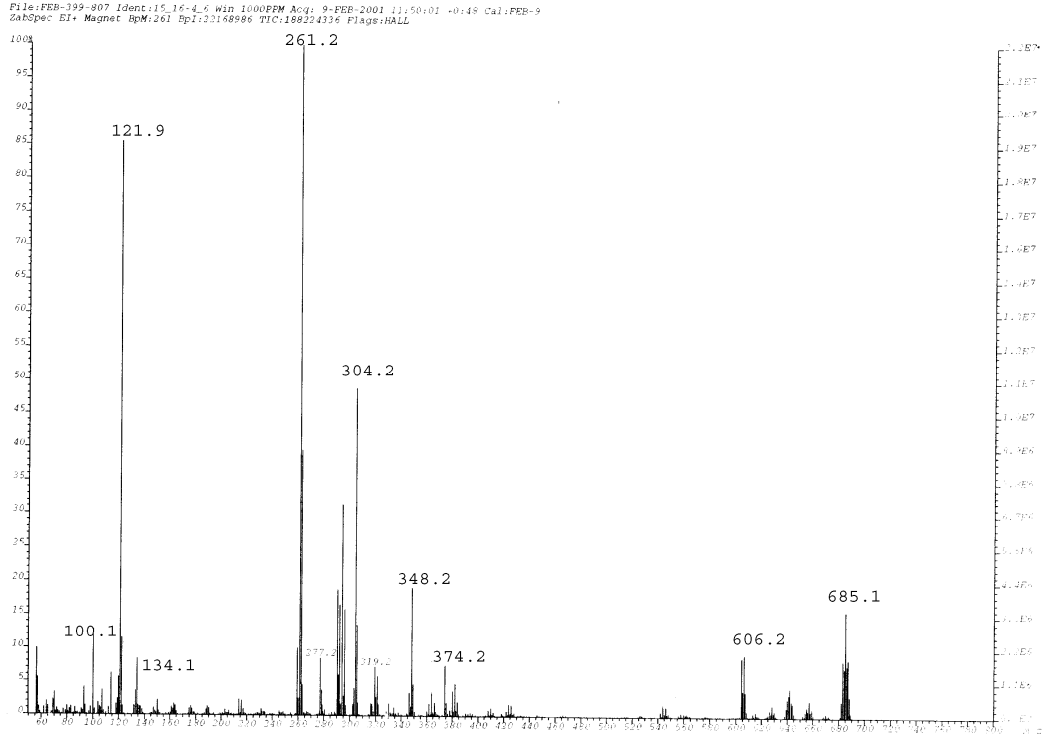
11

11 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.1. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3047 (ArCH gerilmesi); 2927, 2857 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1629 (C=O gerilmesi); 1297 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1133 (C-O-C gerilmesi) piklerin bulunması ve N-H gerilmesine ait pik bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.1).



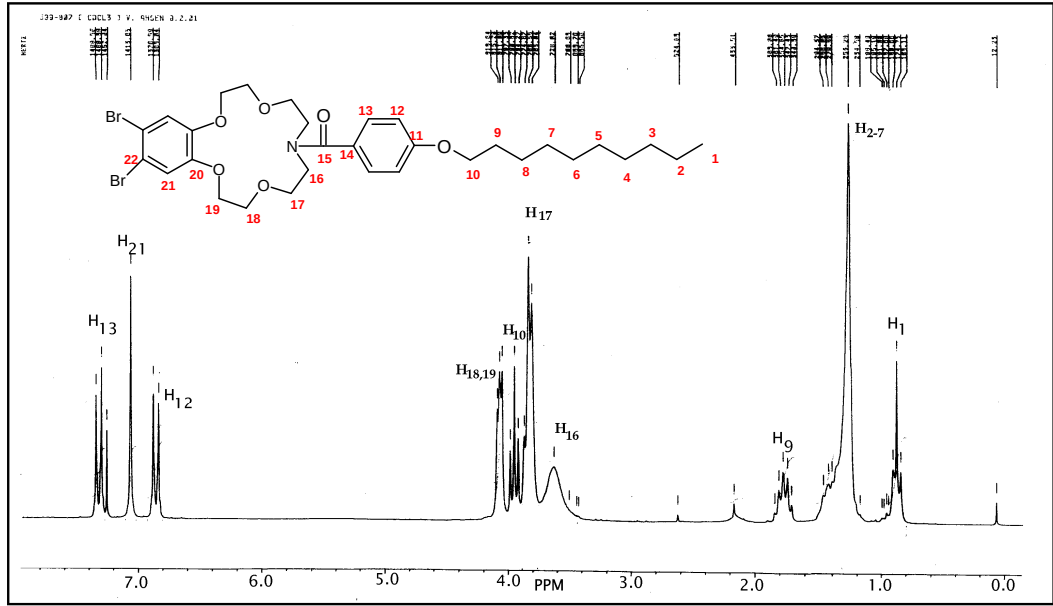
Spektrum 6.2. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu(EI): 685.1’de molekül iyon piki M^+ , 606.2’de molekülden bir Br atomunun ayrılması ile oluşan pik, 374.2’de $-OC_{10}H_{21}$ grubunun ve iki Br atomunun ayrılması ile oluşan pik ve 261.2’de monoaza taç eterin aminine bağlı $-OCC_6H_4OC_{10}H_{21}$ grubunun ayrılması ile oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.2).

Bu bileşik (**11**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.1).

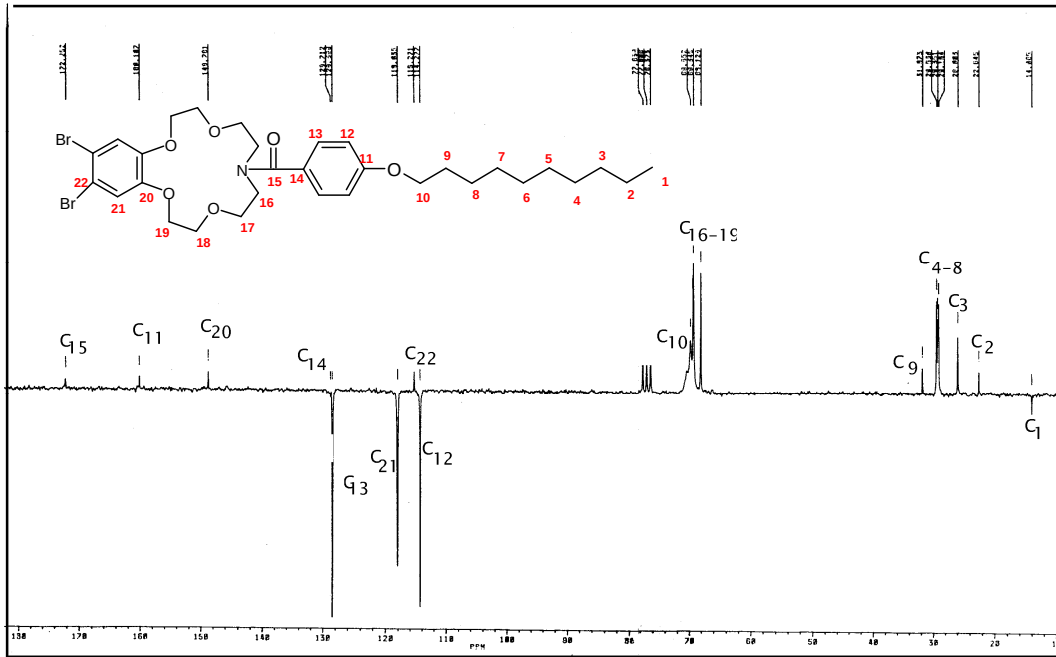
Tablo 6.1. 11 Numaralı Bileşik ($C_{31}H_{43}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	54.40	6.20	2.40
Hesaplanan	54.20	6.32	2.04



Spektrum 6.3. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.3), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.98 ppm'de CH_3 protonuna ait üçlü bir pik 1.26 -1.40 ppmde alkil zincirindeki CH_2 protonlarına ait piklerin ve 6.88 ve 7.30 ppmde ArCH protonlarına ait ikili piklerin bulunması; dibromomonoaza taç eterin amininin 6 numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir. 2-7 numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymaya sahip oldukları için aynı bölgede çıkmıştır.

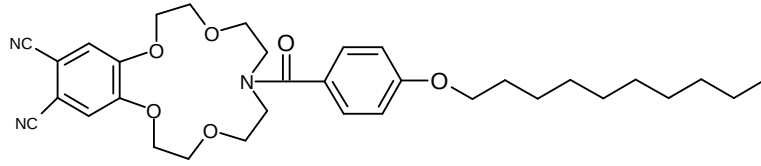


Spektrum 6.4. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

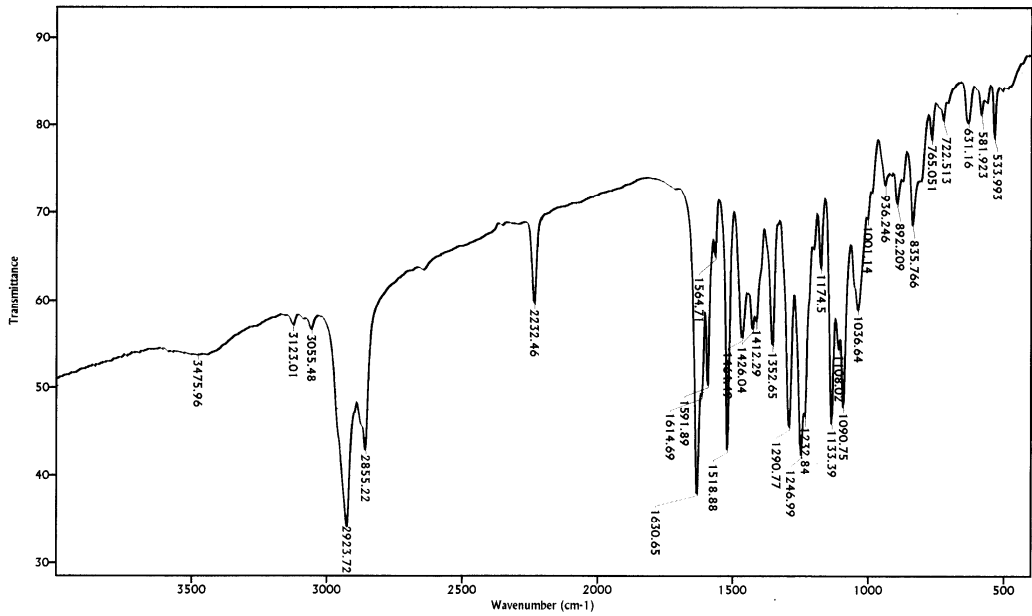
^{13}C -APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.06 ppmde CH_3 karbonuna ve 22.64-31.87 ppmde alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pik ve yine doymamışlık bölgesinde, 3 adet CH karbonuna ve 5 adet kuaterner karbona ait pik bulunması dibromomonoaza taç eterin amininin 6 numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir.

6.2. 4,5-Disiyano-1,2-(7-(4-desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametilen)- benzen (12)

12 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

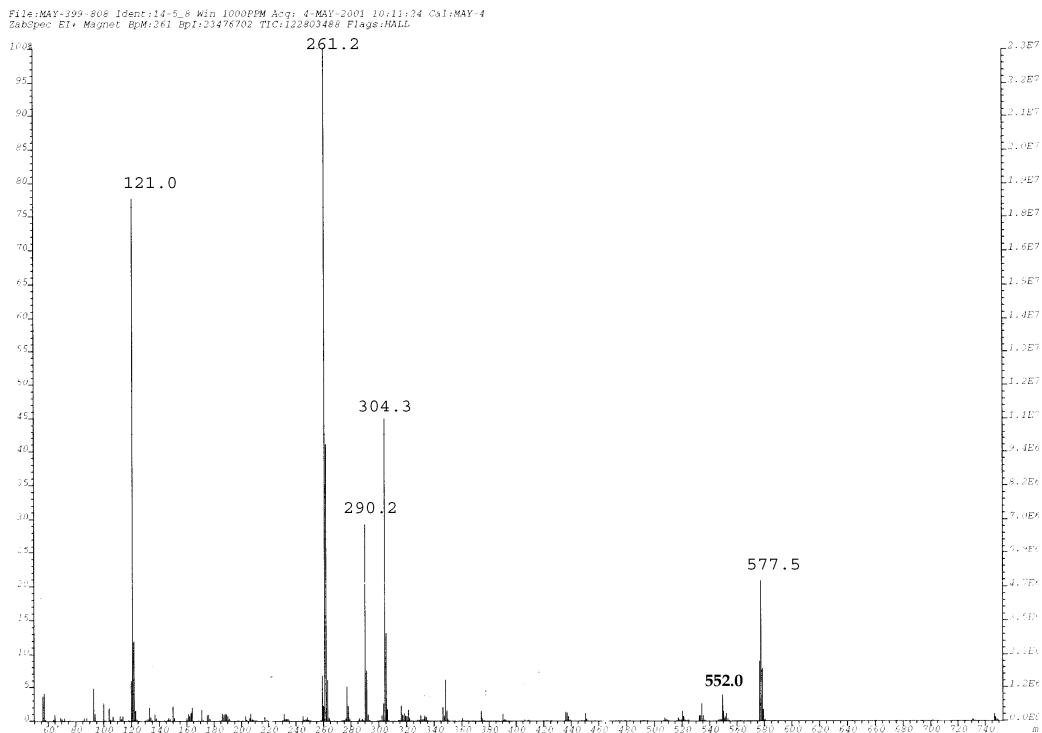


12



Spektrum 6.5. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3055 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2923, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1630 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1246, 1232 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1133, 1090 (C-O-C gerilmesi) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.5).



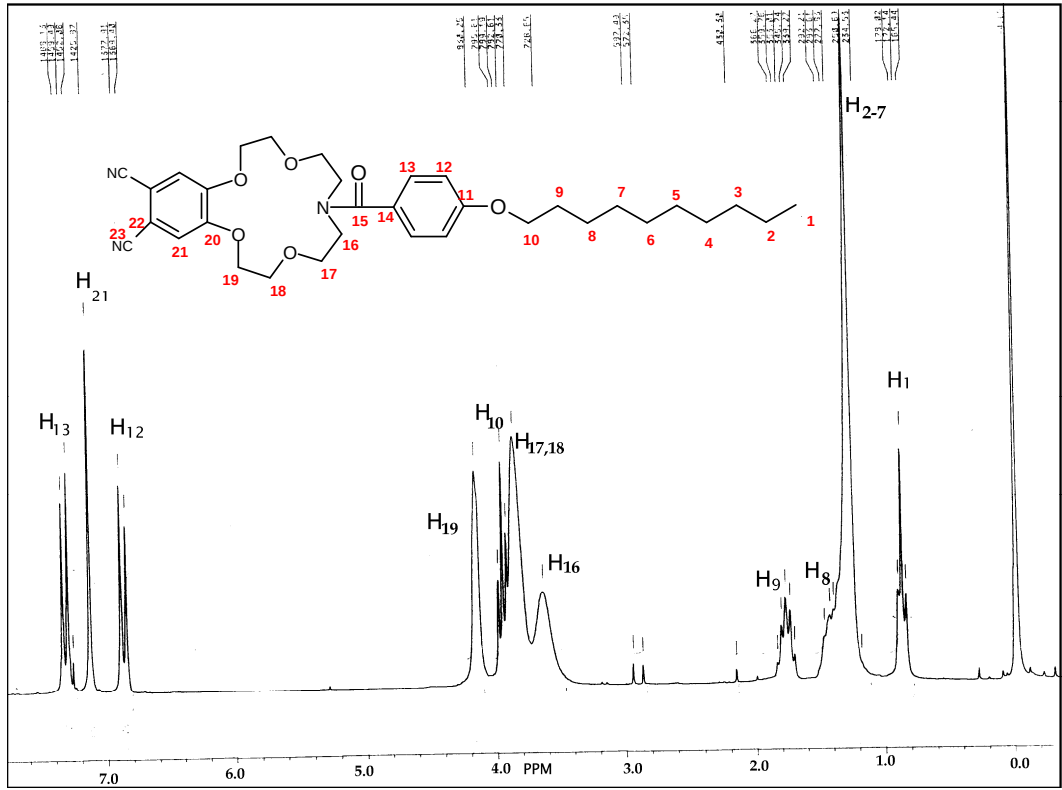
Spektrum 6.6. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu: (EI) 577.5'de Molekül iyon piki M^+ , 352.2'de molekülden bir nitril grubunun kopmasıyla oluşan pik, 304.3 ve 290.2, 261.2'de nitril gruplarıyla birlikte sırasıyla $-C_5H_4OC_{10}H_{21}$, $-C_6H_4OC_{10}H_{21}$ ve $-OCC_6H_4OC_{10}H_{21}$ gruplarının kopmasıyla oluşan pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.6).

Bu bileşik (12) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.2).

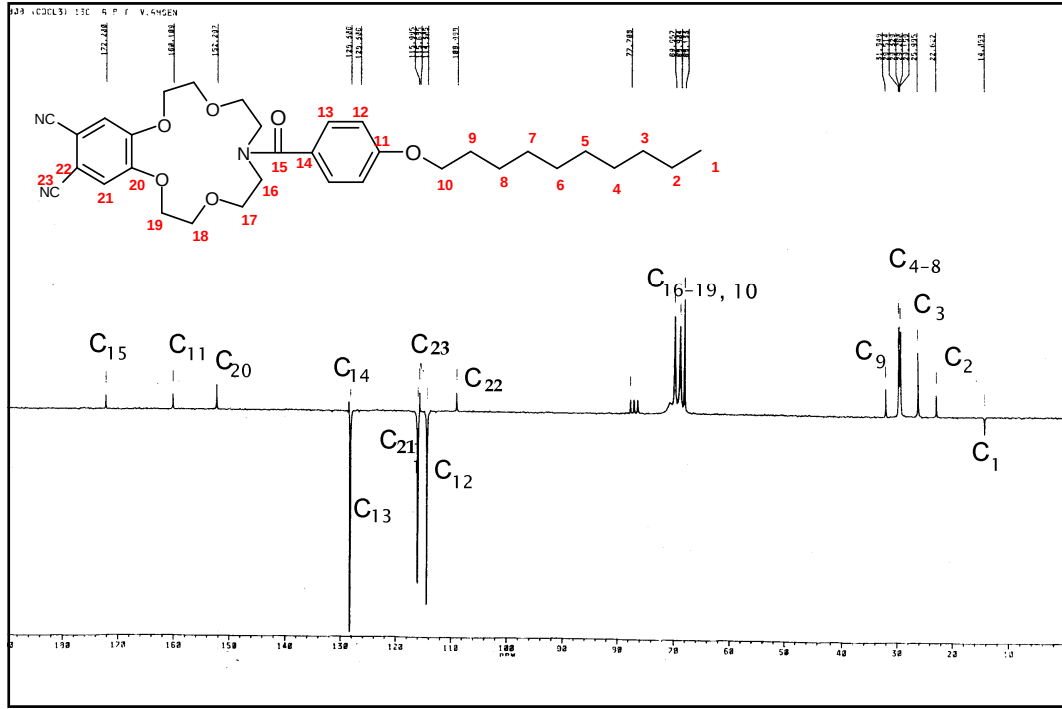
Tablo 6.2. 12 Numaralı Bileşik ($C_{33}H_{43}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	68.40	7.50	7.22
Hesaplanan	68.10	6.90	6.94



Spektrum 6.7. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve 12 numaralı bileşiğin spektrumu (Spektrum 6.7), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bir önceki kademede 7.06 da çıkan 21 numaralı protona ait tekli pikin 7.29 ppmde bulunması ve bu protona ait başka bir pik bulunmaması 11 numaralı bileşiğin iki bromunun da nitrillenmiş olduğunu göstermektedir.

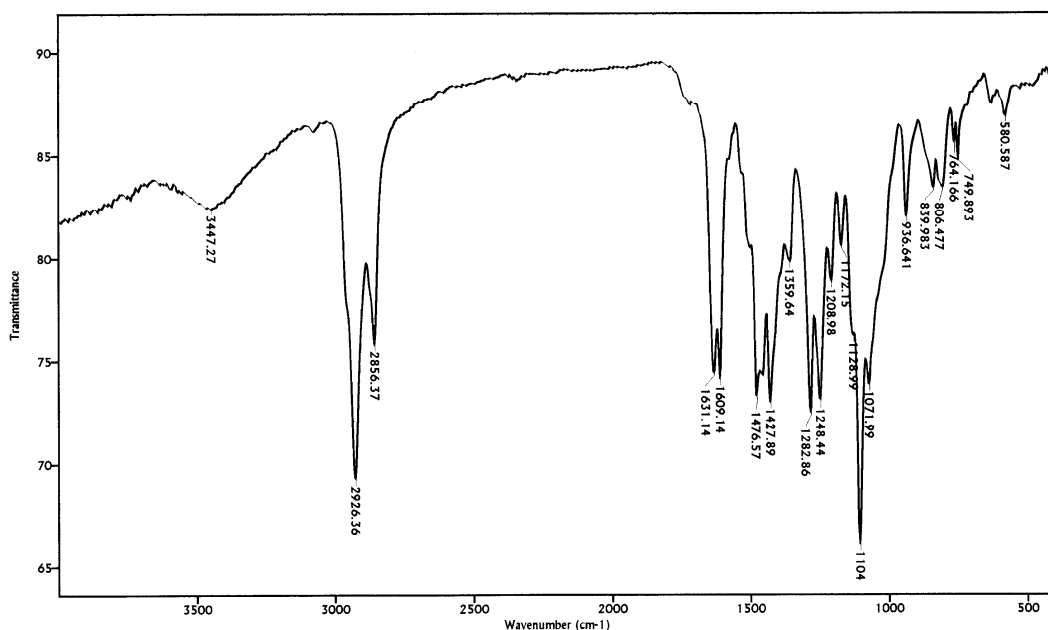
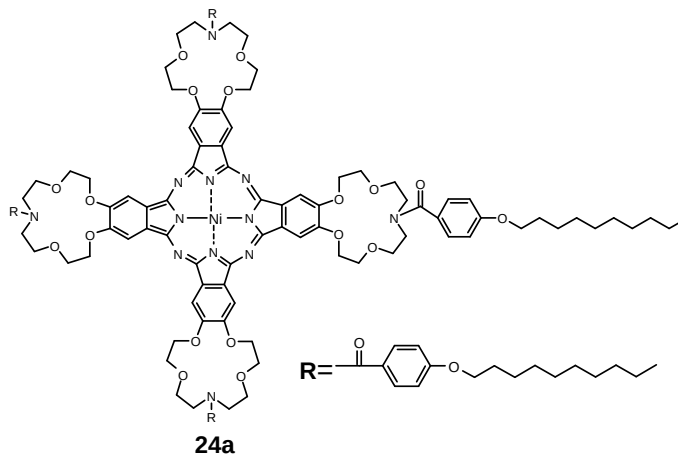


Spektrum 6.8. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

^{13}C - APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : 11 numaralı maddenin spektrumundan farklı olarak doymamışlık bölgesinde 23 numaralı nitril karbonuna ait ($\text{C}\equiv\text{N}$) bir pik gözlenmesi 11 numaralı bileşiğin dinitril türevine dönüşmüş olduğunu göstermektedir. 21 numaralı karbonunun tek bir pik vermesi her iki bromun da nitrile dönüşmüş olduğunu işaret etmektedir (Spektrum 6.3).

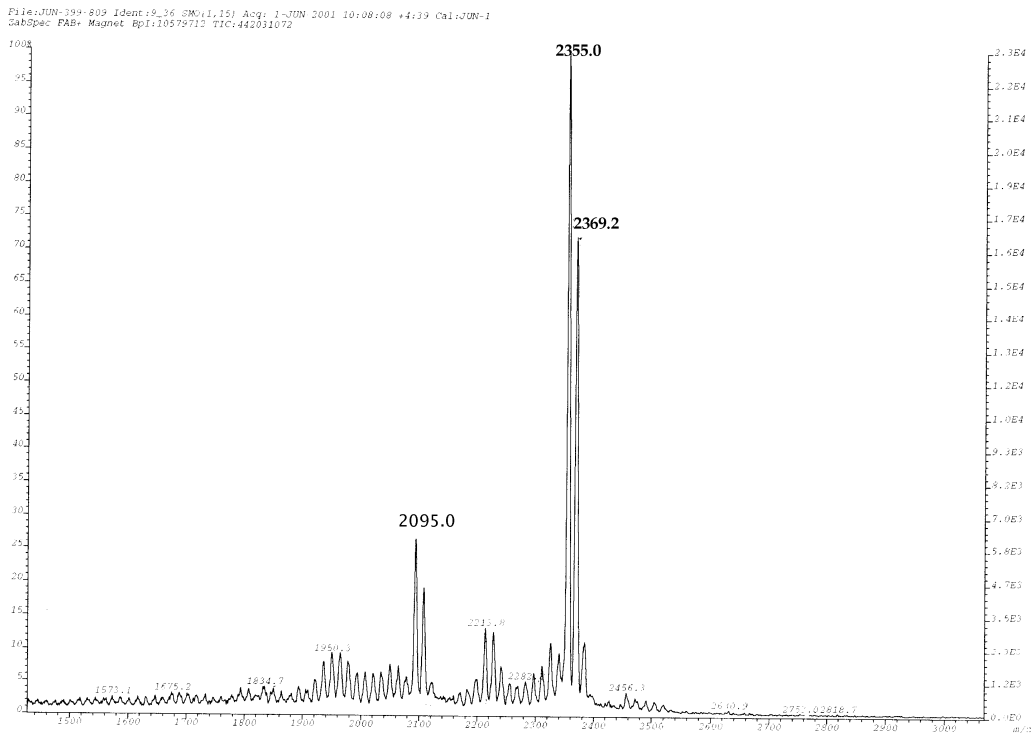
6.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyininato]Nikel(II) (24a)

24a numaralı maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.9. 24a Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3055 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2926,2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1631 (C=O gerilmesi); 1609 (C=N gerilmesi); 1282, 1248 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1172, 1104, 1072 (C-O-C gerilmesi)) piklerin bulunması beklenen yapıyla uyumludur (Spektrum 6.9).



