

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N₂S₂O MAKROHALKALARI İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ
Yük. Kim.Fehmi Ufuk SESALAN
(509940012012)

100777

100777

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Mayıs 2000

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Çakıl ERK (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü)
Prof.Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E)

MAYIS 2000

ÖNSÖZ

Koordinasyon Kimyası konusunda Türkiye'deki araştırmaların öncüsü olan ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde en büyük katkıyı sağlayan İTÜ Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na;

Tez çalışmasına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımlarını esirgemeyen her türlü imkanı sağlayan ve değerli önerileri ile bana yol gösteren, bana çalışma şevkini büyük bir başarı ile aşılayan tez yönetici hocam; Prof. Dr. Ali İhsan OKUR'a;

Çalışmalarım süresine her fırsatta danıştığım değerli bilgi ve tavsiyeleri ile en kısa sürede sonuca gitmemi sağlayan Prof. Dr. Ahmet GÜL'e ve Doktora süresi boyunca yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Ali CİHAN, Doç. Dr. Makbule KOÇAK başta olmak üzere tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Benim bu yere gelmemi sağlayan, en sıkıntılı anımda bana moral kaynağı olan aileme, tezimi büyük bir itina ile düzenleyen Eyüp KOÇAK ve yazan sayın Yasemin İŞÇİ'ye, ayrıca çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve en büyük yardımcım, hayat arkadaşım, özel insan eşim Behice Şebnem SESALAN'a ve değerli ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul, 2000

Fehmi Ufuk SESALAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	x
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler	3
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Tarihi Gelişimi	3
2.1.2. Ftalosiyanim Sentezi	6
2.1.3. Ftalosiyanimlerin Fotodinamik Terapide Kullanımı	7
2.1.4. Nonlineer Optikler	8
2.1.5. Katalizör ve Redoks Davranışları	9
2.1.6. Ftalosiyanim Yapılarının Kontrolü	12
2.2. Farklı Heteroatomlar İçeren Makrosiklik Bileşikler	14
2.2.1. Kükürt İçeren Aza-Taç Makrohalkalar	14
2.2.2. C-S Bağı oluşumu İçin Halka Kapanması	15
2.2.3. C-N Bağı Oluşumu İçin Halka Kapanması	20
2.2.4. Ağır Metal İyonlarının Farklı Donor Grupları İhtiva Eden Makrosiklik Ligandlara Yerleşme Yöntemleri	31
2.2.5. Ag (I) ve Pb (II) İçeren Çalışmalar	35
2.3. Makrosiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyanimlerin Sentezi	38
2.3.1. O _n Makrosiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyanimler	38
2.3.2. Oksijen ve Kükürt Köprülü (O _n S _n) Makrosiklikler İçeren Ftalosiyanimler	39
2.3.3. Oksijen ve Azot Köprülü (O _n N _n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyanimler	41
2.3.4. (N _n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyanimler	42
2.3.5. (S _n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyanimler	44
2.3.6. (N _n) ve (O _n) Makrosikliklerin Her İkisini de İçeren Ftalosiyanimler	45
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	46

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	47
3.1. Maddeler	47
3.2. Aletler	47
4. DENEYSEL KISIM	48
4.1. Başlangıç Maddeleri ve Yeni Maddelerin Sentezi	48
4.1.1. 4, 5 - Dibromo-o-ksilen	48
4.1.2. 1, 2 - Dibromo -4, 5- (bromometil) benzen	48
4.1.3. Diklorodietilenglikol	49
4.1.4. 1,5 - Bis (2-aminofeniltiya) - 3 - oksa - pentan (1)	50
4.1.5. 1,5 - Bis (2'-tosilaminofeniltiya) - 3 - oksa pentan (2)	50
4.1.6. (5, 6); (13, 14)- Dibenzo - (9, 10) -(4', 5' - dibromobenzo) - 7, 12, ditosil - 1,7 , 12, 4, 15 - oksadiazasulfonilsiklo heptadeka- 5, 9, 14-trien [monooksadiazaditiya] Makrohalkası (3)	51
4.1.7. (5, 6); (13, 14) - Dibenzo - (9, 10) - (4', 5' - disiyanobenzo) - 7, 12 -ditosil - 1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasulfonilsiklo heptadeka - 5, 9, 14 -trien (4)	52
4.1.8. [Oktakis (N - p - tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] bakır (II) (5)	53
4.1.9. [Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] nikel (II) (6)	54
4.1.10. [Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] çinko (II) (7)	56
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	57
5.1. 1,5 - Bis (2' - aminofeniltiya) - 3 - oksa - pentan (1)	57
5.2. 1, 5 - Bis (2' - tosilaminofeniltiya) - 3 - oksa pentan (2)	58
5.3. (5, 6); (13, 14) - Dibenzo - (9, 10) - (4', 5' - dibromobenzo - 7, 12 - ditosil-1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasulfanilsikloheptadeka - 5, 9, 14 - trien [monooksadiazaditiya] Makrohalkası (3)	58
5.4. (5, 6); (13, 14) - Dibenzo - (9, 10) - (4', 5' - disiyanobenzo) - 7, 12 - ditosil - 1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasulfonilsikloheptadeka - 5, 9, 14 - trien (4)	59
5.5. [Oktakis (N - p - tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] bakır (II) (5)	60
5.6. [Oktakis (N - p - tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] nikel (II) (6)	60
5.7. [Oktakis (N - p - tosil) tetrakis (Makrosiklik) Ftalosiyanimato] çinko (II) (7)	61
5.8. Bakır Ftalosiyaniminin Ag (I) ve Pd (II) İyonlarıyla Etkileşimi	61
5.9. Ftalosiyanimin Komplekslerinin (5,6,7) UV/VIS Spektrumlarının Değerlendirilmesi	65
KAYNAKLAR	66
EK	77
ÖZGEÇMİŞ	94