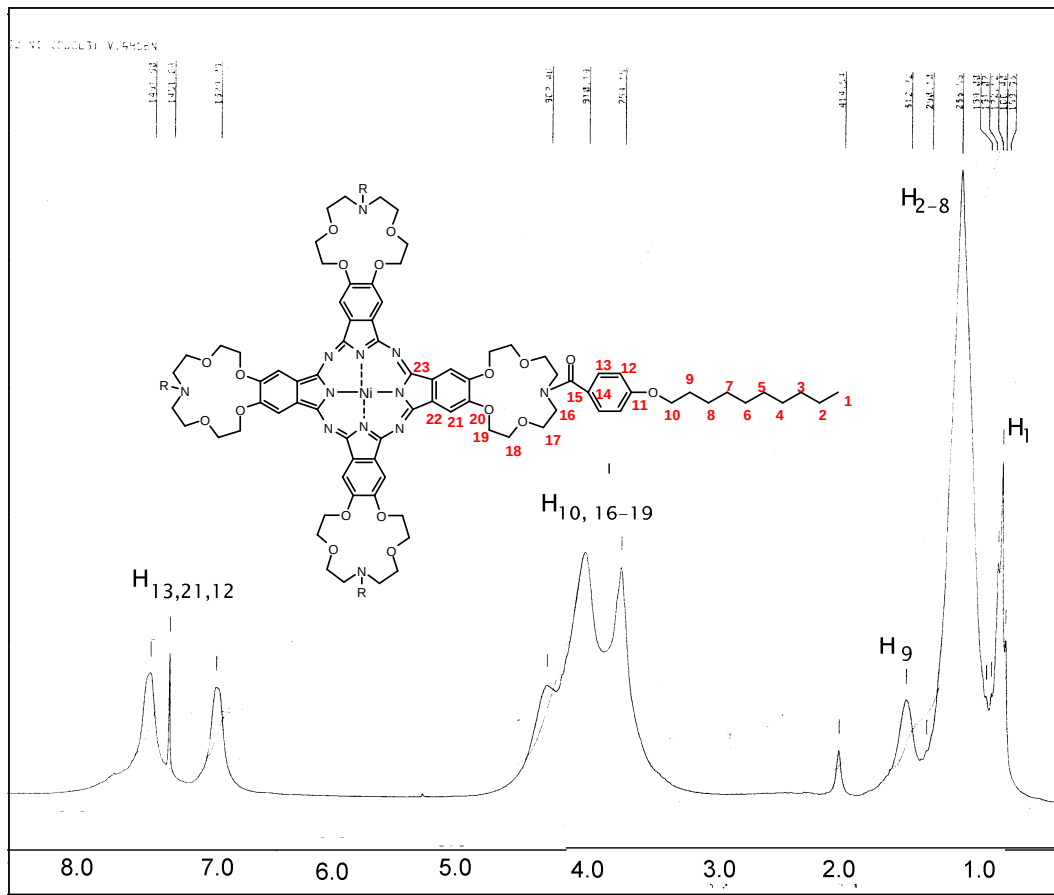
Spektrum 6.10. 24a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2369.2'de $[M+1]^+$ piki ve 2095.0'de taç eterin aminine süstitüe eter grubunun alkil zincirinden $4x-C_5H_{11}$ kopmasıyla oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.10).

Bu bileşik (**24a**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.3).

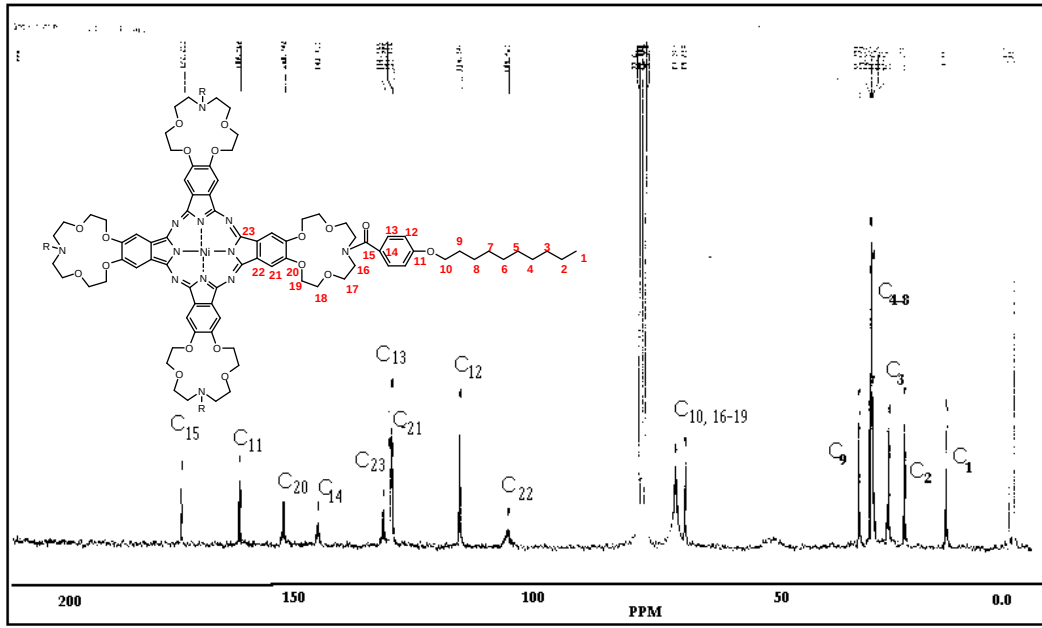
Tablo 6.3. 24a Bileşiği ($C_{132}H_{174}N_{12}NiO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	66.40	7.42	7.21
Hesaplanan	66.85	7.39	7.09



Spektrum 6.11. **24a** Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve **24a** numaralı maddenin spektrumu (Spektrum 6.11), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 3.64-4.36 ppmde triplet olarak çıkmıştır. Gene aromatik bölgedeki 13, 21 ve 12 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.90-7.43 ppmde toplu olarak çıkmıştır. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.

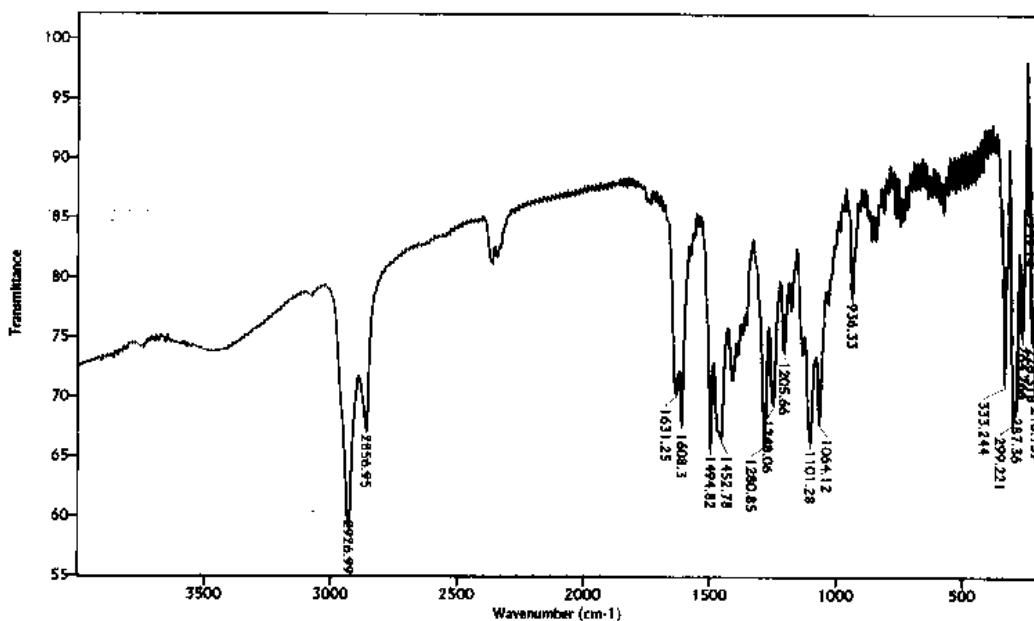
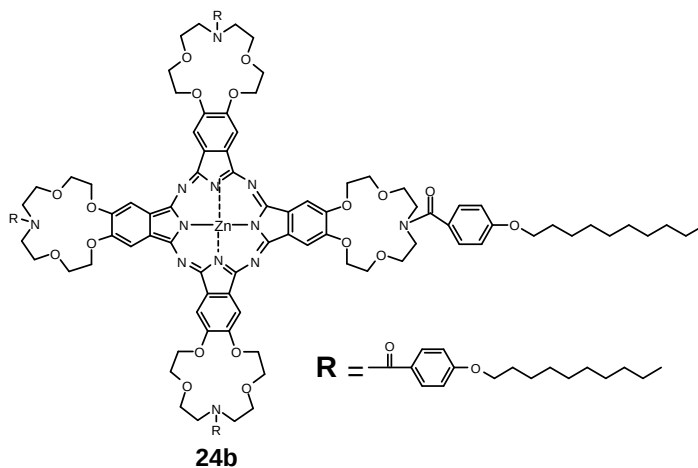


Spektrum 6.12. 24a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.12) , teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **24a** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

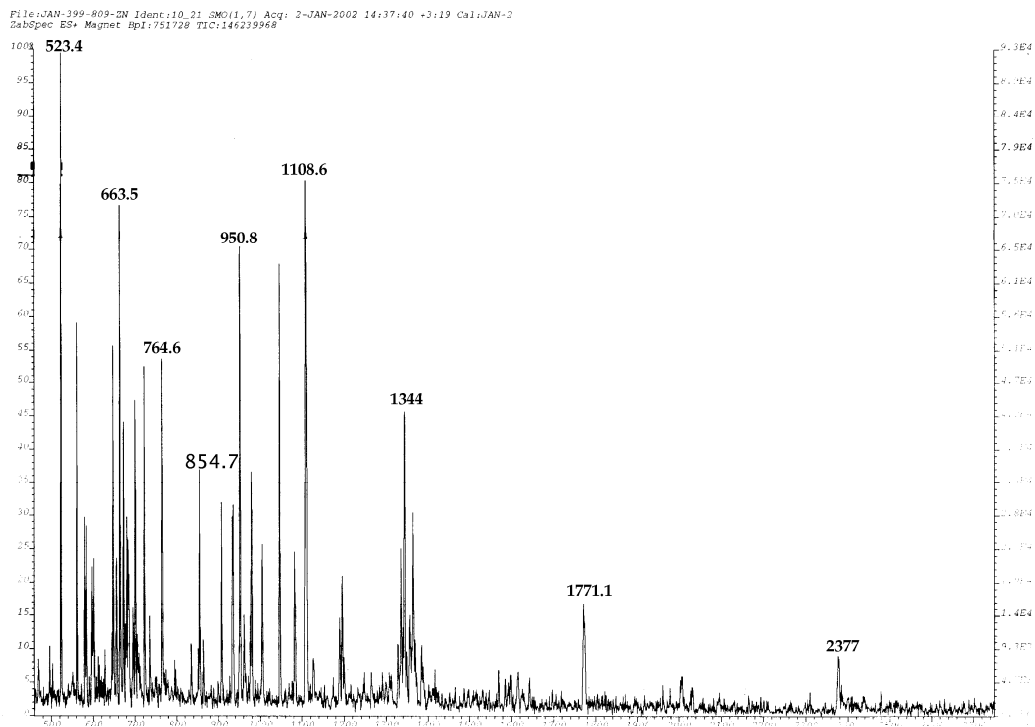
6.4. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- desiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyeninato]Çinko(II) (24b)

24b numaralı maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.13. 24b Bileşiğine Ait FT- IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3055 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2926, 2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1631 (C=O gerilmesi); 1608 (C=N gerilmesi); 1280 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1172, 1101, 1064 (C-O-C gerilmesi) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.13).



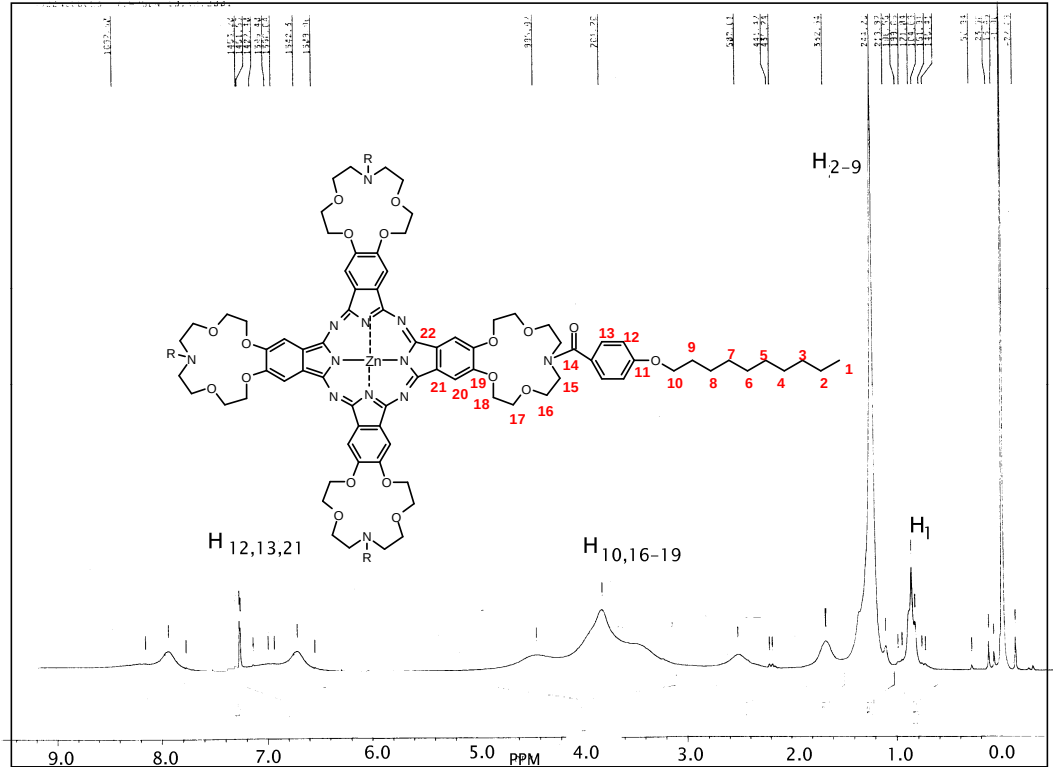
Spektrum 6.14. 24b Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2377'de $[M+1]^+$ piki, 1771'de molekülden benzene substitüe 4x-OC₁₀H₂₁ gruplarının kopmasıyla oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.14).

Bu bileşik (**24b**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.4).

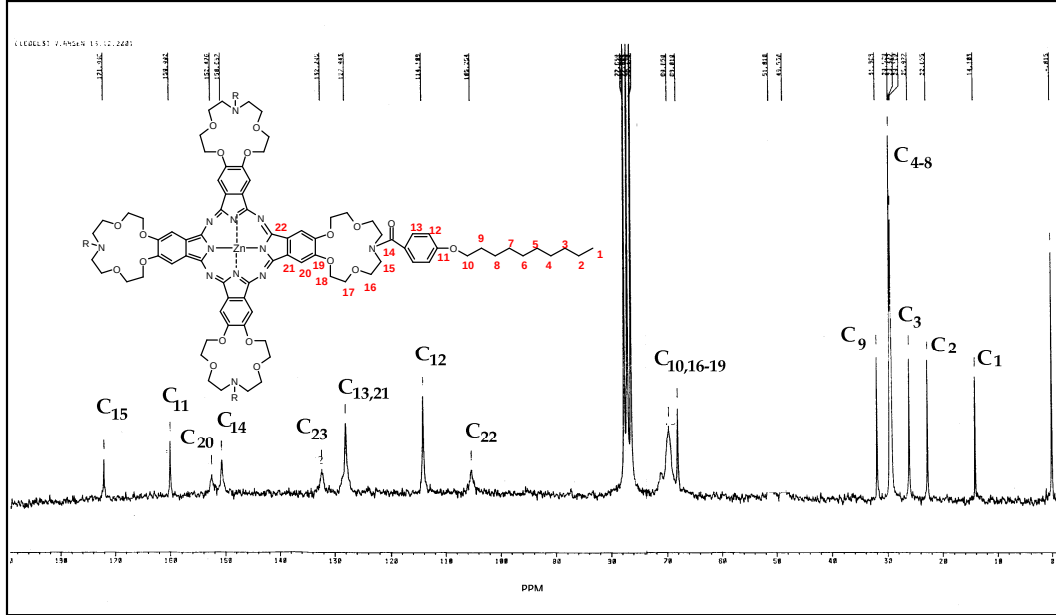
Tablo 6.4. 24b Bileşiği (C₁₃₂H₁₇₄N₁₂Zn O₂₄) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	66.73	7.31	7.15
Hesaplanan	66.66	7.37	7.07



Spektrum 6.15. 24b Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu

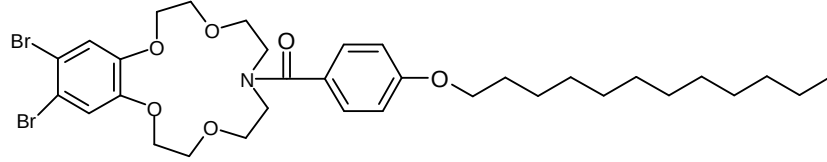
^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.15), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 3.67-4.67 ppmde triplet olarak çıkmıştır. Gene aromatik bölgedeki 13, 21 ve 12 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.85-8.00 ppm de toplu olarak çıkmıştır. ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.



Spektrum 6.16. 24b Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

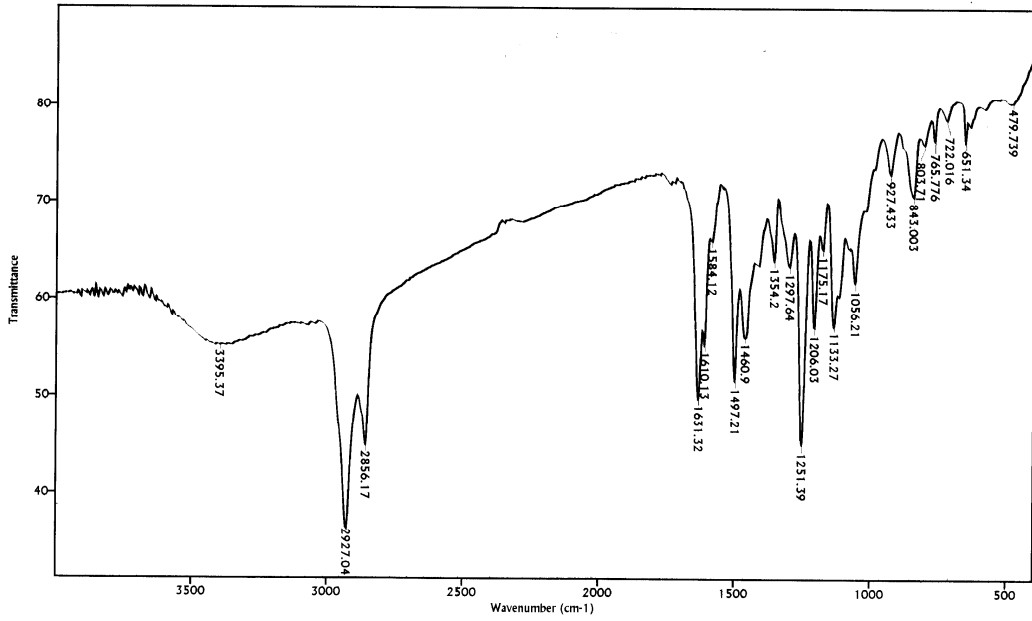
^{13}C - Decoupled NMR: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.16), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **24b** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

6.5. 1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoxatridekаметilen)-4,5-dibromo-benzen (13)



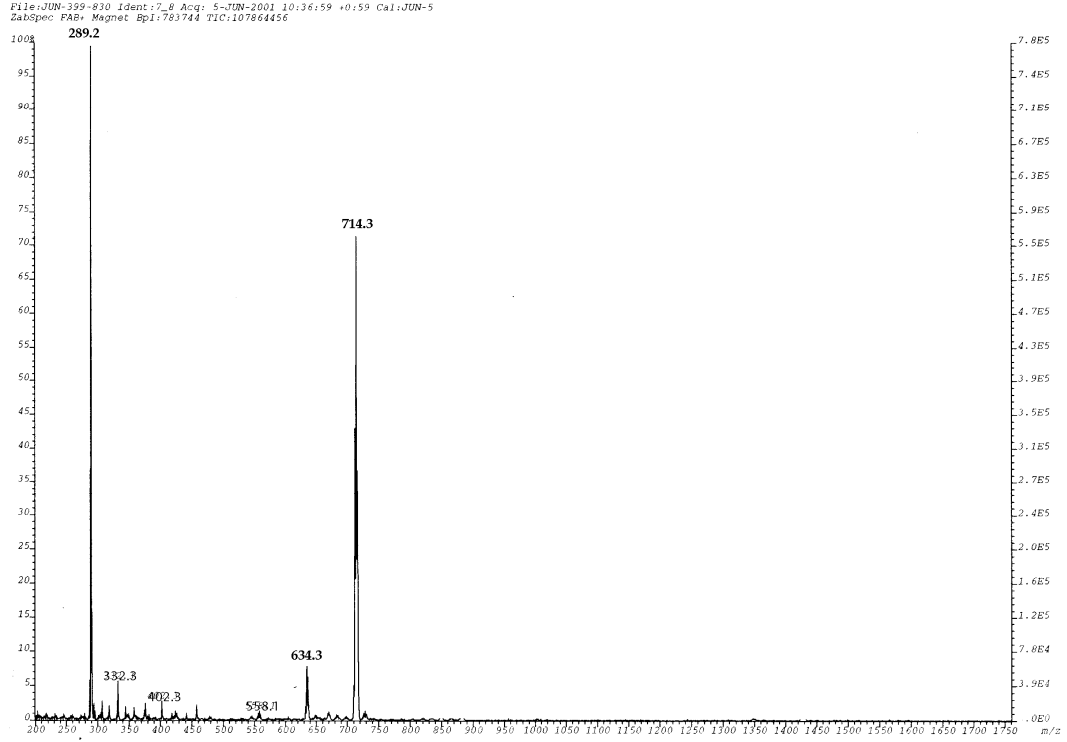
13

13 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.17. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2927, 2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1631 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1251 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) ve 1175, 1133 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerin bulunması yapı ile uyumludur (Spektrum 6.17).



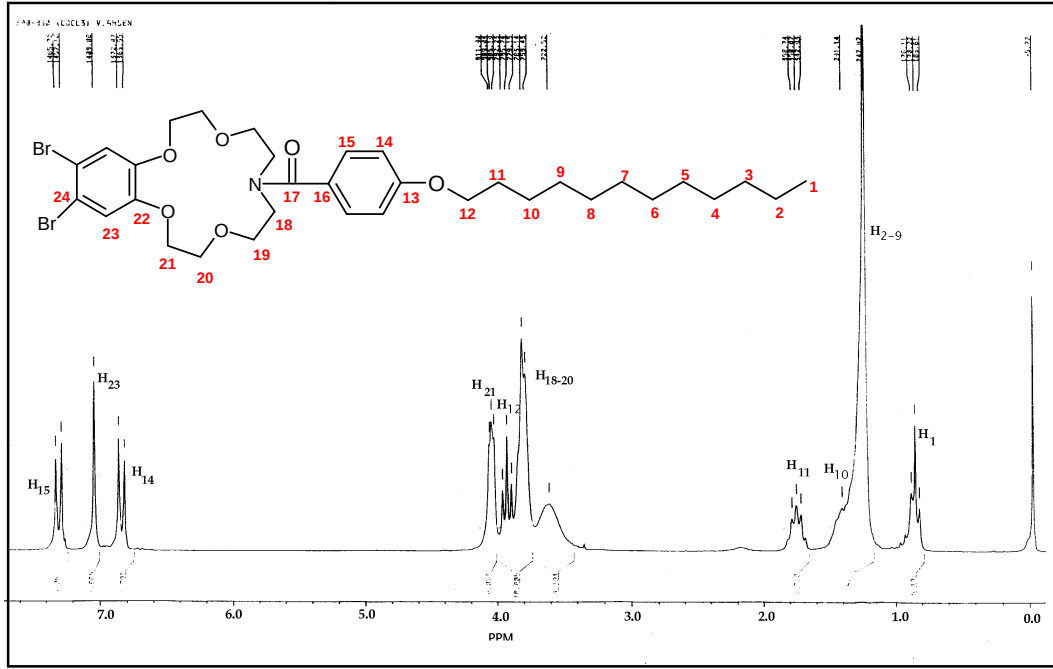
Spektrum 6.18. 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 714.32de $[M+1]^+$ piki, 634.3 ve 558.1’’de molekülden Br atomlarının ayrılması ile oluşan pikler, 402.3’de moleküldeki Br atomlarının ve benzenlere süstitüe $-OC_{12}H_{25}$ grubunun kopmasıyla oluşan pik ve 289.2’de monoaza taç eterin aminine süstitüe grubunun ayrılması ile oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.18).

Bu bileşik (**13**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.5).

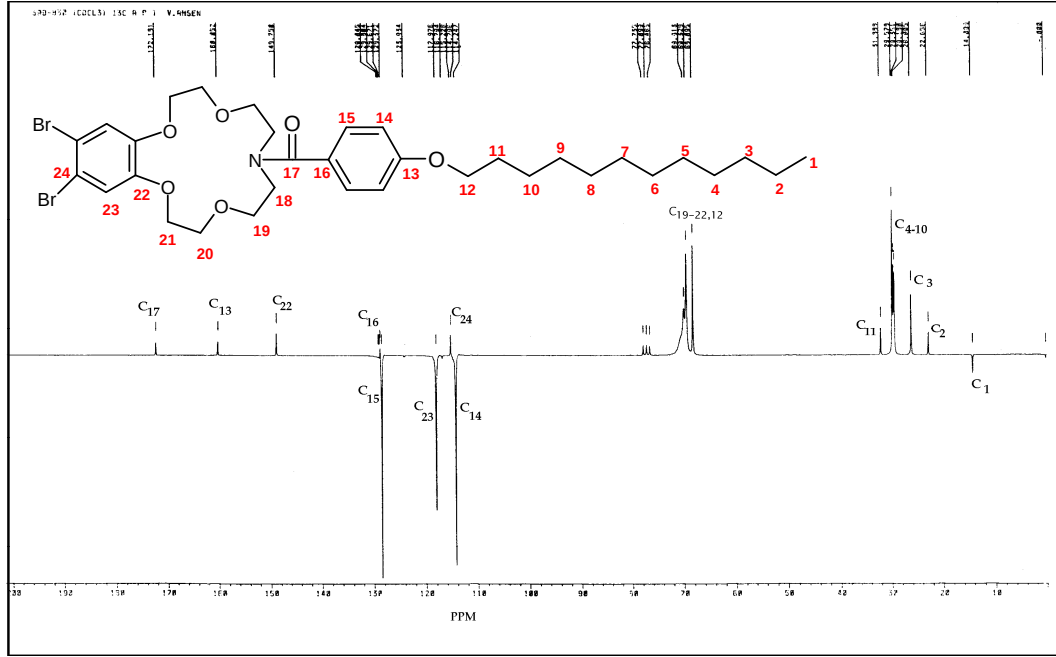
Tablo 6.5. 13 Numaralı Bileşik ($C_{33}H_{47}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	55.60	6.70	2.10
Hesaplanan	55.55	6.64	1.96



Spektrum 6.19. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: δ (ppm), CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.19), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate yorumlanmıştır. 0.87 ppm'de CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.40 ppm de alkil zincirindeki CH_2 protonlarına ait pik ve 6.86, 7.04 ve 7.32 ppmlerde ArCH protonlarına ait dublet piklerin bulunması dibromomonoaza taç eterin amininin 8 numaralı bileşik ile sübstütie olduğunu göstermektedir. 2-9 numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymaya sahip oldukları için aynı bölgede çıkmıştır.

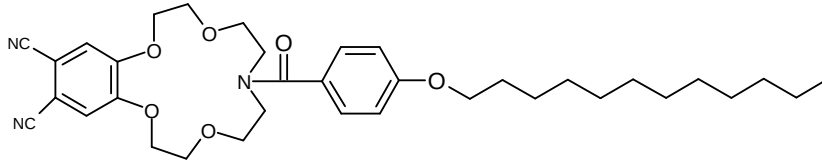


Spektrum 6.20. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

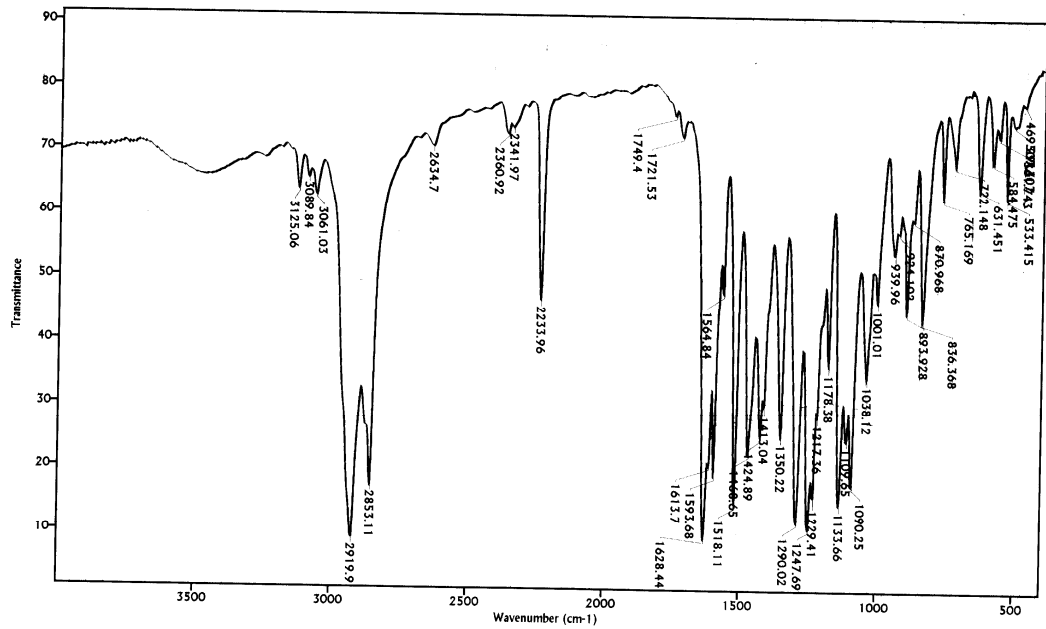
^{13}C -APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.20), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 13.20 ppm'de CH_3 karbonuna ve 22.4-31.2 ppmde alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait piklerin ve doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 5 adet kuaterner karbona ait pik bulunması dibromomonoaza taç eterin amininin 8 numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir.

6.6. 1,2-(7-(4-Dodesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametil)-4,5-disiyano-benzen (14)

14 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

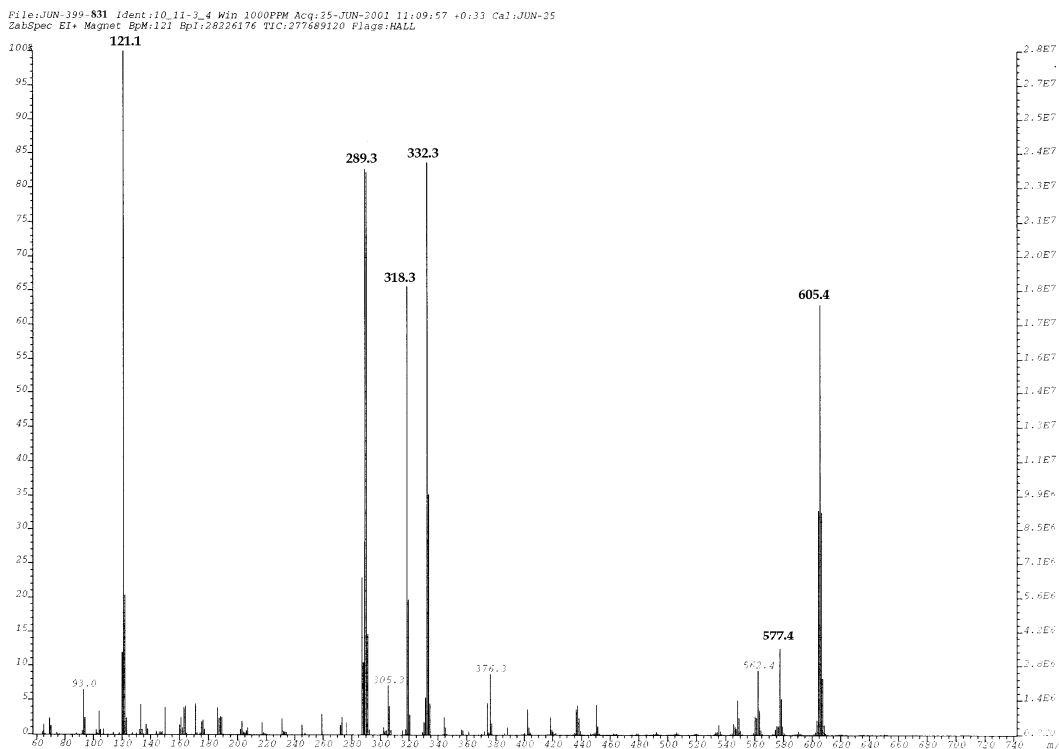


14



Spektrum 6.21. 14 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 3125, 3089, 3061 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2919, 2853 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); (simetrik CH_2 gerilmesi); 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1628 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1247 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$); 1133 (C-O-C) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.21).



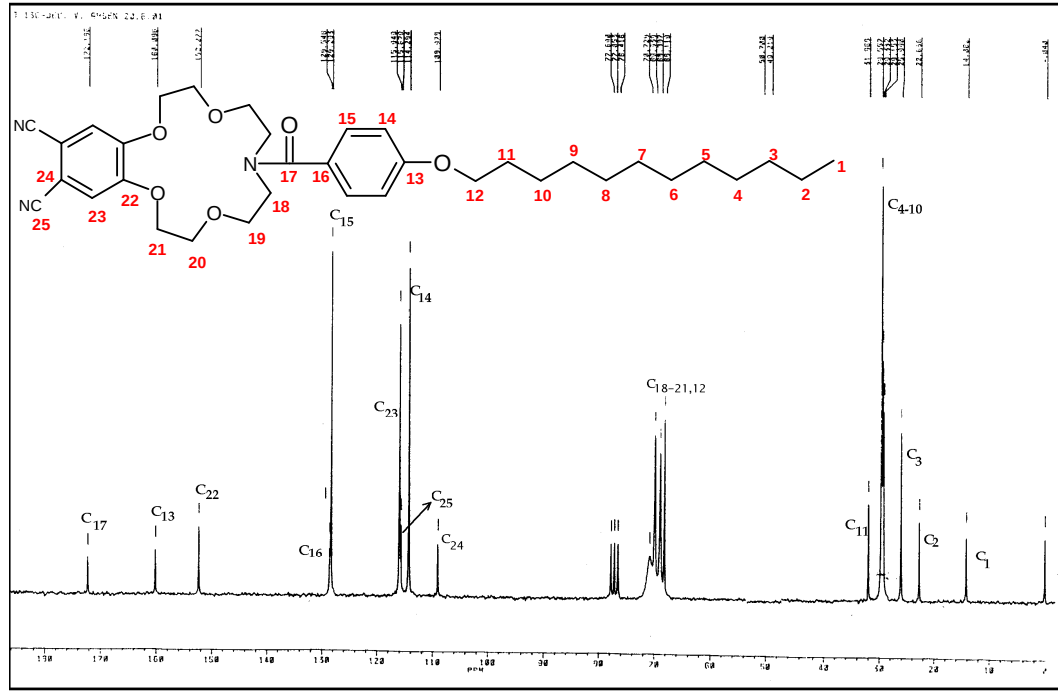
Spektrum 6.22. 14 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu(EI): 605.4’de Molekül iyon piki M^+ , 352.2’de moleküldeki nitril gruplarının ve $-OC_{12}H_{25}$ grubunun kopmasıyla oluşan pik, 332.3, 318.3, 305.3 ve 289.3’de nitril gruplarıyla birlikte sırasıyla $-C_4H_4OC_{12}H_{25}$, $-C_5H_5OC_{12}H_{25}$, $-C_6H_6OC_{12}H_{25}$ ve $-OC_6H_6OC_{12}H_{25}$ gruplarının ayrılması ile oluşan pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.22).

Bu bileşik (14) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.6).

Tablo 6.6. 14 Numaralı Bileşik ($C_{35}H_{47}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	69.30	7.50	6.91
Hesaplanan	69.40	7.82	6.94

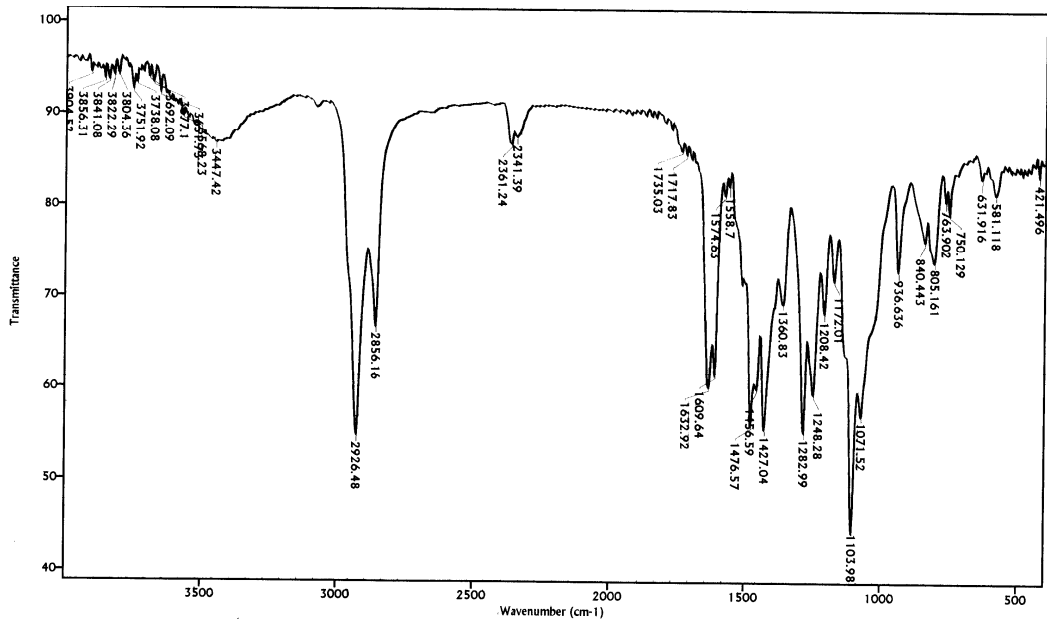
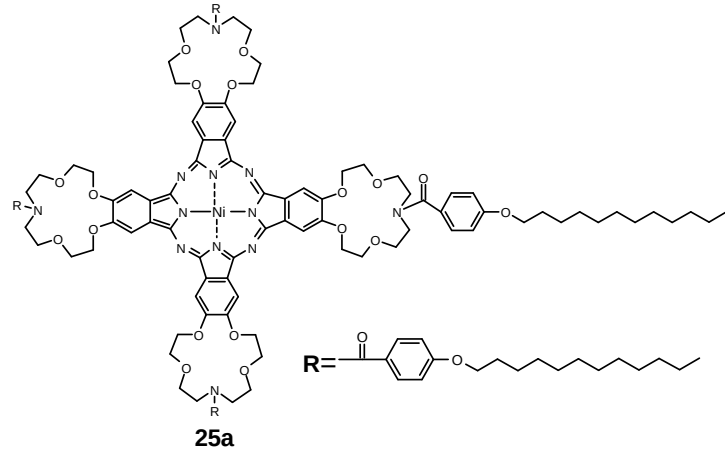


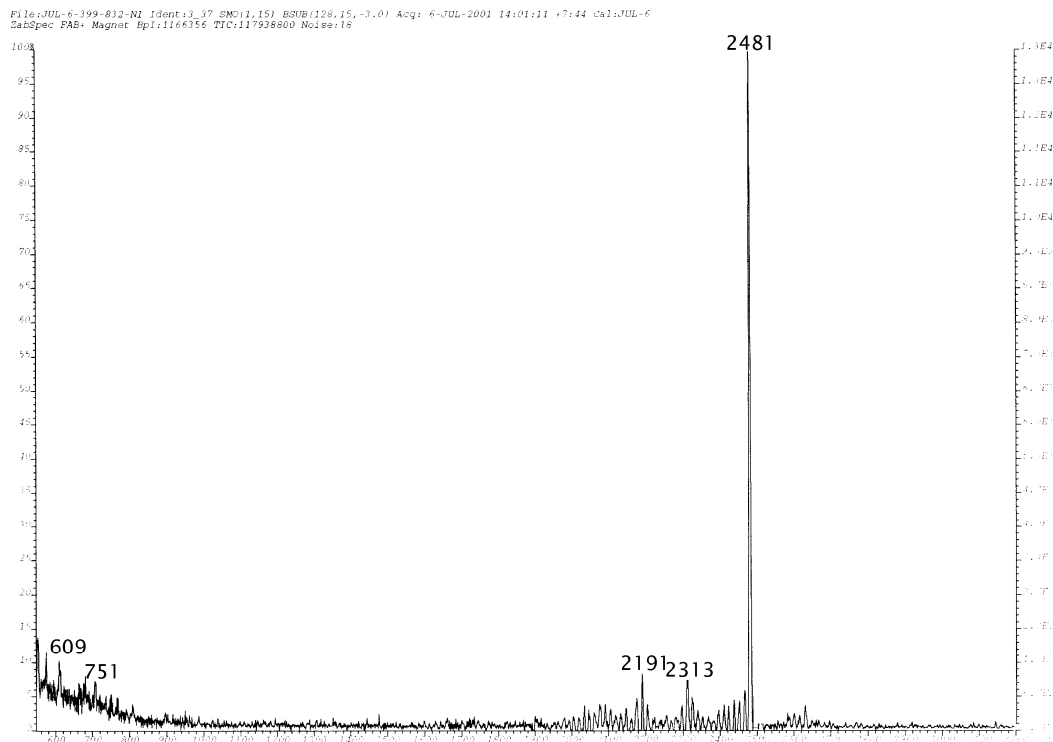
Spektrum 6.24. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C - Decoupled NMR: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : **13** numaralı maddenin spektrumundan farklı olarak doymamışlık bölgesinde 23 numaralı nitril karbonuna ait ($\text{C}\equiv\text{N}$) bir pik gözlenmesi **13** numaralı bileşiğin nitrile dönüşmüş olduğunu göstermektedir(Spektrum 6.24). 24 numaralı karbonunun tek bir pik vermesi her iki bromun da nitrile dönüştürüldüğünü göstermektedir.

6.7.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- dodesiloksi benzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (25a)

25a numaralı maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.





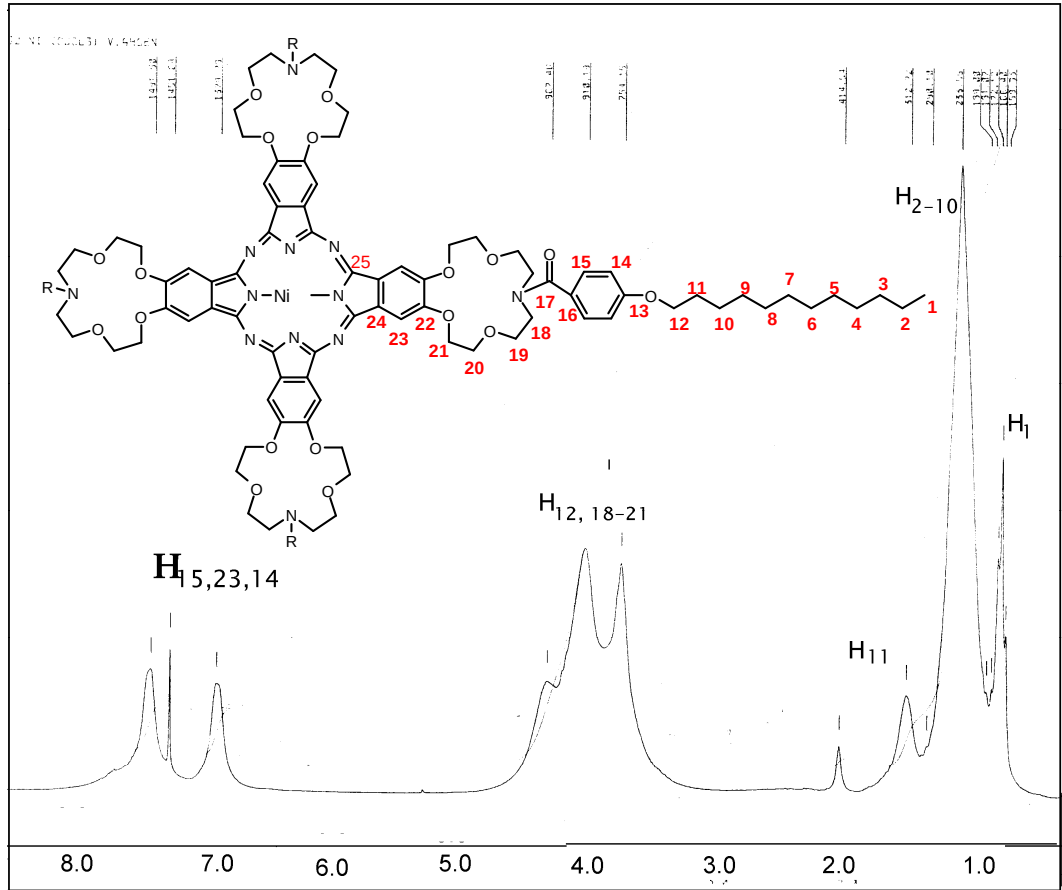
Spektrum 6.26. 25a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2481'de $[M+1]^+$ piki, 2313 ve 2191'de moleküldeki alkil zincirinden $4x-C_3H_7$ ve $4x-C_5H_{11}$ iyonlarının kopmasıyla oluşan pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.25).

Bu bileşik (25a) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.7).

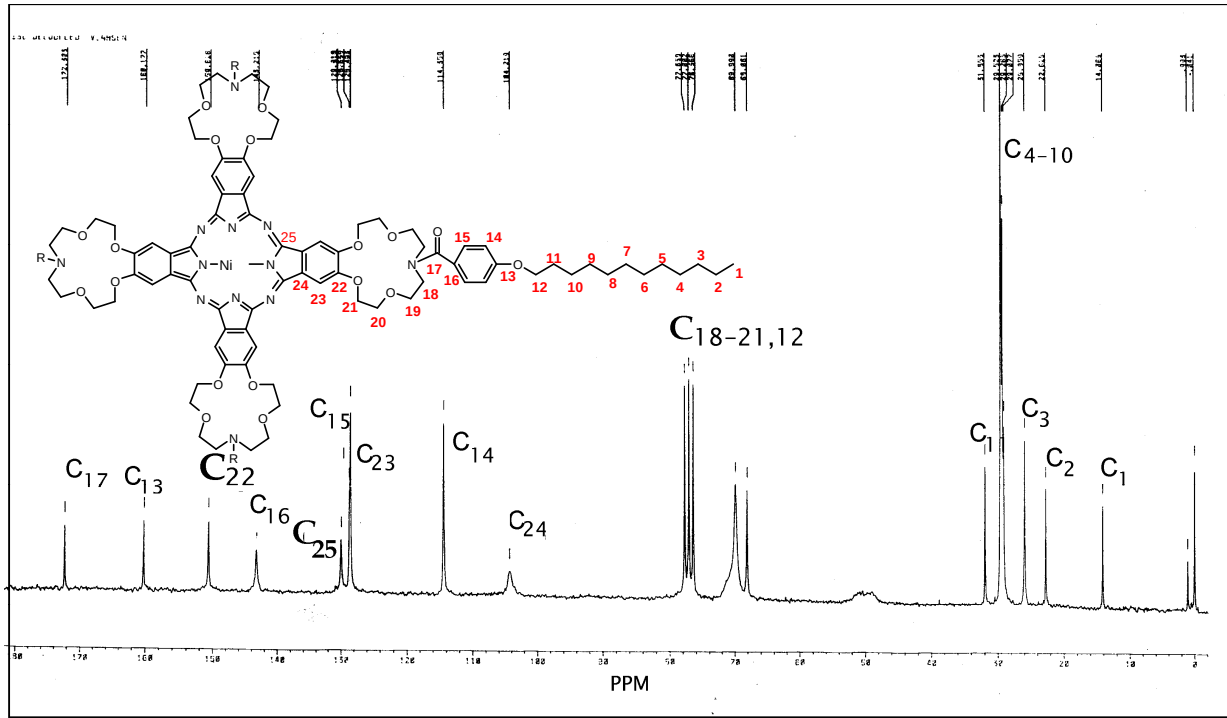
Tablo 6.7. 25a Bileşiği ($C_{140}H_{190}N_{12}Ni O_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	67.81	7.60	7.73
Hesaplanan	67.70	7.71	7.77



Spektrum 6.27. 25a Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve **25a** numaralı maddenin spektrumu (Spektrum 6.27), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 3.77-4.33 ppmde bulunmaktadır. Gene aromatik bölgedeki 14, 15 ve 23 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.90-7.43 ppmde toplu olarak çıkmıştır. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.

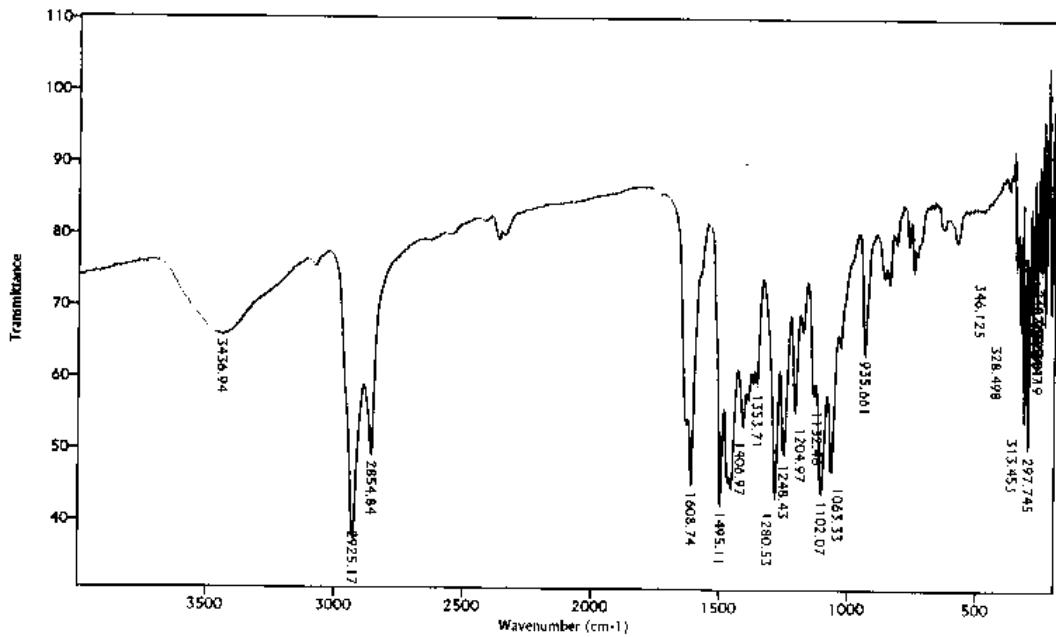
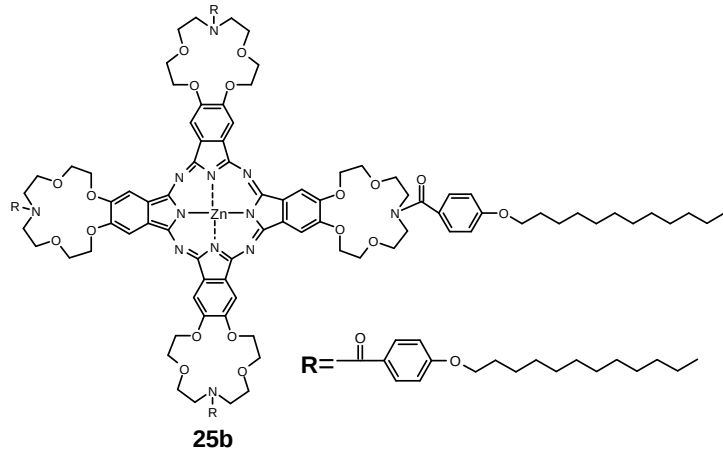


Spektrum 6.28. 25a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.28), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi 25a bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

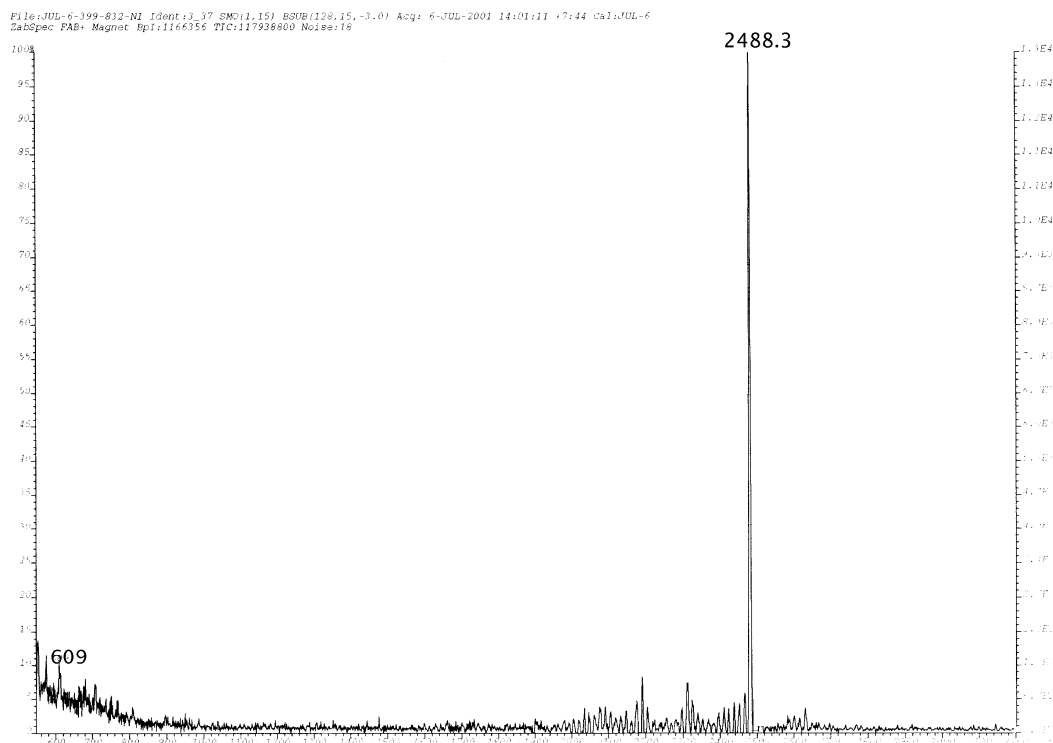
6.8. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4- dodesiloksibenzoil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (25b)

25b numaralı maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.29. 25b Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: γ (cm^{-1}), KBr tablet: 3076 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2925, 2854 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1632 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1608 ($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi), 1280 (C-O-C gerilmesi), 1172, 1102 (C-O-C gerilmesi) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.29).



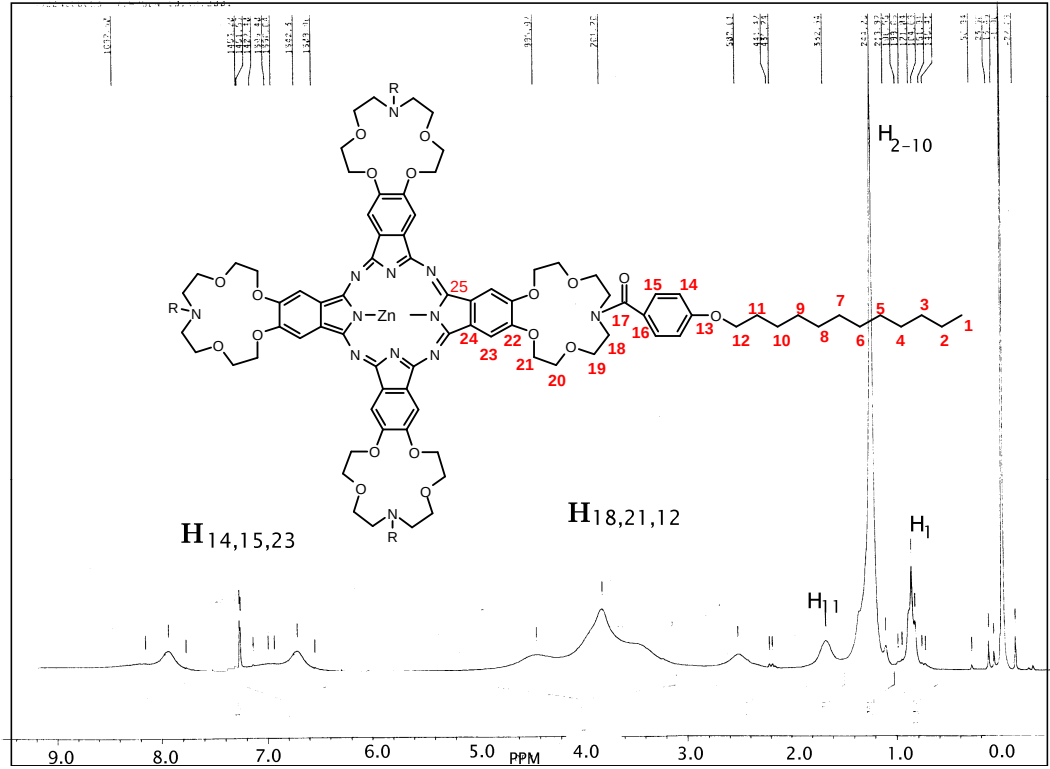
Spektrum 6.30. 25b Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2488.3'de $[M+1]^+$, 2308 ve 2207'de moleküldeki alkil zincirinden $4x-C_3H_7$ ve $4x-C_4H_9$ kopmasıyla oluşan pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.30).

Bu bileşik (25b) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.8).

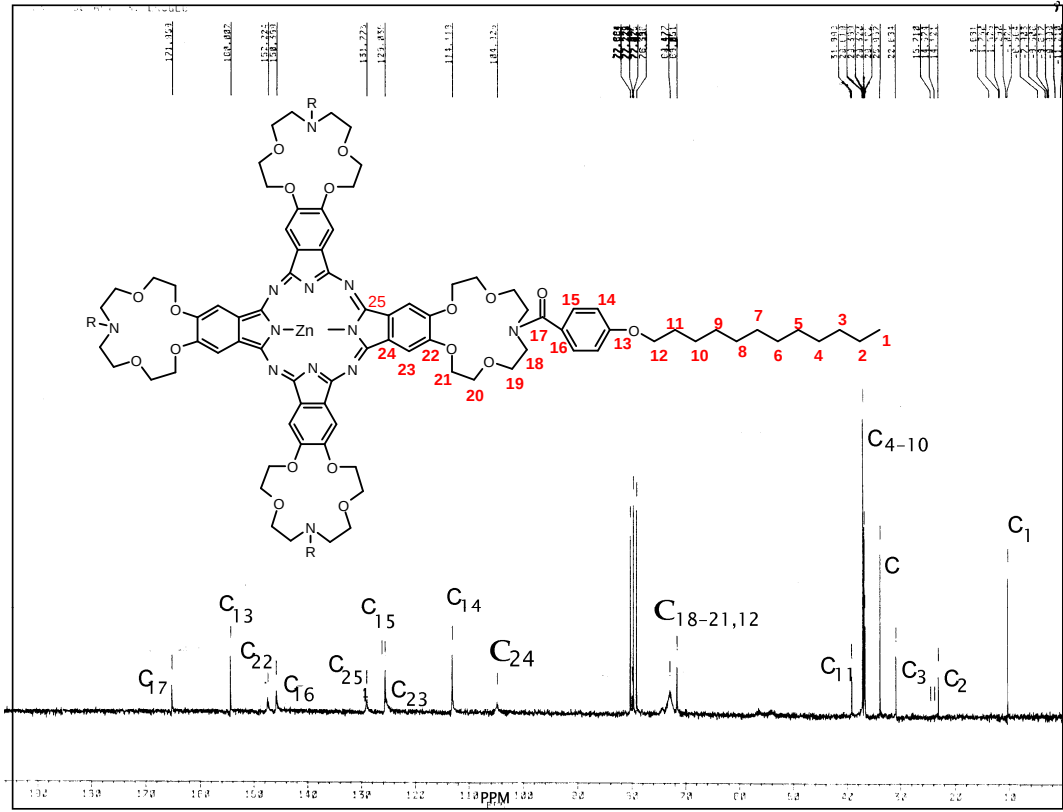
Tablo 6.8. 25b Bileşiği ($C_{140}H_{190}N_{12}ZnO_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	67.71	7.60	6.73
Hesaplanan	67.52	7.69	6.75



Spektrum 6.31. 25b Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu

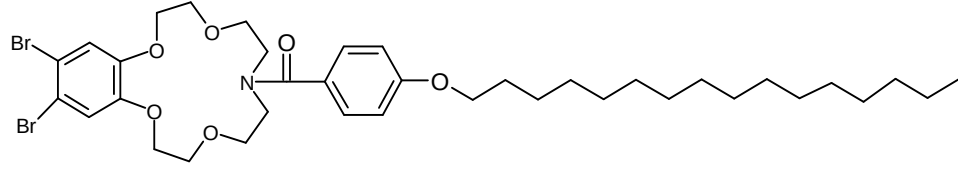
^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.31), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 1.60-4.42 ppmde bulunmaktadır. Gene aromatik bölgedeki 14, 15 ve 23 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.70-8.00 ppm de toplu olarak çıkmıştır. ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.



Spektrum 6.32. 25b Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

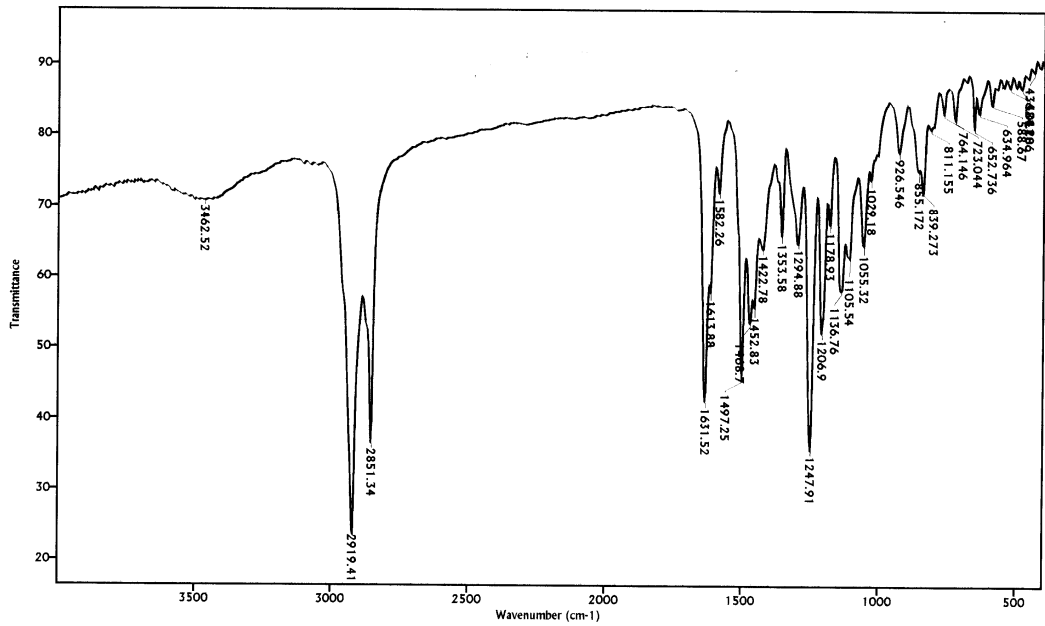
^{13}C - Decoupled NMR: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.32), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **25b** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

6.9. 1,2-(7-(4-Hexadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzaatridekametil)-4,5-dibromo-benzen (15)



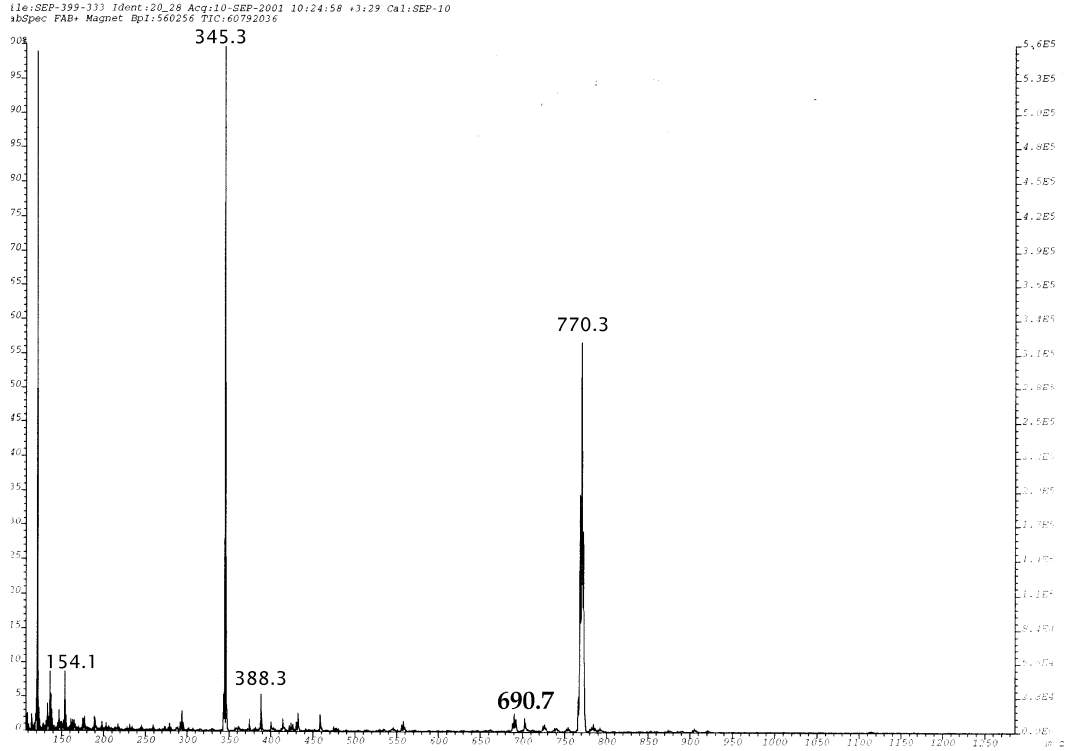
15

15 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.33. 15 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2919, 2851 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1631 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1247 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1206, 1175 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerin bulunması ve N-H gerilmesine ait pik bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.33).



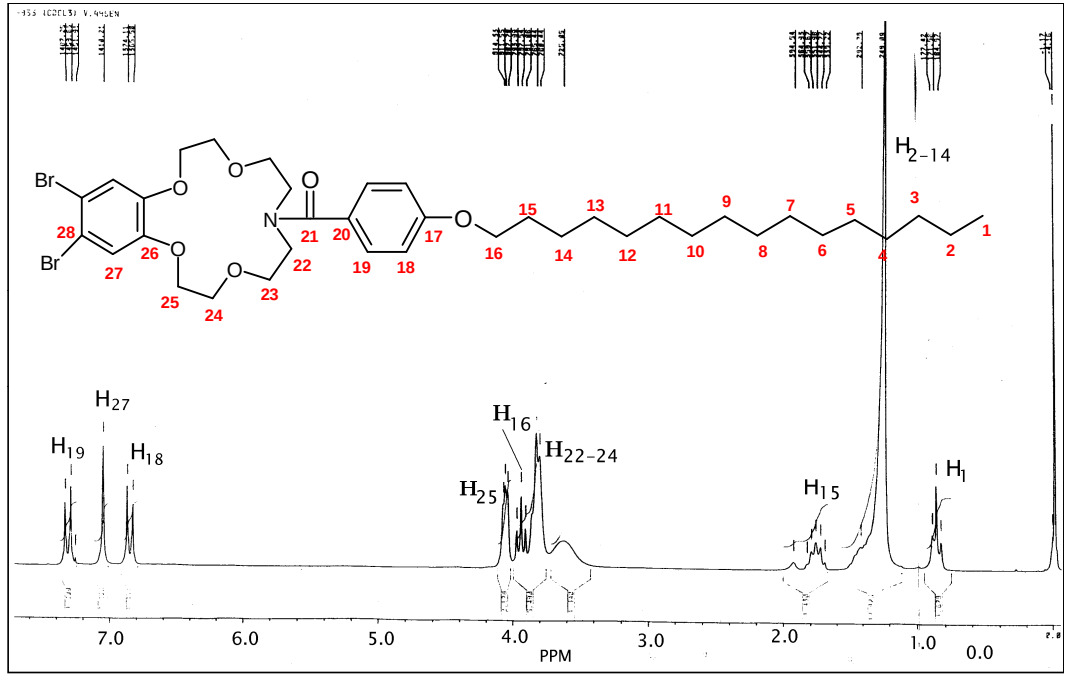
Spektrum 6.34. 15 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 770.2'de $[M+1]^+$ piki, 690.7'de molekülden bir Br atomunun ayrılması ile oluşan pik, 388.3'de molekülden iki Br atomunun ve $-C_{16}H_{33}$ ayrılması ile oluşan pik ve 345.3'de molekülden iki Br grubunun ve $-OC_2H_2OC_{16}H_{33}$ grubunun ayrılması ile oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.34).

Bu bileşik (15) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.9).

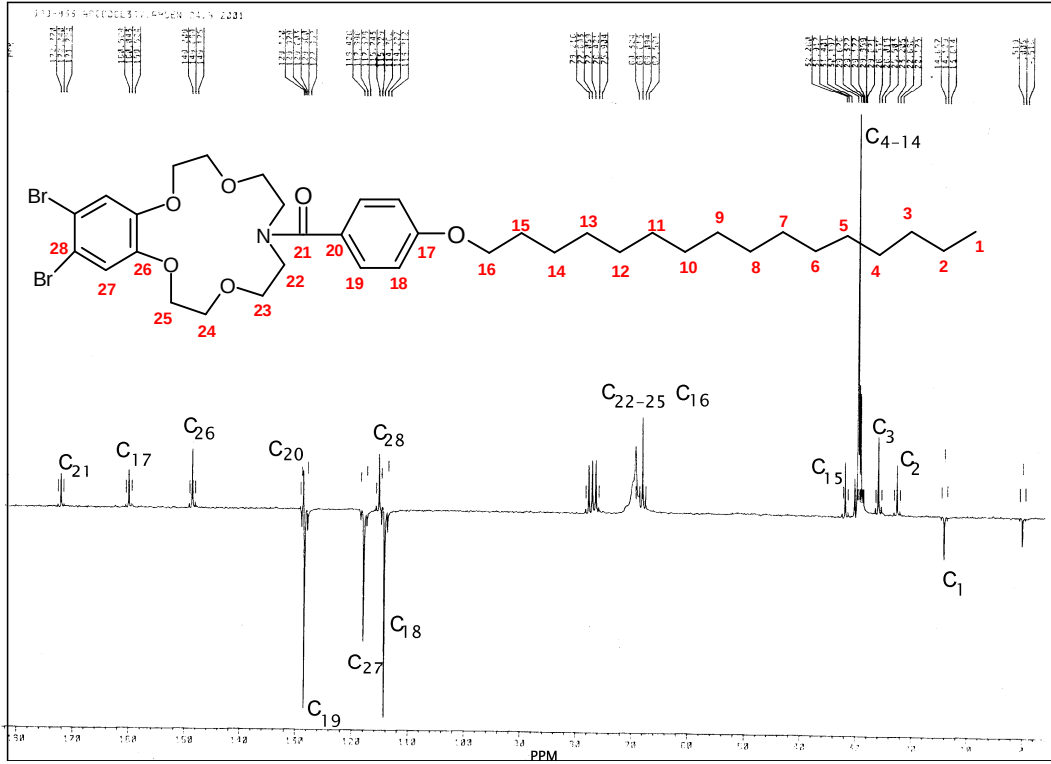
Tablo 6.9. 15 Numaralı Bileşik ($C_{37}H_{55}Br_2NO_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	57.55	7.22	1.85
Hesaplanan	57.74	7.20	1.82



Spektrum 6.35. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H - NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.35), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.86 ppm’de CH_3 protonuna ait üçlü bir pik 1.24 ppmde alkil zincirindeki CH_2 protonlarına ait piklerin ve 6.82, 7.05 ve 7.33 ppmde ArCH protonlarına ait ikili piklerin bulunması dibromomonoaza taç eterin amininin **10** numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir. 2-14 numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymaya sahip oldukları için aynı bölgede pik vermektedir.

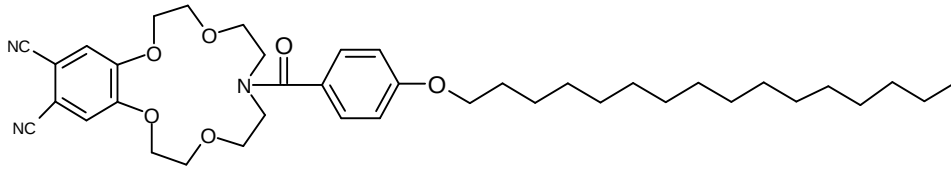


Spektrum 6.36. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

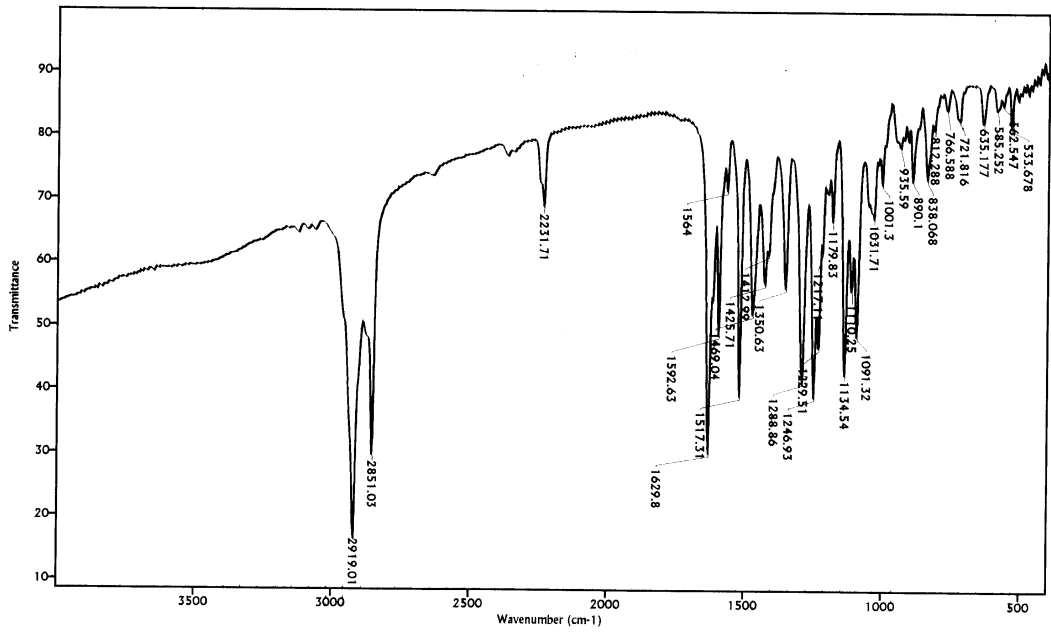
^{13}C -APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMRspektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.36), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.76 ppmde CH_3 karbonuna ve 22.86-30.47 ppmde alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pik ve yine doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 5 adet kuaterner karbona ait pik bulunması dibromomonoaza taç eterin amininin **10** numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir.

6.10. 1,2-(7-(4-Hekzadesiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraokzatridekametil)-4,5-disiyano-benzen (16)

16 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

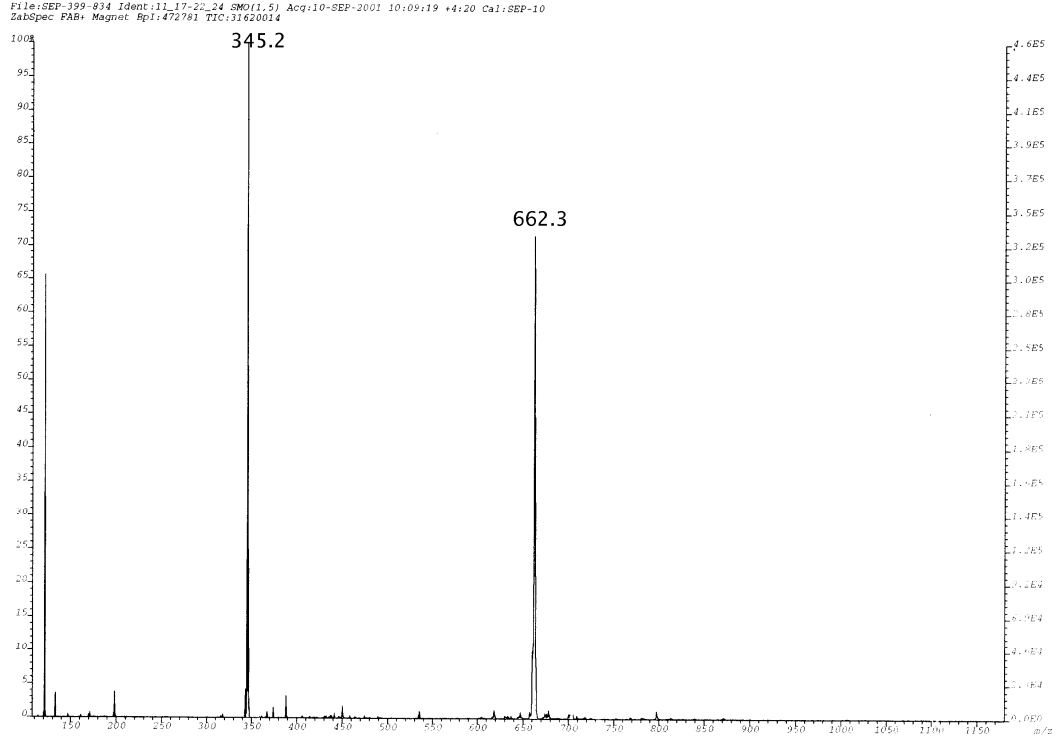


16



Spektrum 6.37. 16 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 3125, 3089, 3061 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2919, 2851 (CH_3 , CH_2 gerilmesi); 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1629 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1246, 1229 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1179, 1134 (C-O-C gerilmesi piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.37).



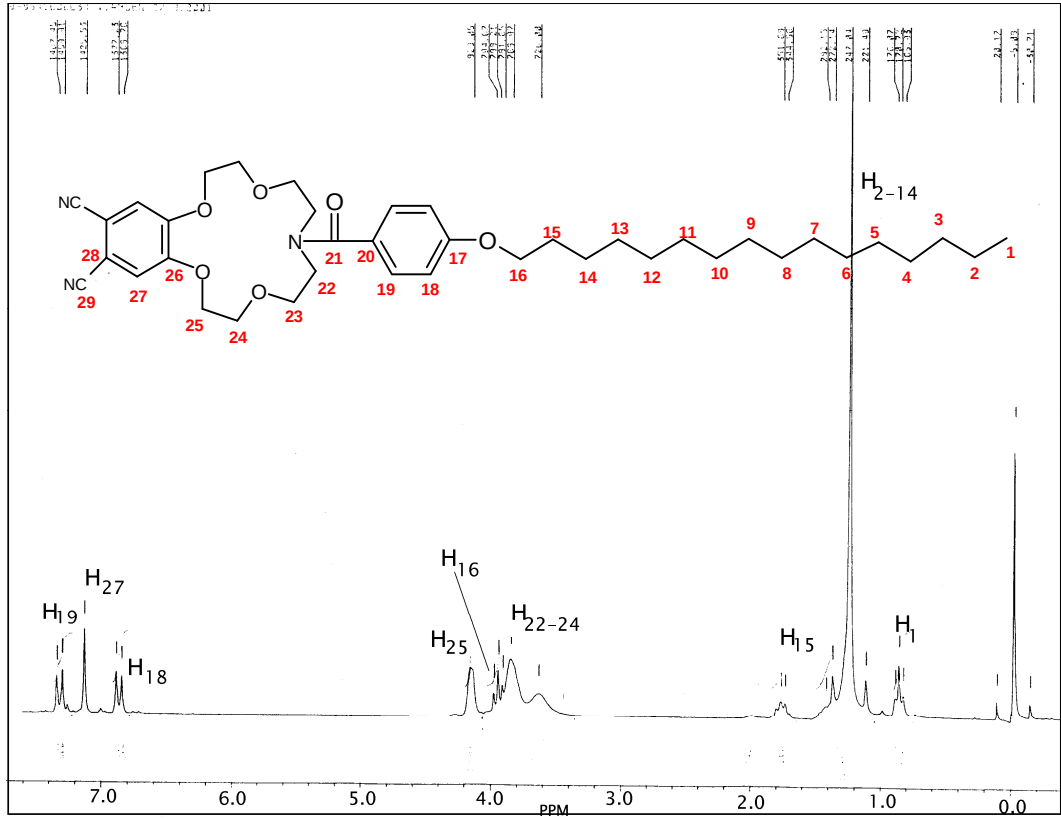
Spektrum 6.38. 16 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 662.3'de $[M+1]^+$ piki ve 345.2'de molekülden iki nitril ve $-OC_2H_2OC_{16}H_{33}$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik gözlenmektedir(Spektrum 6.38).

Bu bileşik (**16**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.10).

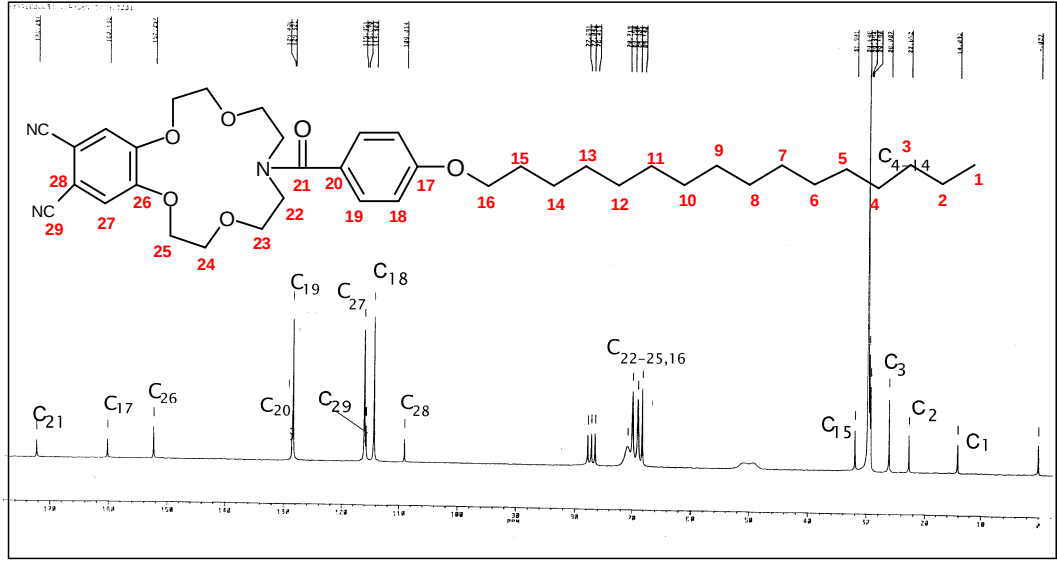
Tablo 6.10. 16 Numaralı Bileşik ($C_{39}H_{55}N_3O_6$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	71.10	8.52	6.45
Hesaplanan	70.77	8.38	6.35



Spektrum 6. 39. 16 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve **16** numaralı maddenin spektrumu (Spektrum 6.39), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bir önceki kademede 7.05 de çıkan 27 numaralı protona ait tekli pikin 7.12 ppmde bulunması ve bu protona ait başka bir pik bulunmaması **15** numaralı bileşiğin iki bromunun da nitrillenmiş olduğunu göstermektedir.

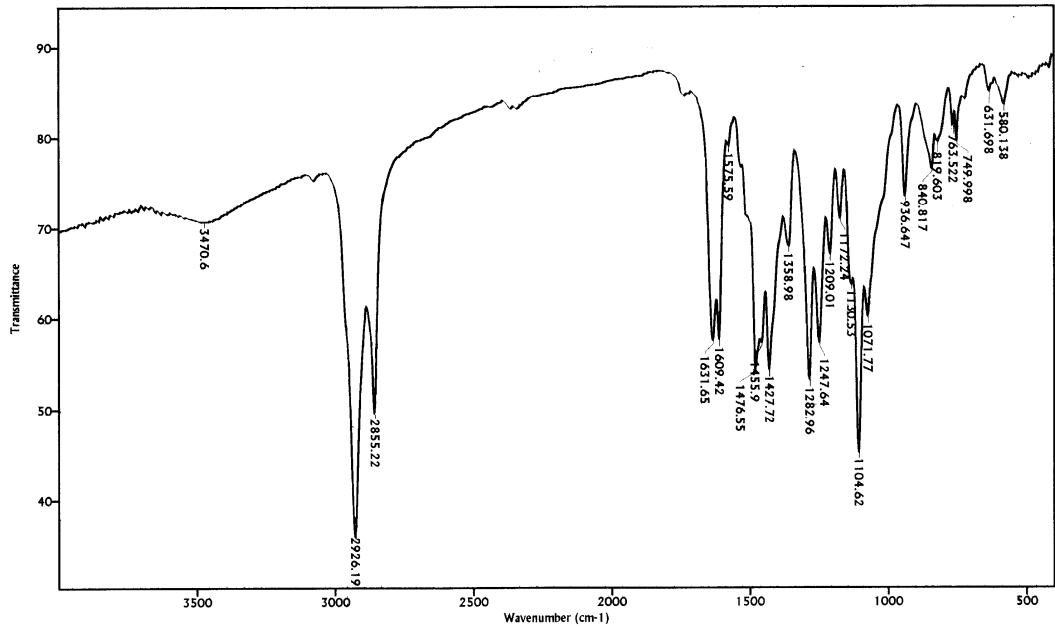
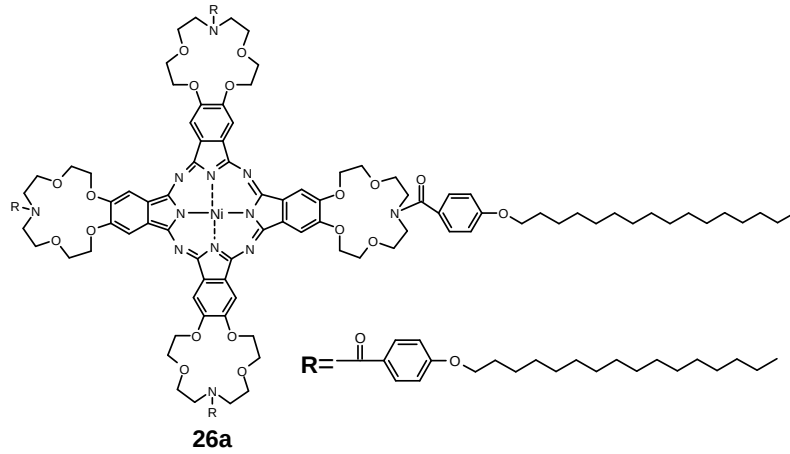


Spektrum 6.40. 16 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C - Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C - APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : 15 numaralı maddenin spektrumundan farklı olarak doymamışlık bölgesinde 29 numaralı nitril karbonuna ait ($\text{C}\equiv\text{N}$) bir pik gözlenmesi 15 numaralı bileşiğin nitrile dönüşmüş olduğunu göstermektedir. 27 numaralı karbonunun tek bir pik vermesi her iki bromun da nitrile dönüştürüldüğünü göstermektedir (Spektrum 6.40).

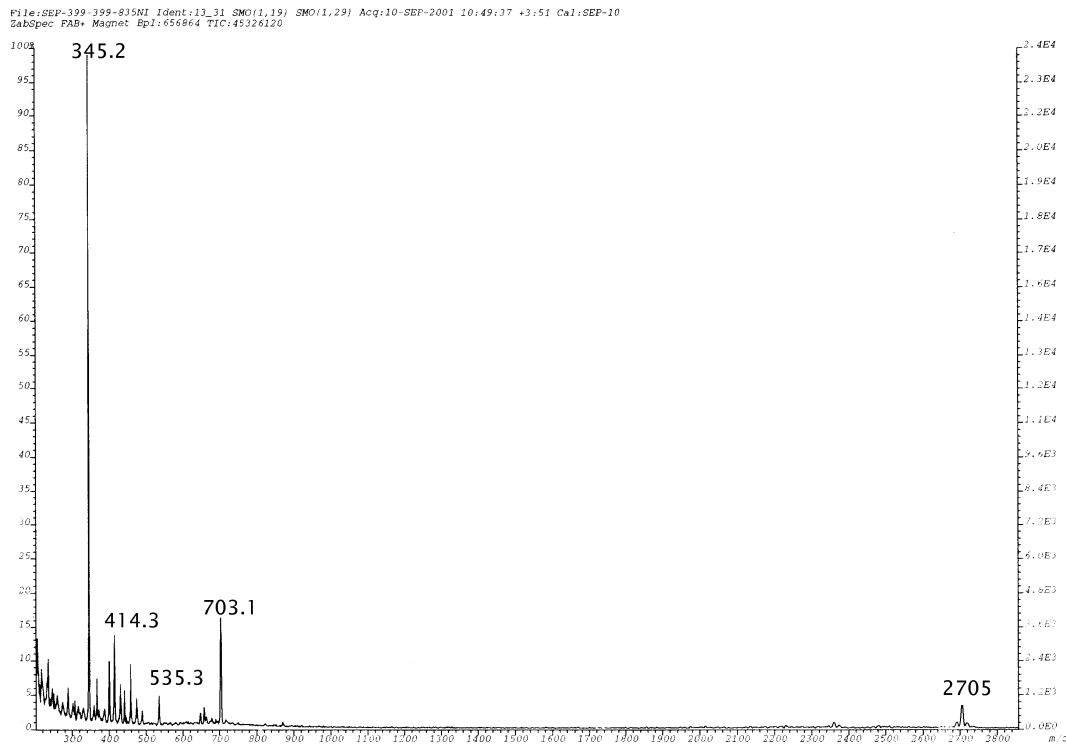
6.11. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-(4-hegzadesiloksibenzoil)azaundekan-1,11-dioksi Ftalosiyanimato] Nikel(II) (26a)

26a numaralı maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.41. 26a Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2926 2855 (CH_2, CH_3 gerilmesi); 1631($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1609($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi); 1247 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1172, 1104 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.41).



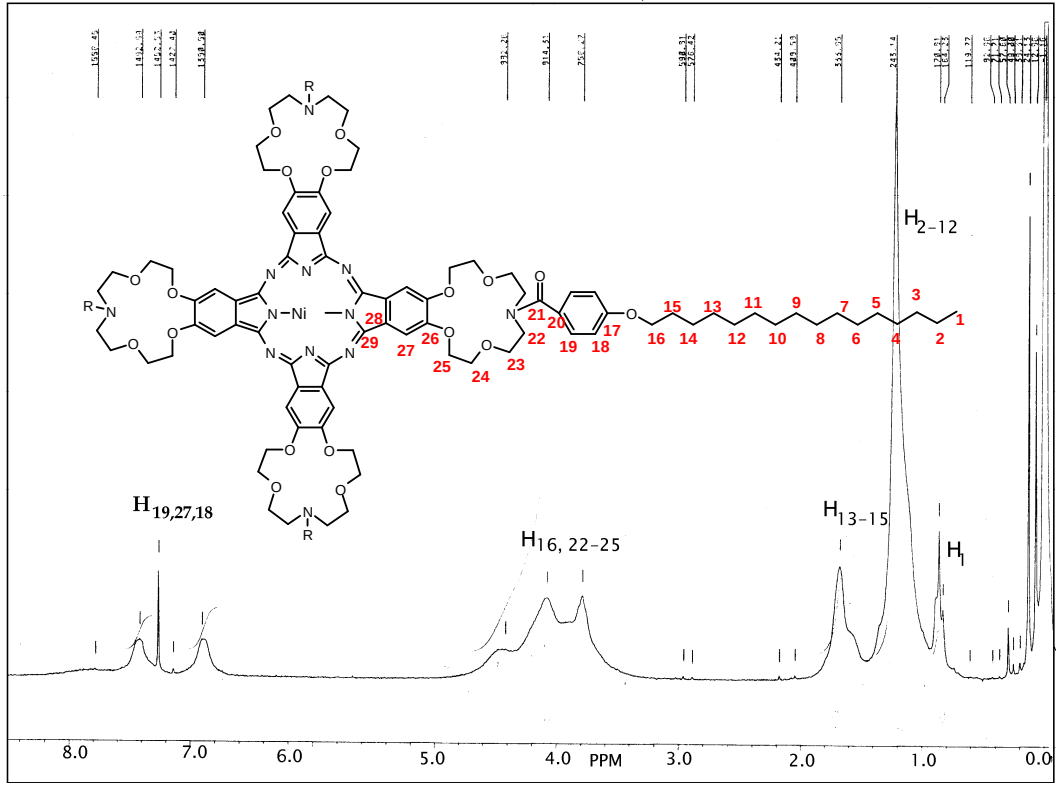
Spektrum 6.42. 26a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2705’de $[M+1]^+$ piki , 703, 535 ve 414’de pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.42).

Bu bileşik (**26a**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.11).

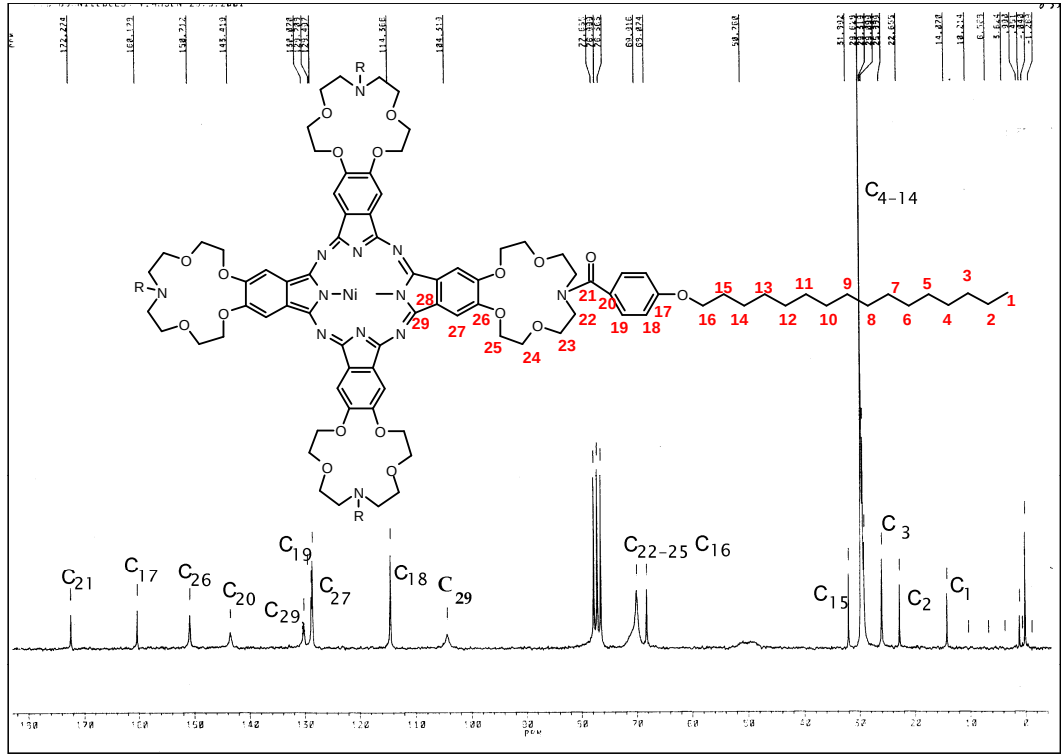
Tablo 6.11. 26a Bileşiği ($C_{156}H_{222}N_{12}Ni O_{24}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	69.33	8.11	6.42
Hesaplanan	69.19	8.26	6.21



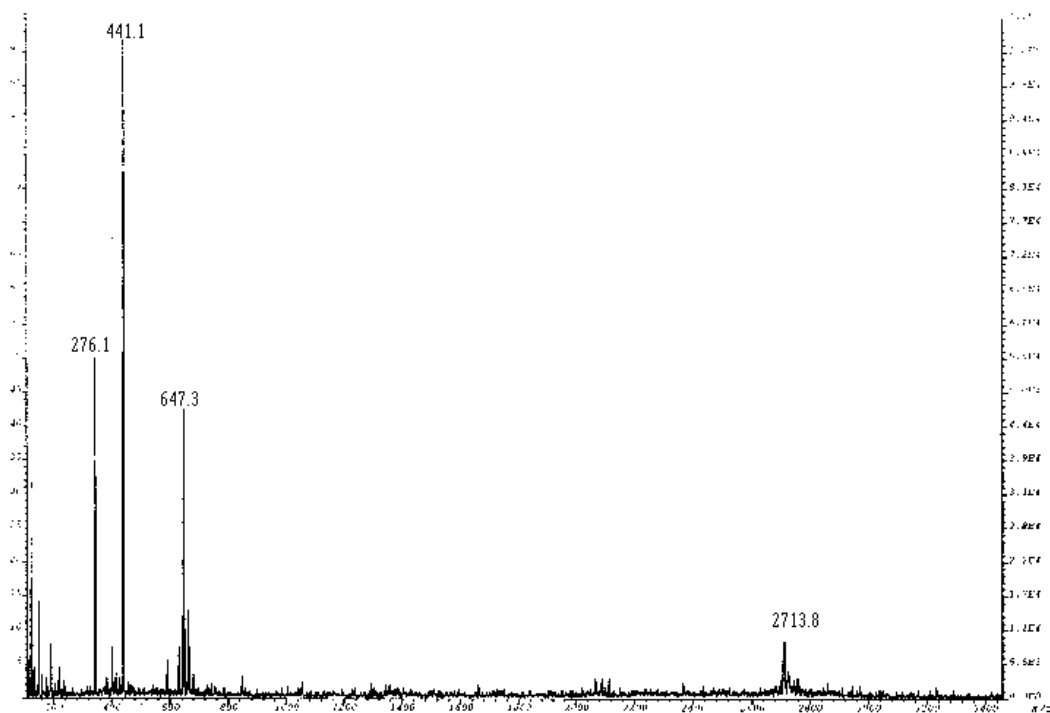
Spektrum 6.43. 26a Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve **26a** numaralı maddenin spektrumu (Spektrum 6.43), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 3.77-4.33 ppmde triplet olarak çıkmıştır. Gene aromatik bölgedeki 18, 27 ve 19 numaralı CH gruplarına ait protonlar 7-7.41 ppmde toplu olarak çıkmıştır. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.



Spektrum 6.44. 26a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak Spektrum 6.44 de görülen pikler spektrumda verildiği şekliyle yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **26a** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir (Spektrum 6.44).



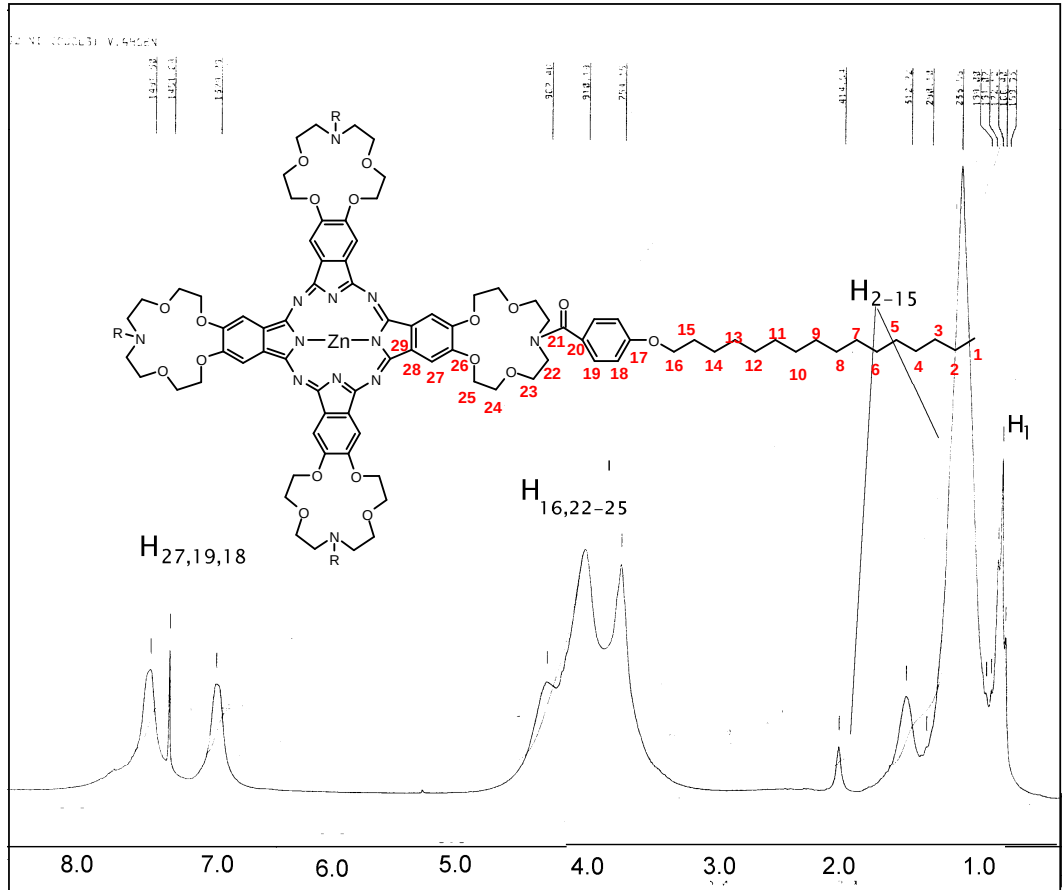
Spektrum 6.45. 26b Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 2713.8'de $[M+1]^+$ piki ve 647.3, 441.3, 276.1 de pikler gözlemektedir (Spektrum 6.45).

Bu bileşik (**26b**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.12).

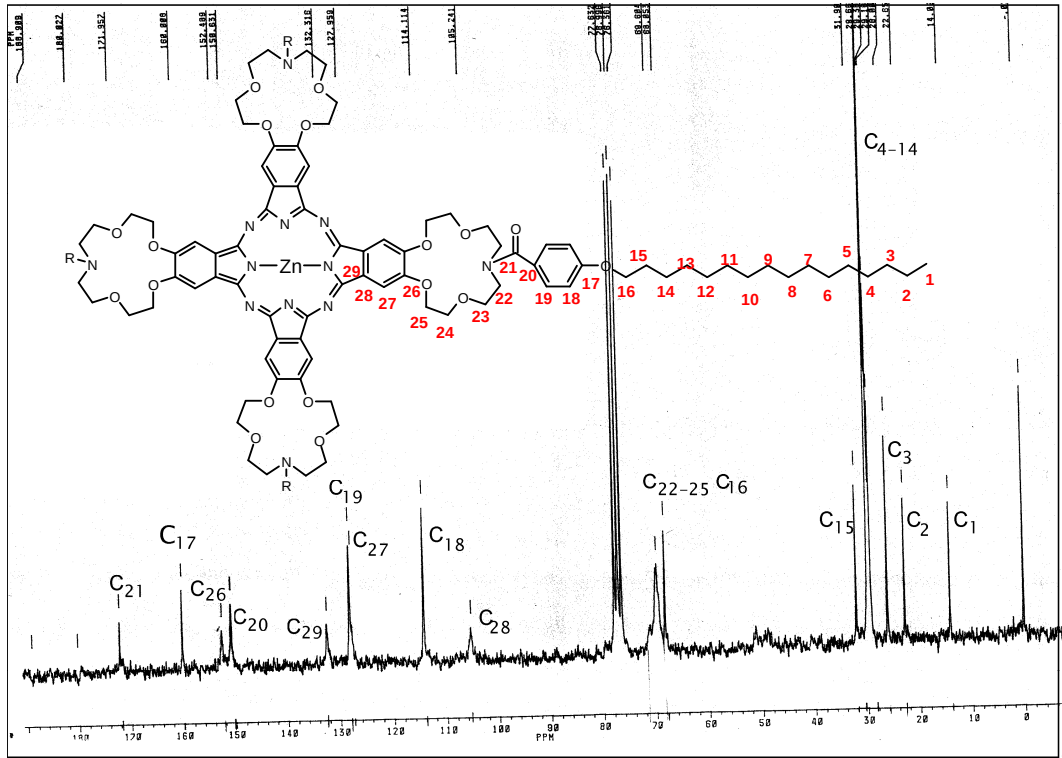
Tablo 6.12. 26b(C₁₅₆H₂₂₂N₁₂O₂₄ Zn) Bileşiği İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	68.93	8.11	6.40
Hesaplanan	69.02	8.24	6.19



Spektrum 6.47. 26b Bileşiğine Ait ^1H - NMR Spektrumu

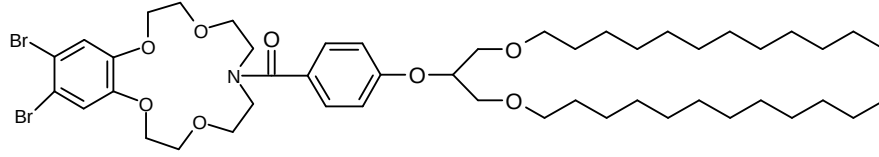
^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.47), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Taç eter halkasındaki ve alkil zincirinin oksijen köprüsündeki CH_2 pikleri toplu halde 3.23-4.11 ppmde triplet olarak çıkmıştır. Gene aromatik bölgedeki 18, 27 ve 19 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.80-8.60 ppm de toplu olarak çıkmıştır. ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.



Spektrum 6.48. 26b Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

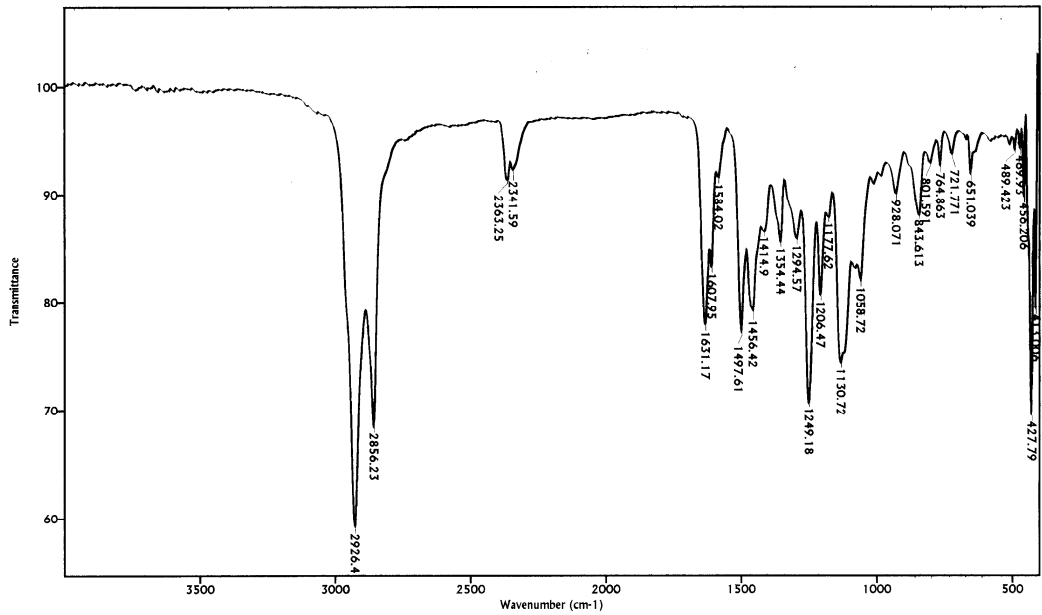
^{13}C - Decoupled NMR: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumunda, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak Spektrum 6.48 de görülen pikler spektrumda verildiği şekliyle yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **26b** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir (Spektrum 6.48).

6.13. 1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraokzatridekametil]4,5-dibromo-benzen (22)



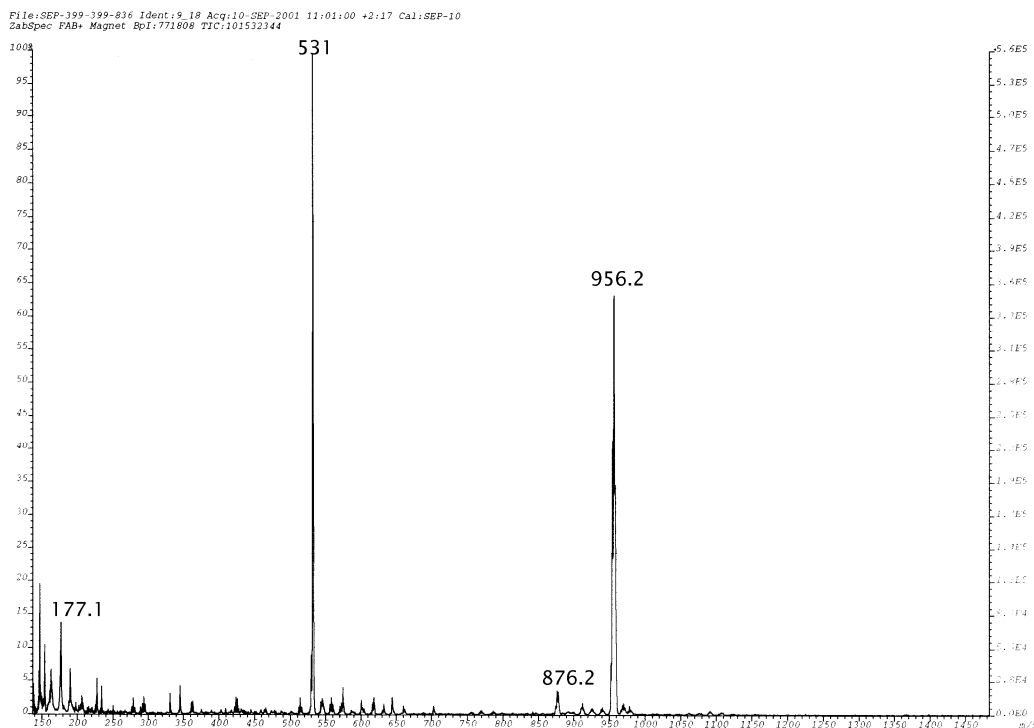
(22)

22 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.49. 22 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2926, 2856 (simetrik CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1631 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1607 ($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi); 1249 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1177, 1130 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerin bulunması ve N-H gerilmesine ait pik bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.49).



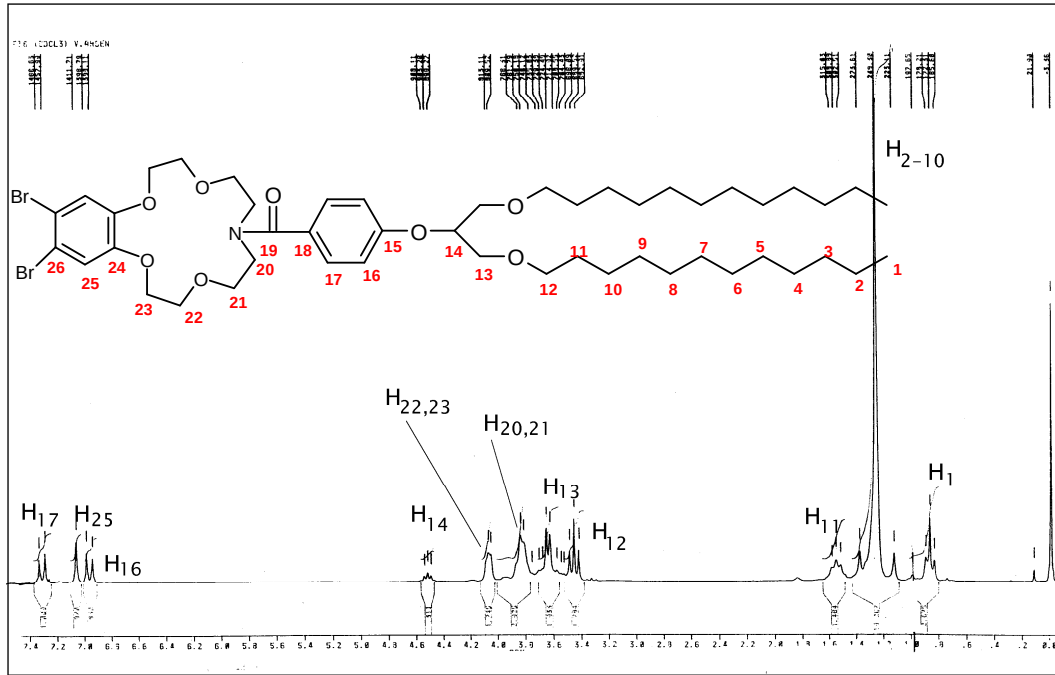
Spektrum 6.50. 22 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 956.2’de $[M+1]^+$ piki ve 876.2’de taç eterin benzenindeki bir bromun kopmasıyla oluşan pik ve 531’de molekülden iki brom ve $2x(-C_9H_{20})$ iyonlarının kopması ile oluşan pik gözlemektedir (Spektrum 6.50).

Bu bileşik (22) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.13).

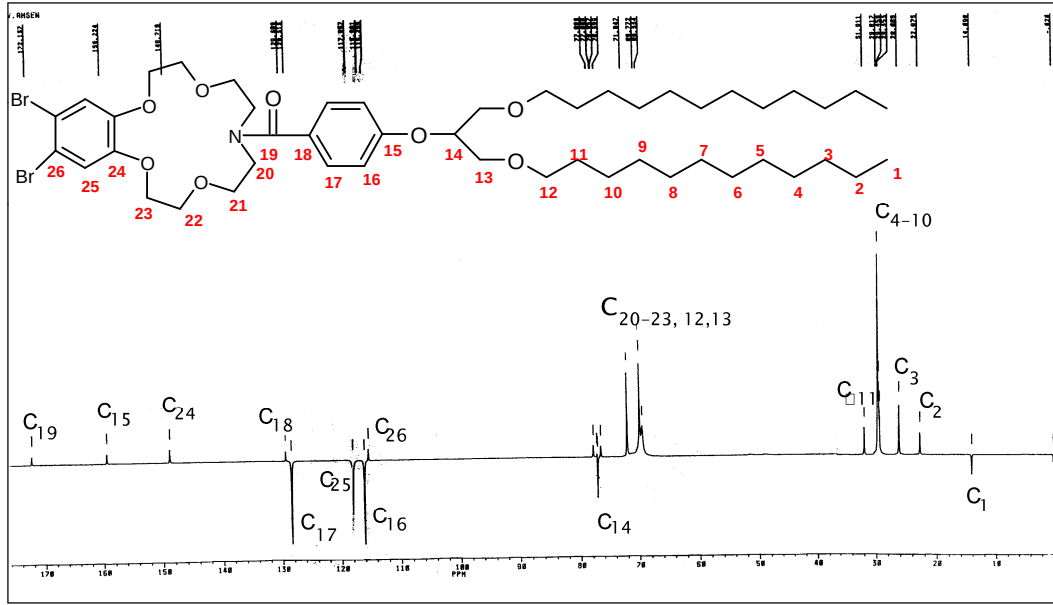
Tablo 6.13. 22 ($C_{48}H_{77}Br_2NO_8$) Numaralı Bileşik İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	60.40	8.31	1.52
Hesaplanan	60.31	8.12	1.47



Spektrum 6.51. 22 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

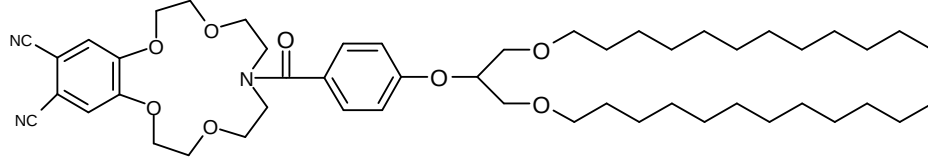
^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.51), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 12 ve 13 numaralı CH_2 'lere ait protonlar sırasıyla 3.54 ve 3.70 ppm de gözlenmesi, 14 numaralı CH 'a ait bir pikin gözlenmesi ve yine 6.90, 7.05 ve 7.29 ppm de ArCH protonlarına ait ikili piklerin gözlemlenmesi dibromomonoaza taç eterin amininin **21** numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir. 2-10 numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymaya sahip oldukları için aynı bölgede pik oluştururlar.



Spektrum 6.52. 22 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

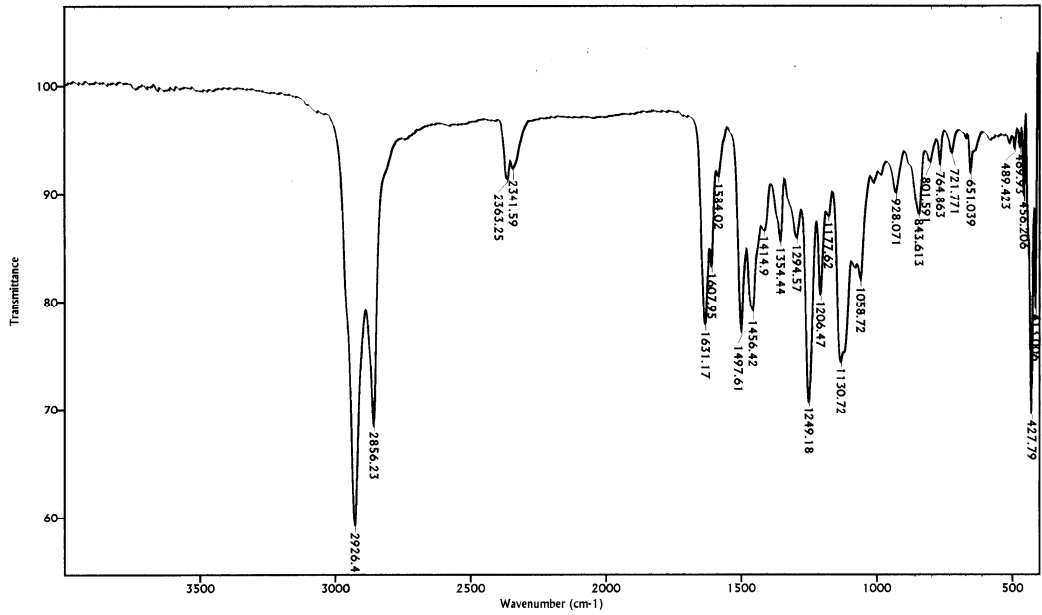
^{13}C -APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.52), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 77.24 ppm de dötero çözücü piki içerisinde 14 numaralı CH grubuna ait bir pik gözlenmiştir ve doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 5 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi dibromomonoaza taç eterin amininin 21 numaralı bileşik ile sübstite olduğunu göstermektedir.

6.14. 1,2-[(4-(19-Nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraokzatridekametil]4,5-disiyano-benzen (23)



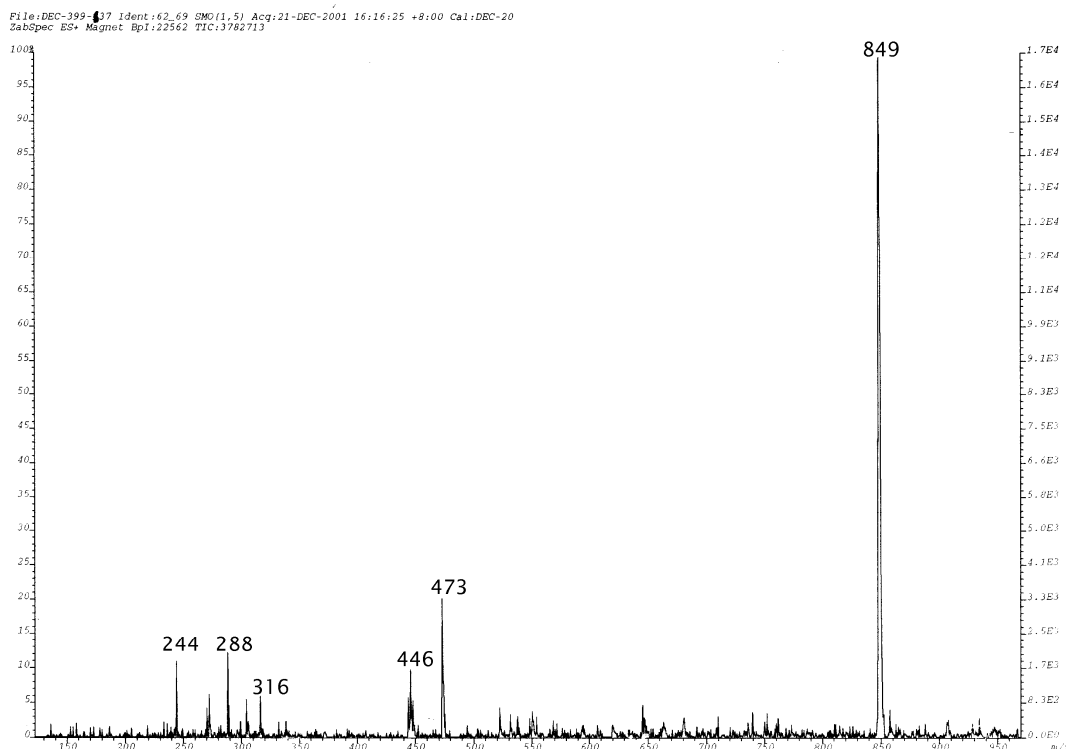
23

23 numaralı maddenin maddenin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.53. 23 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2927, 2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1631 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1592 ($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi); 1249 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1174, 1130 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.53).



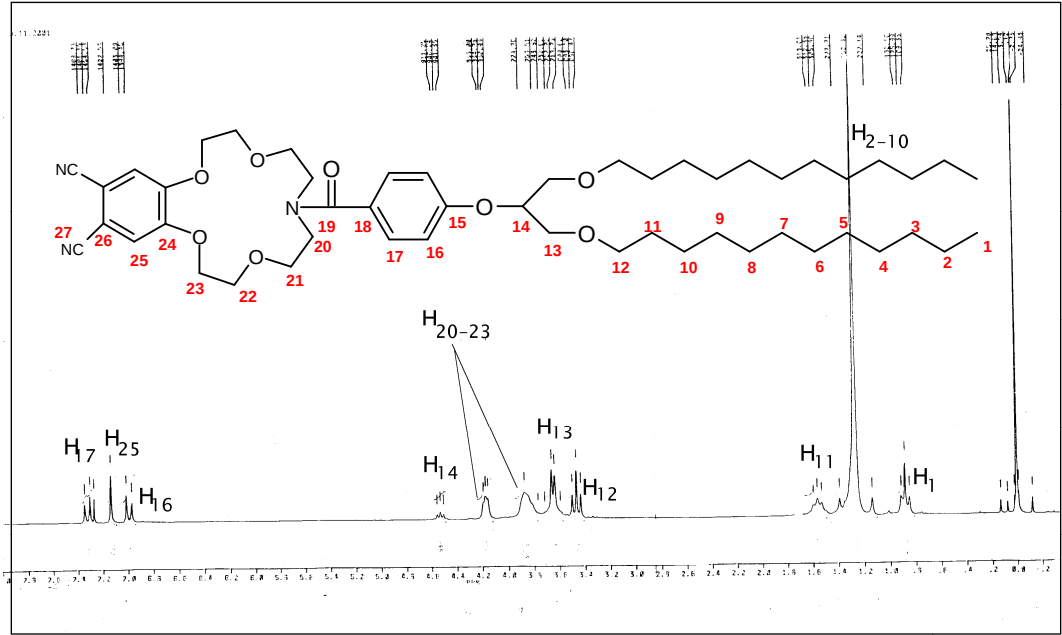
Spektrum 6.54. 23 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 849'de $[M+1]^+$ piki, 473, 446 ve 316'da moleküldeki nitrille birlikte sırasıyla $2x-C_{12}H_{26}$, $2x-CHO(C_{12}H_{26})$ ve azota süstitüe $-COOC_6H_5OCH_2x(CH_2OC_{12}H_{26})$ gruplarının kopmasıyla oluşan pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.54).

Bu bileşik (23) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.14).

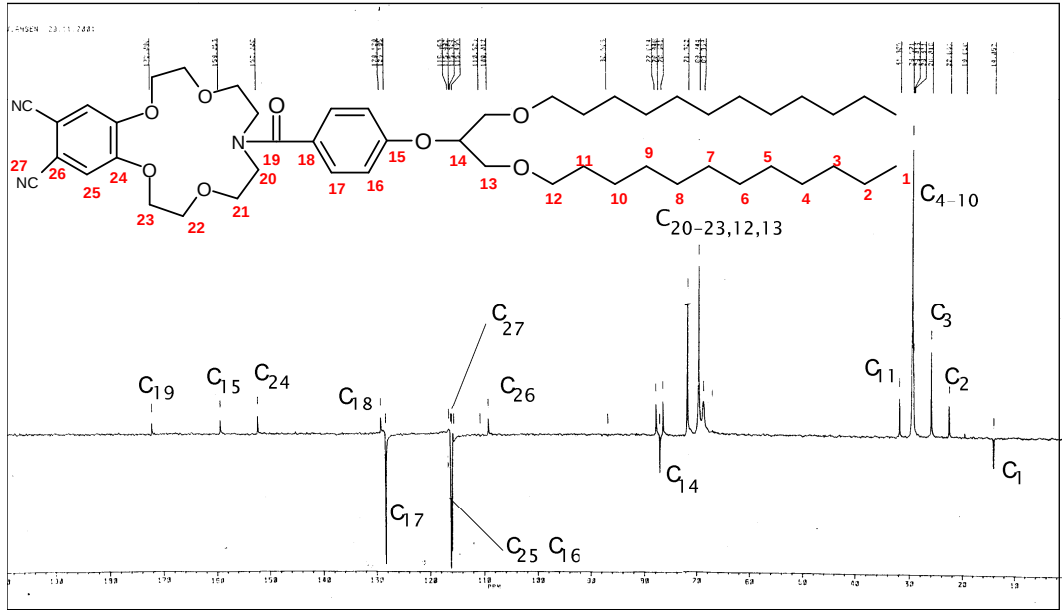
Tablo 6.14. 23 ($C_{50}H_{77}N_3O_8$) Numaralı Bileşik İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	70.50	8.90	5.20
Hesaplanan	70.81	9.15	4.95



Spektrum 6.55. 23 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H- NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu: δ(ppm), CDCl₃ : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve 23 numaralı maddenin spektrumu(Spektrum 6.55), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bir önceki kademede 7.05da çıkan 21 numaralı protona ait tekli pikin 7.13 ppmde bulunması ve bu protona ait başka bir pik bulunmaması 22 numaralı bileşiğin iki bromunun da nitrillenmiş olduğunu göstermektedir.

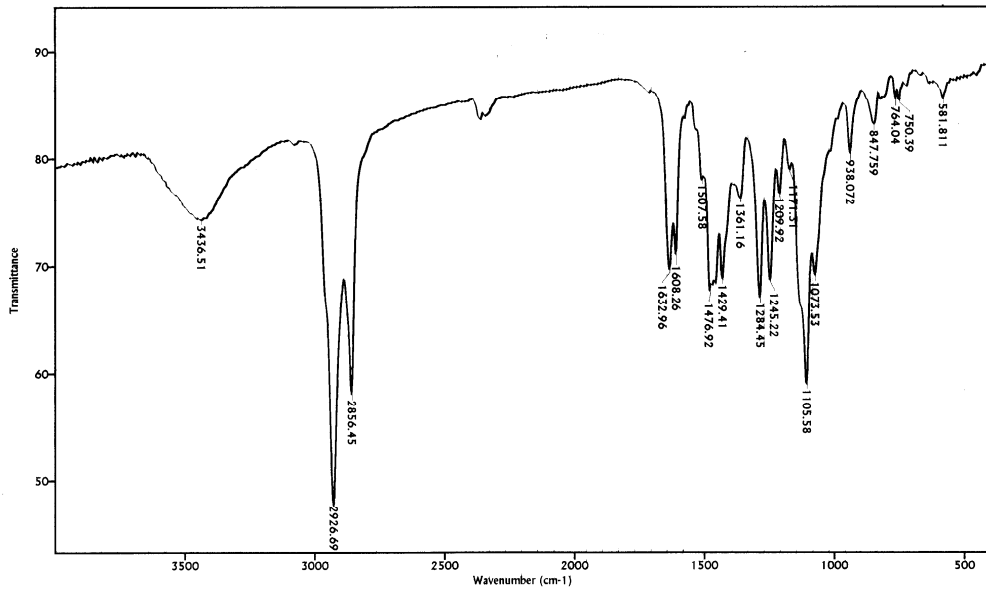
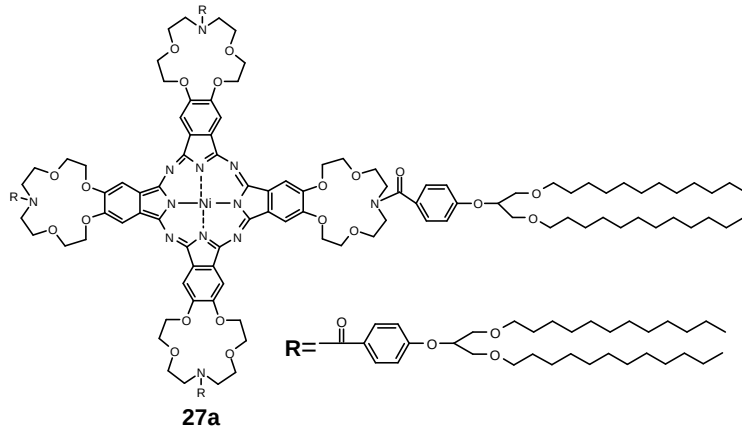


Spektrum 6.56 23 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

^{13}C - APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : 22 numaralı maddenin spektrumundan farklı olarak doymamışlık bölgesinde 23 numaralı nitril karbonuna ait ($\text{C}\equiv\text{N}$) bir pik gözlenmesi 22 numaralı bileşiğin nitrile dönüşmüş olduğunu göstermektedir. 25 numaralı karbonunun tek bir pik vermesi her iki bromun da nitrile dönüştürüldüğünü göstermektedir (Spektrum 6.56).

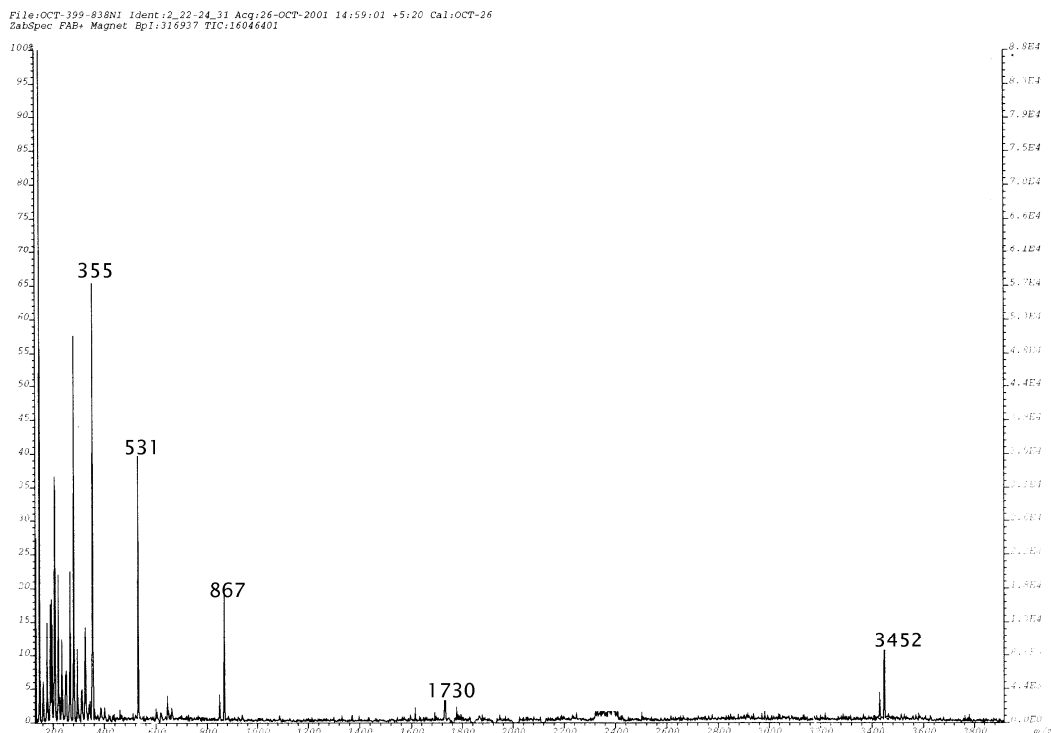
6.15.2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Nikel(II) (27a)

27a numaralı maddenin maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.57. 27a Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2926, 2845 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1632 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1608 ($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi); 1245 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1105, 1171 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.57).



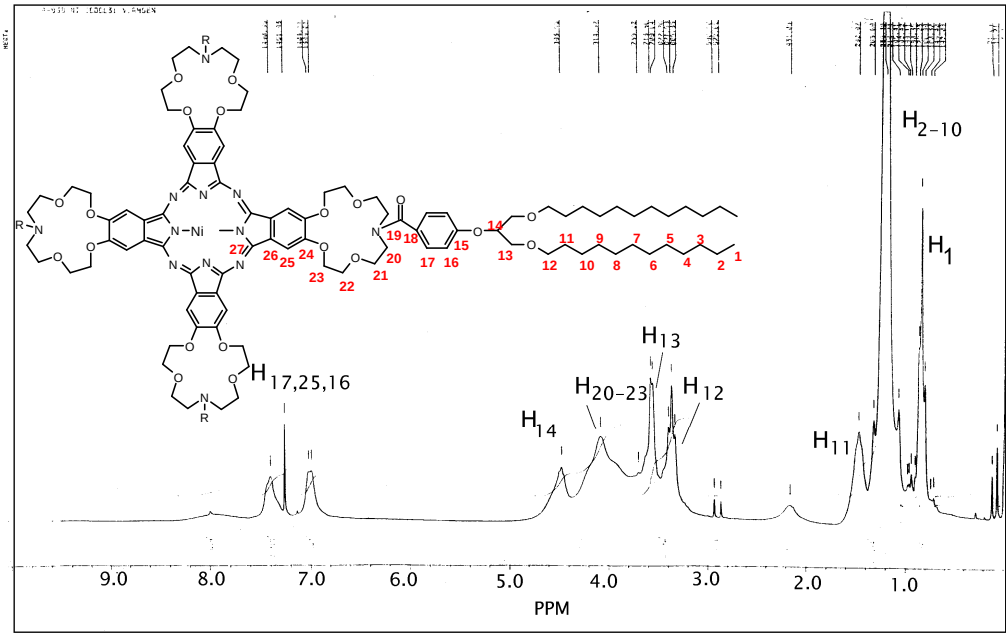
Spektrum 6.57. 27a Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (LSIMS): 3453'de $[M+1]^+$ piki , 1730'da taş eterin azotuna sübstitüe gruptan $-OCH[2x(CH_2OC_{12}H_{26})]$ alkil zincirinin kopmasıyla oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.58).

Bu bileşik (27a) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.15).

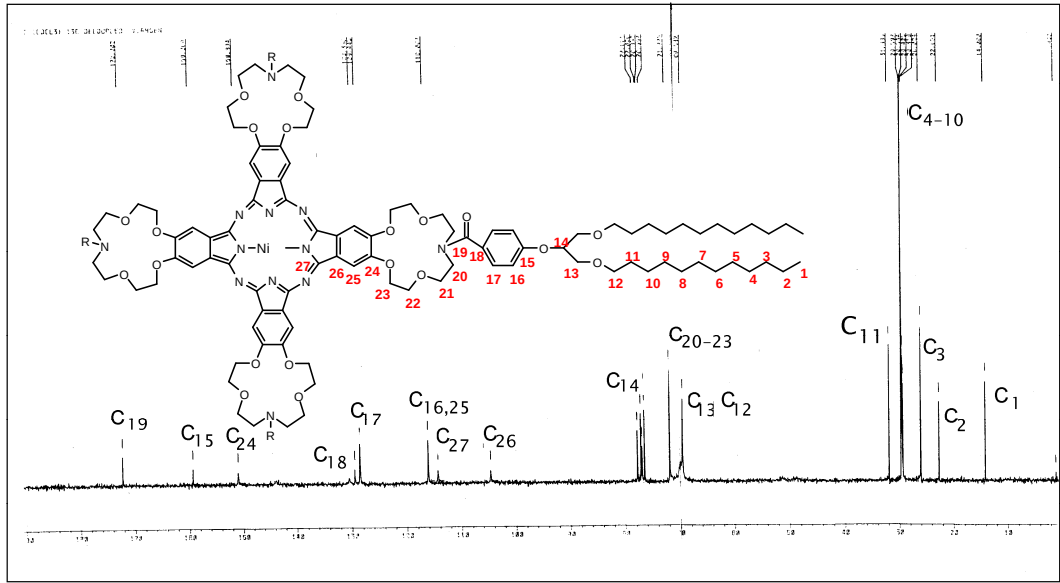
Tablo 6.15. 27a Bileşiği ($C_{200}H_{310}N_{12}Ni O_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	69.33	9.11	4.72
Hesaplanan	69.56	9.05	4.87



Spektrum 6.59. 27a Bileşiğine Ait ^1H - NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve 27a numaralı maddenin spektrumu (Spektrum 6.59), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14 numaralı CH protonu 4.46 ppm de çıkmıştır. Aromatik bölgedeki 16, 25 ve 17 numaralı CH gruplarına ait protonlar 6.99-7.40 ppm de toplu olarak çıkmıştır. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.

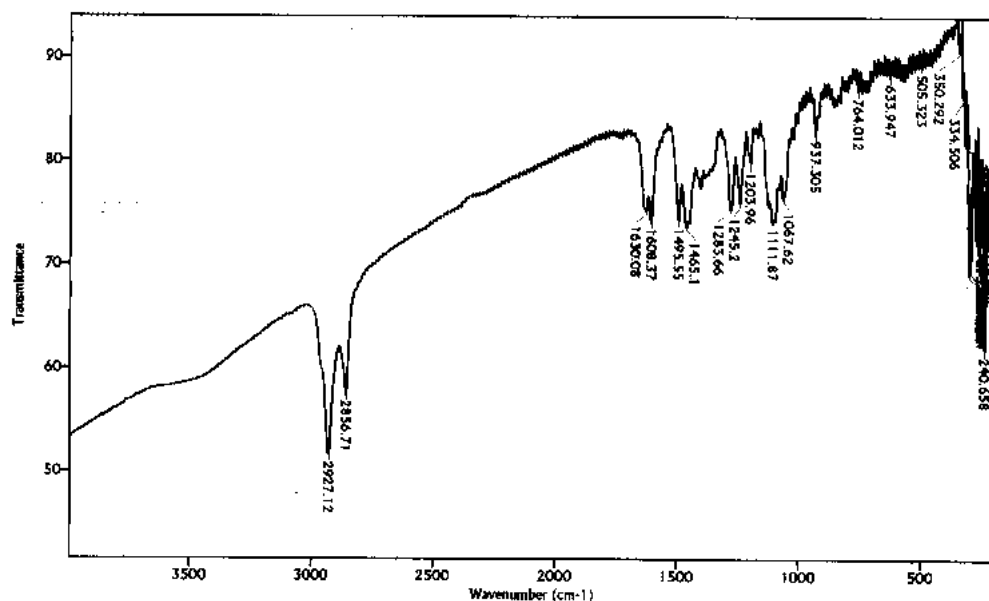
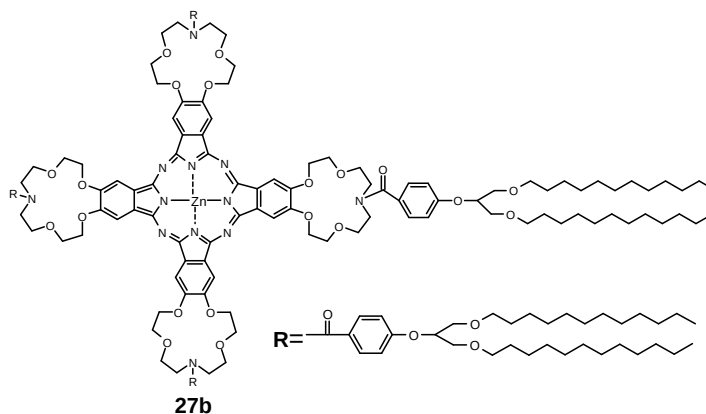


Spektrum 6.60. 27a Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.60), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi 27a bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

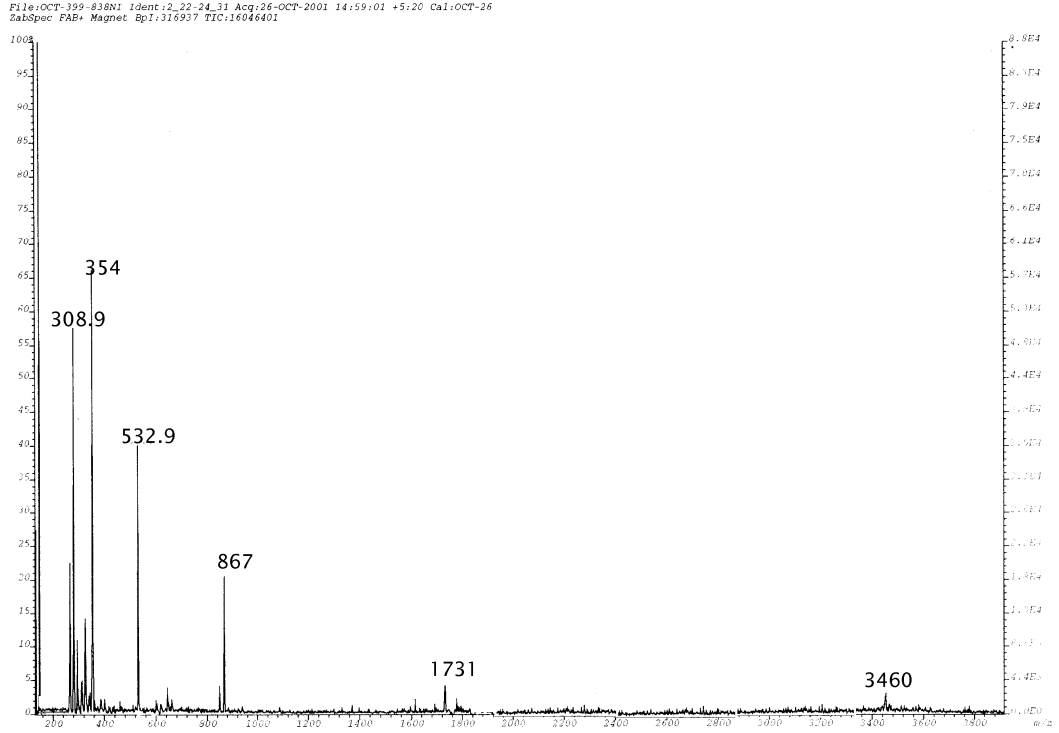
6.16. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[3,9-dioksa-6-((19-nonakozanoksi-dioksa 13,17)oksafenil-1-karbonil) azaundekan-1,11- dioksi Ftalosiyanimato]Çinko(II) (27b)

27b numaralı maddenin maddenin FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.61. 27b Bileşiğine Ait FT- IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : γ (cm^{-1}), KBr tablet: 2927, 2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1630($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1608($\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$ gerilmesi); 1245 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1112 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.61).



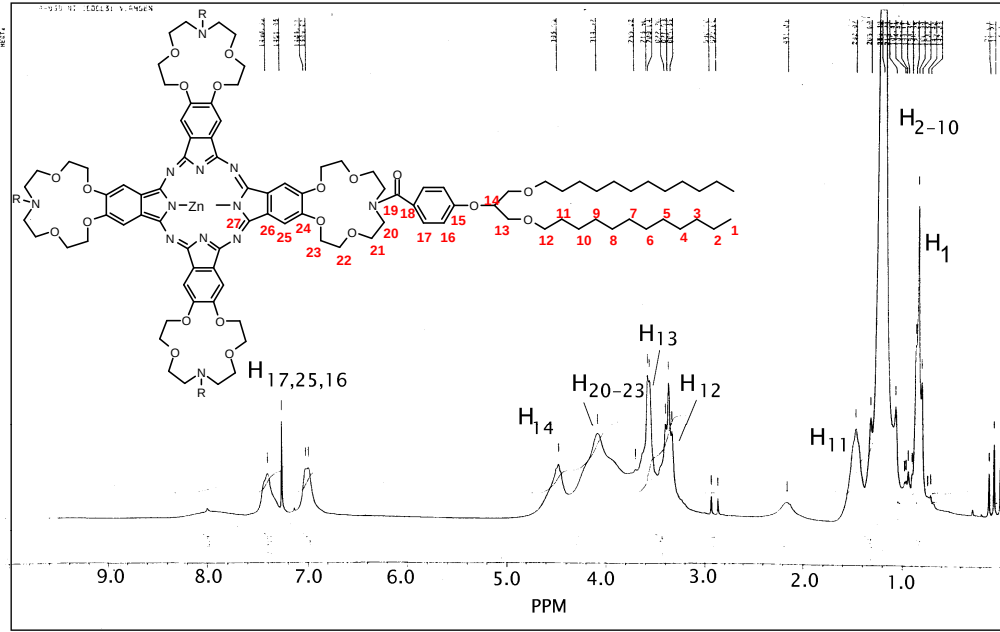
Spektrum 6.62. 27b Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu

KÜTLE (LSIMS): 3460'da $[M+1]^+$ piki , 1731'de taç eterin azotuna süstitüe gruptan $OCH[2x(CH_2OC_{12}H_{26})]$ alkil zincirinin kopmasıyla oluşan pik gözlenmektedir (Spektrum 6.62).

Bu bileşik (**27b**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.16).

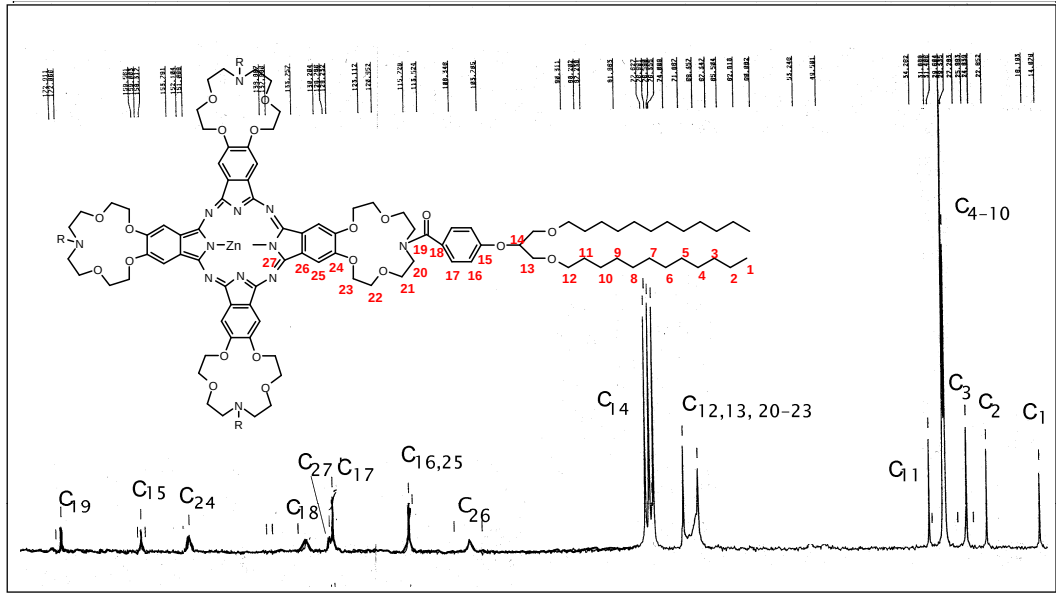
Tablo 6.16. 27b ($C_{200}H_{310}N_{12}O_{32}$ Zn)Numaralı Bileşik İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	69.55	9.20	4.70
Hesaplanan	69.43	9.03	4.86



Spektrum 6.63. 27b Bileşiğine Ait ^1H - NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.63), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14 numaralı CH protonu 4.46 ppm de çıkmıştır. Aromatik bölgedeki 16, 25 ve 17 numaralı CH gruplarına ait protonlar toplu halde 6.99-7.40 ppmde çıkmıştır. ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait piklerin net olarak gözlenememesine moleküller arası agregasyonun neden olduğu düşünülmektedir.

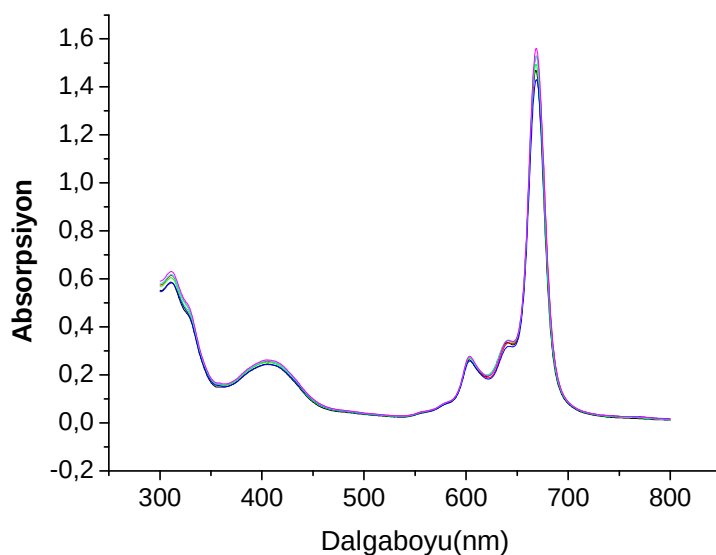


Spektrum 6.64. **27b** Bileşiğine Ait ^{13}C -Decoupled NMR Spektrumu

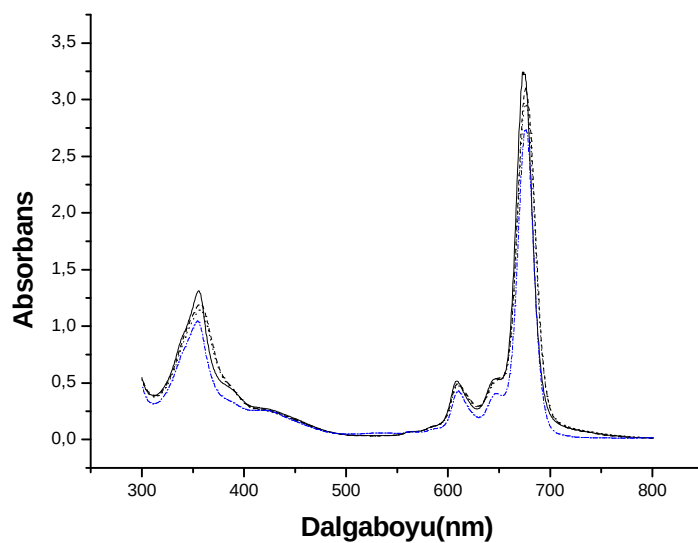
^{13}C - Decoupled NMR: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu(Spektrum 6.64), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [142,152,153,156,157] dikkate alınarak yorumlanmıştır. . Doymamışlık bölgesinde 3 adet CH karbonuna ve 6 adet kuaterner karbona ait piklerin gözlenmesi **27b** bileşiğinin yapısından ileri gelmektedir.

6.17. Ftalosiyeninlerin UV-Vis Ölçümleri

Tablo 6.17’de verilen değerler incelendiğinde, farklı substitüe grup içeren D_{4h} simetrisine sahip Ni(II) ftalosiyeninlerde Q bantları 666-668 nm arasında tek pik olarak, soret bantları da 312 nm arasında gözlenmiştir (Spektrum 6.65) ve Zn(II) ftalosiyeninlerde Q bantları 676-677 nm arasında soret bantları da 355-356 nm arasında gözlenmiştir (Spektrum 6.66). Benzomonoaza eterli ftalosiyeninlerde Q bandı 688- 665 nm’lerde , soret bandı 360-310 nm’lerde gözlenmiştir[151,152]. Bu tür ftalosiyeninlerle, bu araştırmada elde edilen ftalosiyeninlerin (24a, 24b, 25a, 25b, 26a, 26b, 27a, 27b) Q ve B bandı karşılaştırıldığında aynı dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları görülmektedir.



Spektrum 6.65. Nikel Ftalosiyeninlerin $1.3 \times 10^{-5} M$ konsantrasyonda (24a, 25a, 26a, 27a) Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları



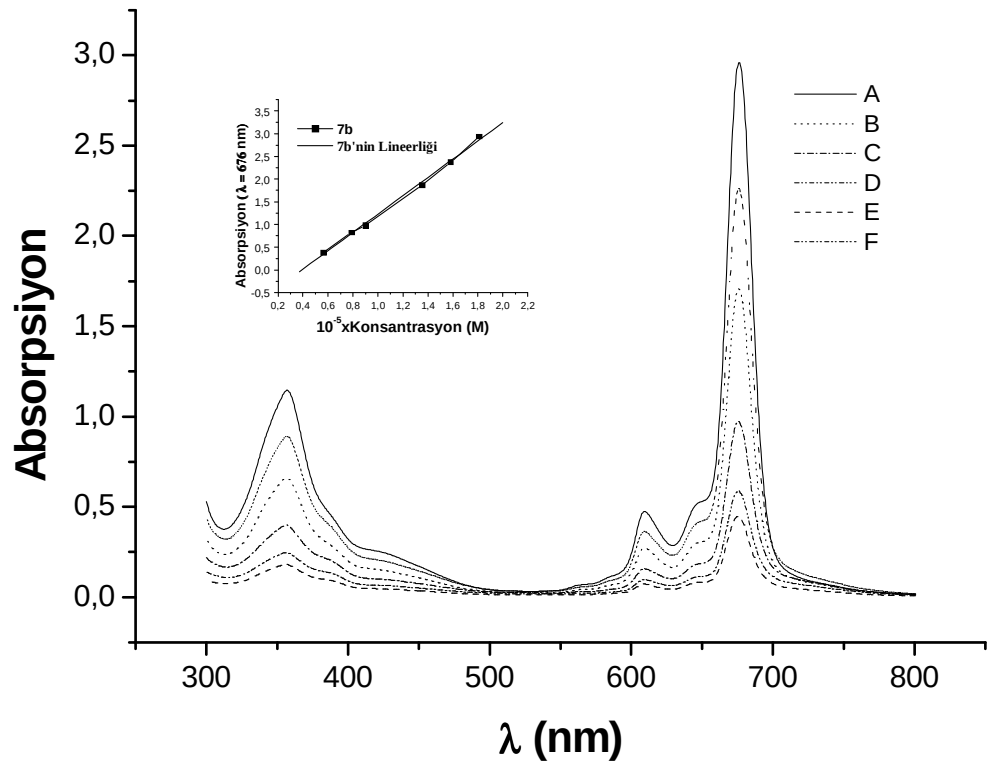
Spektrum 6.66. Çinko Ftalosiyeninlerin 1.6×10^{-5} M konsantrasyonda (24b, 25b, 26b, 27b) Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları

Tablo 6.17. Sentezlenen Ftalosiyeninlerin (24a-27a ve 24a-27b) UV-Vis Ölçümlerindeki Maksimum Absorpsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ [ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) $\times 10^4$]			
24a	667 [18.1]	603 [3.3]	403 [2.7]	312 [7.1]
25a	668 [18.2]	603 [3.3]	403 [3.0]	312 [7.2]
26a	668 [19.3]	603 [3.6]	403 [2.8]	312 [7.8]
27a	668 [20.4]	603 [3.4]	403 [2.7]	312 [8.3]
24b	676 [25.0]	610 [3.8]	-	355 [10.1]
25b	676 [26.8]	609 [4.4]	-	356 [10.7]
26b	676 [26.5]	610 [4.3]	-	355 [10.5]
27b	677 [27.1]	609 [4.4]	-	356 [11.0]

6.18. Ni ve Zn Ftalosiyanınların Agregasyonlarının İncelenmesi

Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyonun azalmasıyla gözlenir [6] . Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanın moleküllerinin kloroformda değişik konsantrasyonlarda (10^{-5} - 10^{-6} M) absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi (Spektrum 6.67). **24a-27a** ve **24b-27b** bileşiklerinin UV-Vis spektrumları kloroformda 10^{-5} - 10^{-6} M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar ve konuyla ilgili literatürler[158-163] göz önüne alındığında bu ftalosiyanın moleküllerinde kloroformda 10^{-5} - 10^{-6} M konsantrasyon aralığında agregasyon meydana gelmediği söylenebilir.



Spektrum 6.67. 25 **b** bileşiğinin çeşitli konsantrasyonlarda kloroformda ölçülen UV-Vis spektrumları : $1.81 \times 10^{-5} \text{ M}$ (A), $1.58 \times 10^{-6} \text{ M}$ (B), $9.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ (C), $7.90 \times 10^{-6} \text{ M}$ (D), 8.00×10^{-6} , $5.60 \times 10^{-6} \text{ M}$ (F)

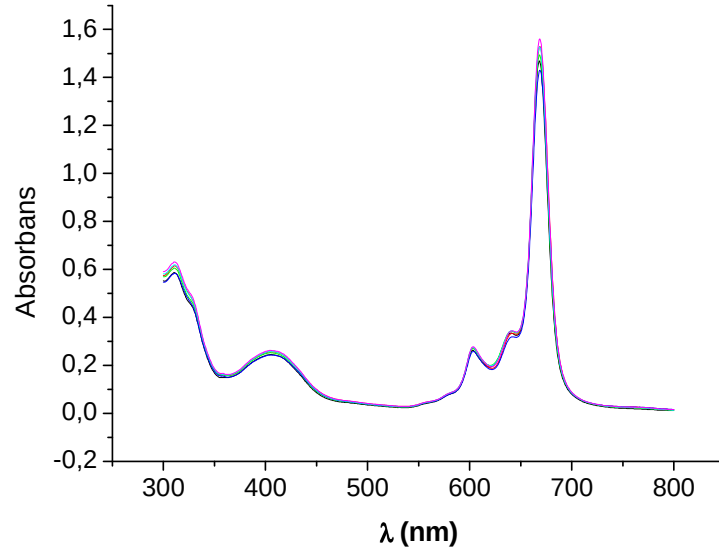
6.29. Ni ve Zn Ftalosiyeninlerin Alkali Metal

Etkileşimlerinin İncelenmesi

Alkali metal tuzları (Li^+ , Na^+ ve K^+) ve NH_4SCN ile ftalosiyeninlerden **25b** molekülüyle kloroformdaki etkileşimleri UV-Vis spektrofotometre ölçümleriyle incelendi. Bu işlemler için, metanolde 6.05×10^{-4} M konsantrasyonunda taze hazırlanmış alkali metal çözeltileri kullanıldı. Ftalosiyenin çözeltisi (**25 b**) ise kloroformda hazırlanmış olup 8.06×10^{-6} M konsantrasyondadır.

Taç eterlerin, alkali ve toprak alkali metallerini bağlama özelliği nedeniyle bu iyonların taç eterli ftalosiyenin çözeltisine ilaveleri ile molekül içi veya moleküller arası bir bağ yapabileceğini anlamak mümkündür. Bu amaçla sentezlemiş olduğumuz ftalosiyeninlerden **25b** (8.06×10^{-6} M) bileşiği kloroformda çözülmüş ve 6.05×10^{-4} M olarak metanolde çözülmüş olan alkali metal (LiSCN , NaSCN , KSCN) ve NH_4SCN tuzları bu ftalosiyenin çözeltisine her defasında 1 mol ftalosiyenin molekülüne 1/8 mol metal iyonu denk gelecek şekilde ilave edildi. Her alkali metal ilavesinden sonra ftalosiyenin molekülünün UV-Vis spektrumu alınmıştır. İlaveler sonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Spektrum 6.68). Bu sonuçlar alkali metal etkileşiminin olmadığını ve alkali metallerin ftalosiyenin molekülünde agregasyona yol açmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak sentezlenen ftalosiyeninlerin alkali metallerle etkileşmemesi fotosensitizer olarak kullanılabilirliği bakımından ümit vericidir. Fizyolojik ortamda Na^+ ve K^+ iyonlarının bulunması nedeniyle bu sonuç önemlidir ve bu nedenle bu moleküller fotodinamik terapi amaçlı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.



Spektrum 6.68. **6b**'nin kloroformdaki $8.06 \times 10^{-6} \text{ M}$ çözeltisine metanoldeki $6.05 \times 10^{-4} \text{ M}$ KSCN ilavesine ait UV-Vis spektrumları

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Moser F.H., Thomas, A.L. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
2. De Diesbach H. ve von der Weid E. *Helvetica Chimica Acta*, 1927; 10: 886.
3. Linstead R.P. *Journal of the American Chemical Society* 1934 : 1016.
4. Linstead R.P. ve Lowe A.R. *Journal of the American Chemical Society*, 1934 : 1031.
5. Robertson I.M. *Journal of the American Chemical Society*, 1935 : 615.
6. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 Phthalocyanines, 1992:213.
7. Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines:Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
8. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines:Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
9. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines:Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
10. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines:Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
11. Hanack M. ve Lang M. *Advanced Materials*, 1994: 6; 819.
12. Hanack M. ve Lang M. *Chemtracts* 1995: 8; 131.
13. Hanack M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O. ve Schulce H.-J. *Handbook of Conducting Polymers*, 1989,Skotheim.
14. Schulz H., Lehmann H., Rein M. ve Hanack M. *Structure Bonding*, 1991: 74; 41.
15. Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F.*Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, Vol.9., Pergamon: Oxford, 1996: 283.
16. Nalwa H.S. ve Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.
17. Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. *J.Chem.Phys.*, 1990: 92; 2019
18. Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. *New Journal of Chem.*, 1989; 13; 13.
19. Van der pol J.F., Neeleman E., Zwwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. *Liquid Crystals*, 1989: 6; 577.
20. Simon J. ve Sirlin C. *Pure Applied Chemistry*, 1989: 61; 1625.
21. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. *Liquid*

- Crystals* 1993: 15; 709.
22. Simon J. ve Andre J. -J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985: 73.
 23. Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991:59.
 24. Kuder J.E. *Journal of Imaging Science*, 1998: 32; 51.
 25. Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N. ve Krastev K.K. *Photochemistry and Photobiology B*, 1993:21; 155.
 26. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. *Pure Appllied Chemistry*, 1986: 58; 1467.
 27. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. *Journal of Physic Chemistry*, 1991: 95; 1745.
 28. Wöhrle D. ve Meissner D. *Advanced. Materials*, 1991: 3; 129.
 29. Takano S., Enokida T. ve Kambata A. *Chemical Letters.*, 1984: 2037.
 30. Law K.-Y. *Chemical Reviews*, 1993: 93; 449.
 31. Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H. *Sensors and Actuators B*, 1996: 30; 29.
 32. Collins R.A. ve Mohamed K.A.. *J. Phys. D*, 1998: 21; 154.
 33. Braun A. ve Tcherniac J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907: 40; 2709.
 34. Linstead R.P. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 1993: 465.
 35. Linstead R.P. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1016.
 36. Byrne G.T., Linstead R.P. ve Lowe A.R. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1017.
 37. Anderson J.S., Bradbrook E.F., Cook A.H. ve Linstead R.P *Journal of the American Chemical Society*, 1938: 1151.
 38. Linstead R.P. *Ber. Disch. Chem. Ges. A*, 1939: 72; 93.
 39. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B.,Guilllaud G. ve Maitrot M. *Journal of the American Chemical Society*, 1987: 109; 5119.
 40. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J. *Inorganic Chemistry*, 2001: 40;18, 4793.
 41. Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon *Journal of the Chemistry Physic Letters*, 1985: 115; 463.
 42. Meller A. ve Ossko A. *Monatshefte für Chemie*, 1972: 103; 150.
 43. Kietaihl H. *Monatsh. Chem.*, 1974: 105; 405.

44. Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T. *Synthesis*, 1996: 1139
45. Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A. *Journal of the American Chemical Society*, 1975:97; 4519.
46. Marks T.J. ve Stojakovic D.R. *Journal of the American Chemical Society*, 1978: 100;1695.
47. Lever A.B.P. *Adv. Inorganic Radiochemistry*, 1965: 7.
48. Moser F.H., Thomas A.L. *The Phthalocyanines, Volume 1: Properties*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1983.
49. Leznoff C.C. ve Hall T.W. *Tetrahedron Letters*, 1982: 23; 3023.
50. Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A. *Inorganic Chemistry*, 1993: 32; 3546.
51. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A. *Synthesis*, 1993: 194.
52. McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J. *Journal of the American Chemical Society*, *Perkin Transaction 1*, 1990: 1169.
53. de Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R. *Inorganic Chemistry*, 1985: 24; 3162.
54. Cariati F., Galizzioli D., Morazzoni F. ve Busetto C. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions I*, 1975: 556.
55. Ghosez P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G. ve Dodelet J.P. *Chemistry of Materials*, 1993: 5; 1581.
56. Wynne K.J. *Inorganic Chemistry*, 1984: 23; 4658.
57. Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. ve Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1965: 118, 7197.
58. Joyner R.D. ve Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1962: 1; 236.
59. Krueger C. ve Kenney, M.E. *Journal of Organic Chemistry*, 1963:28; 3379.
60. Hayashida S. and Hayashi N. *Chemistry of Materials*, 1991: 3; 92.
61. Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E. *Journal of the American Chemical Society*, 1984:106; 7404.
62. Ford W.E., Rodgers M.A.J., Rihter B.D., Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1992: 31; 3371.
63. Mikhaleenko S.A., Barknova S.V., Lebedev O.L., Luk'yanets EA. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1971: 41; 2735.
64. Hannack M., Metz J., Pawlowski G. *Chemische Berichte*, 1982: 115; 2836.

65. Koshev E.I., Solev'eva L. I., Mikhalevko S.A., Luk'yanets E.A.
Mendeleeva(Mendeleev ChemistryJournal), 1976: 21; 465.
66. Metz J., Schneider O., Hannack M. *Inorganic Chemistry*, 1984:23; 1065.
67. Hannack M., Meng D.Y., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L.R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993: 58.
68. Marcuccio S.M., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C. ve Tomer K.B.
Canadian Journal of Chemistry, 1985:63; 3057.
69. Yang Y.C., Ward J.R. ve Seiders R.P. *Inorganic Chemistry*, 1985; 24; 1765.
70. Pawlowski G. ve Hannack M. *Synthesis*, 1980: 287.
71. Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications*, 1986: 127; 932.
72. Wöhrle D., Meyer G. ve Wahl B. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985: 181; 2127.
73. Wöhrle D. ve Preussner E. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985: 186; 2189.
74. Dulog L. ve Gittinger A. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry*, 1993: 194; 394.
75. McKeown N.B. ve Cook M.J. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1990: 1169.
76. Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1991: 3053.
77. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1988: 2453.
78. Koshev E.I., Puchnova V.A. ve Luk'yanets E. A. *Zhurnal Organisch Khimii*, 1971:7; 369.
79. Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T. *Inorganica Chimica Acta*, 1993: 210; 131.
80. Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S. ve Osa T. *Journal of the American Chemical Society*, 1990: 112; 9640.
81. Piechocki C., Simon J., Andre J., Guillon D., Petit P., Skoulios A. ve Weber .
Chemical Physics Letter, 1985: 122; 124.
82. Humberstone P.G.J., McKeown N.B. ve Treacher K.E. *Journal of Materials Chemistry*, 1996:6; 315.
83. Clarkson G.J., Cook A., McKeown N.B., Treacher K.E. ve Ali-Adib Z.
Macromolecules, 1996: 29; 1854.

84. Cook M.J., Cooke G. ve Jafarifini A. *Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications*, 1996: 1715.
85. Young J.G. ve Onyebuagu W. *Journal of Organic Chemistry*, 1990:55; 2155.
86. Idelson E.M., U.S. Pat., 4,961,654, 1967; Chem. Abstr. 71(1969)171797m.
87. Baumann F., Bienert .B, Rösch G., Vollmann H. ve Wolf W. *Angew Chem*, 1956:68;133.
88. Sander S. *Die Chemie*, 1942: 55; 255.
89. Gaspard S., Maillard P.H. *Tetrahedron*, 1987: 43; 1083.
90. Dörscher B., Pries R. ve Gunsser W. *Org. Magn. Reson*, 1984: 22; 658.
91. Hurley T.J., Robinson M.A. ve Trotz S.I. *Inorg. Chem.*, 1967: 6; 389.
92. Yang C.H. ve Chang C. *Journal of the American Chemical Society, Trans*, 1982: 2539.
93. Leznoff C.C., Greenberg S., Khouw B. ve Lever A.B.P. *Can.J.Chem.*, 1987: 65; 1705.
94. Rodriguez-Morgade S. ve Hanack M. *Chem.Eur.J.*, 1997:3; 1042.
95. Leznoff C.C., Hu M., Mc Arthur C.R., Qin Y., ve van Lier JE. *Can.J.Chem.*, 1994: 72; 1990.
96. Tomoda A., Saito S., Ogawa S. ve Shiharishi S. *Chem.Lett.*, 1980: 1277.
97. Tomoda A., Saito S., Shiharishi S. *Chem.Lett.*, 1983: 313.
98. Leznoff C.C., Hu M. ve Nolan K.J.M. *Journal of the American Chemical Society*, 1996: 1245.
99. Hannack M., Renz G., Strahle J. ve Sichmid S. *Journal of Organic Chemistry* 1991: 56; 3501.
100. Oliver S.W .ve Smith T.D. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Trans 2*, 1987: 1579.
101. Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B..J ve Murray M.S. *Z.Naturforsch., Teil B*, 1984: 39; 1478.
102. Kennedy B..J, Murray K.S., Zwack P.R., Homborg H. ve Kalz W. *Inorganic Chemistry*, 1986: 25; 2539.
103. Keppeler U. ve Hanack M. *Chem Ber*, 1986: 119; 3363.
104. Eberhardt W. ve Hanack M. *Synthesis*, 1997: 95.
105. Hanack M. ve Lang M. *Advanced Materials*, 1994: 6; 819.

106. Sommerauer M., Rager C. ve Hannack M. *Journal of the American Chemical Society* 1996: 118; 10085.
107. Templeton D.H., Fischer M.S., Zalkin A. ve Calvin M. *Journal of the American Chemical Society*, 1971 : 93; 2622.
108. Kobayashi T. *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1971 : 44; 2095.
109. Cariati F., Morazzoni F. ve Zocchi M. *Inorganica Chimica Acta*, 1975 : 14; 31.
110. Mooney J.R., Choy C.K., Knox K. ve Kenney M. *Journal of the American Chemical Society*, 1975 : 97;3033.
111. Horn D. ve Honigmann B. *Cong. FATICEOP 12*, 1974, pp.181, Verlag Chemie, Weinheim.
112. Lee L.K, Sabelli N.H. ve Le Breton P.R. *Journal of Physic Chemistry*, 1982: 86.
113. Taube R. *Pure Applied Chemistry*, 1974: 38(3);427.
114. Lever A.B.P., Licoccia S., Magnell K., Minor C. ve Ramaswamy B.S. *Adv.Chem.Ser.*, 1982: 201; 237.
115. Pedersen C.J. *Journal of the American Chemical Society*, 1970 : 92; 386.
116. Gokel G. *Crown Ethers&Cryptands*, England, Black Press Ltd., 1991 : 4-6.
117. Hiraoka M. *Crown Compouds, Their Characteristics and Applications, Studies in Organic Chemistry*, 1982, Vol. 12, Amsterdam, New York.
118. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A8, Crown Ethers, 1992 :93.
119. Weber E. ve Vögtle F. *Top.Curr.Chem.*, 1981 : 98; 1.
120. Poonia N.S. ve Bajaj A.V. *Chemical Reviews*, 1979 : 79;389.
121. Ziegler K. *Methoden der Organische Chemie (Houben-Weyl Müller)*, 4. Baskı, Bd IV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955 : 729.
122. Gouterman M. *Journal of Organic Chemistry Physics*, 1959: 30; 1139.
123. Gouterman M. *J.Mol. Spec.*, 1961: 6; 138.
124. Hush N.S. ve Woolsey IS. *Molecular Physics*, 1971: 21; 465.
125. Darwent J.R. Douglas P., Harriman A., Porter G. ve Richoux MC. *Cordination Chemistry Reviews*, 1982: 44; 83.
126. Darwent J.R. *Chemical Communications*,1980; 805.
127. Reddi E .ve Jori G. *Rev. Chemical Intermediates*,1988;10;241.
128. Henderson B.W. ve Dougherty T.J. *Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours*, Doiron D.R. and Gomer C.J. (eds), Liss A.L.(Inc.), New York, 1984.
129. Kasha M., Rawls H.R. ve El-Bayoumi M.A. *Pure Appl. Chem.*, 1965: 11; 371.

130. Sielcken O.E., van de Kuil L. A., Schoonman J. ve Nolte J.M.. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990:112;8.
131. Koray A.R ., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986 : 932.
132. Vacus J., Synthese et Etude de Phtalocyanines Luminescentes Pour Le Marquage Biologique, These de Doctorat de L'universite Pierre et Marie Curie, Paris, 1994: 83 - 85.
133. Phillips David, *Progress in Reaction Kinetics*, 1997:22; 3,175.
134. Chan W-S., Svensen R., Phillips D. ve Hart I.R.Br. *J. Cancer*, 1986: 53; 225.
135. Singer C.R.J., Linch D.C., Bown S.G., Huehns E.R. ve Goldstone A.H. *Br. J. Heamatology*, 1988: 68; 417.
136. Tralau C.H., MacRobert A.J., Coleridge-Smith P.D., Barr H. ve Krasner N. *Photochemistry and Photobiology.*, 1991: 53; 745
137. Brasseur N., Ali H., Wagner R., Langlois R., Rousseau J. ve Van Lier J.E. *Photochemistry and Photobiology*, 1987: 45; 582.
138. Berg K., Bommer J..C ve Moan J. *Photochemistry and Photobiology*, 1989:49; 587.
139. Paquette B., Ali R., Langlois R. ve Van Lier J.E. *Photochemistry and Photobiology*, 1988: 47; 215.
140. Ahsen V., Yılmaz E., Gürek A., Gül A. ve Bekaroğlu Ö. *Helv.Chim.Acta.*, Vol, 1988 :71;1616 .
141. Ahsen V., Gürek A., Musluoğlu E. ve Bekaroğlu Ö. *Chem.Ber.*, 1989 : 122;1073.
142. Musluoğlu E., Ahsen V., Gül A. ve Bekaroğlu Ö.*Chem.Ber.*, 1991 : 124;2531.
143. Bekaroğlu Ö. and Gürek A.G. *Journal of the American Chemical Society,, Dalton Trans.*, 1994:1419.
144. Bekaroğlu Ö. and Musluoğlu E. *Journal of Chemical Research(s)*, 1994:420.
145. Ahsen V., Yılmaz E., Ertaş M. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society,, Dalton Trans.*, 1988:401.
146. Koçak M., Cihan A., Okur A.İ. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society,, Chem.Comm.*, 1991 : 577.
147. Gürek A., Ahsen V., Gül A. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society,, Dalton Trans.*, 1991 : 3367.
148. Gümüş G., Öztürk Z.Z., Ahsen V., Gül A. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society,, Dalton Trans.*, 1992 : 2485.

149. Koçak M., Okur A.İ. ve Bekaroğlu Ö. *Journal of the American Chemical Society, Dalton Trans.*, 1994 : 323.
150. Didier Pernin, These De Doctorat De L'Université Pierre Et Marie Curie (Paris 6), 30 Mayıs 1998.
151. Bekaroğlu Ö. ve Kandaz M. *Journal of Porphyrins and s Phthalocyanines*, 1999: 3; 339.
152. Cabezon B., Quesada E., Esperanza S., Torres T. *European Journal Organic Chemistry*, 2000; 2767-2775.
153. Mertesdorf C. ve Ringsdorf H. *Liquid Crystals*, 1989: 5; 6, 1757.
154. Landini D., Montanari F. ve Rolla F. *Synthesis*, 1978: 223.
155. Piechocki C. Ve Simon J. *Nouveau Journal De Chimie*, 1985: 9; 3, 159.
156. Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F. ve Zugenmaier P. *Molecular Crystals and Liquids Crystals*, 2000:338; 75.
157. Ford W. T., Tatarsky D. Ve Banerjee K., *Chemistry of Materials* Vol2, No.2, 1990.
158. Tabata K., Fukushima K., Oda .K ve Okura I. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000:4; 278.
159. Snow A.W. ve Jarvis N.L. *Journal of the American Chemical Society*,, 1984: 106; 4706.
160. Wiederkehr N.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1996: 7; 1, 7.
161. George R.D., Snow A.W., Shirk J.S. ve Barger W.R.. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,1998: 2; 1.
162. De Phillips M., Dei D., Fantetti L. ve Roncucci G. *Tetrahedron Letters*, 2000: 9143.
163. Dominquez D.D., Snow A.W., Shirk J.S. ve Pong R.G.S. *Journal of. Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001: 5;582.

ÖZGEÇMİŞ

Devrim ATİLLA 1972 Gebze doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamlamıştır. 1994 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 1995 Kasım ayında itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. 1997 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde doktora öğrenimine başlamıştır.