KISALTMALAR

UV-VIS	: Ultraviyole/Visible
TLC	: Thin Layer Chromatography [İnce Tabaka Kromotografi]
THF	: Tetrahidrofuran
Pc	: Ftalosiyenin
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: Infrared
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FDT	: Foto Dinamik Terapi
NLO	: Non Lineer Optikler
OL	: Optik Limitleme
LB	: Langmuir - Blodgett
TTF	: Tetratiya fulvalen
en	: Etilendiamin
NBS	: N-Bromosüksinimid

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.2.5 :O ₂ N ₃ , O ₃ N ₂ , S ₂ N ₃ , O ₂ N ₂ S ve O ₃ N ₃ , Donor grupları içeren makrohalkaların Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin Log K değerleri	35



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 1	Diazaditiyamonooksa makro halkası içeren Ftalosiyanın molekülünün yapısı xi
Şema 2	Metal Ftalosiyanınların UV/VIS Spektrumu xii
Şekil 2.1.1.1.	Ftalasiyonin Molekülünün Yapısı 4
Şekil 2.1.1.2.	Substitue Olmamış Metalli Ftalosiyanın Sentezi 4
Şekil 2.1.2.	IR Abrosplayıcı Ftalosiyanınlar 7
Şekil 2.1.3.	FDT İçin Işın Toplayıcı Olarak Ftalosiyanınlar 8
Şekil 2.1.5.	Redoks Aktif Substitüentli Ftalosiyanınlar 11
Şekil 2.1.6.1.	Düzenli Kolonar Materyaller Oluşturan Ftalosiyanınlar 12
Şekil 2.1.6.2.	Ftalosiyanınların Katı Halde Asosiye Olmaları 13
Şekil 2.2.1.1.	Halojen ve Tosilat ile Halka Kapaması 15
Şekil 2.2.1.2.	C-N Bağı Oluşumu için Halka Kapaması 15
Şekil 2.2.2.1.	Düşük Verimle S ₂ O _n Makrohalka Sentezi 15
Şekil 2.2.2.2.	Yüksek Verimle S ₂ O _n Makrohalka Sentezi 16
Şekil 2.2.2.3.	Bis (NOS ₂) Sentezi 16
Şekil 2.2.2.4.	2:2 Halkalaşma Ürünü N ₂ S ₄ Makrohalka Sentezi 17
Şekil 2.2.2.5.	CsCO ₃ Kullanılarak Elde Edilen Kükürt İçeren Makrohalkalar 17
Şekil 2.2.2.6.	% 50 Verimle NS ₄ Makrohalka sentezi 17
Şekil 2.2.2.7.	Benzoditiyadiaz - taç makrohalka sentezi 18
Şekil 2.2.2.8.	Bis -α- kloroamidin bir ditiyol ile sentezi 18
Şekil 2.2.2.9.	Çözünmeyen 2:2 halkalaşma ürünü 19
Şekil 2.2.2.10.	Bir ditiyolün bir dienle reaksiyonu 19
Şekil 2.2.2.11.	İç azot atomlarının korunduğu daha gelişmiş sentez yöntemi 19
Şekil 2.2.3.1.	Substitüentsiz 10-, 11- ve 13- üyeli halkalı diazadisülfürlerin sentezi 20
Şekil 2.2.3.2.	Halkalı, kükürt içeren diamidlerin sentezleri 20
Şekil 2.2.3.3.	Tiyaaza taç makrohalkası sentezi 21
Şekil 2.2.3.4.	Çeşitli yan zincirlerle substitue N ₂ S ₄ makrohalka sentezi 21
Şekil 2.2.3.5.	Düşük verimle iki kükürt ve iki azot içeren makrohalka sentezi 21
Şekil 2.2.3.6.	Yüksek verimle ditiyadiaz makrohalka sentezi 22
Şekil 2.2.3.7.	Tetratiyadiaz makrohalka sentezi 22
Şekil 2.2.3.8.	Çeşitli tiyaaza makrohalka sentezi 22
Şekil 2.2.3.9.	Monotiyatetraaza makrohalka sentezi 23
Şekil 2.2.3.10.	Aromatik grup içeren diazaditiya makrohalka sentezi 23
Şekil 2.2.3.11.	Diazamonotiya grubu içeren diazaditiya makrohalka sentezi 23
Şekil 2.2.3.12.	Tetraazaditiyamakrohalka sentezi 24
Şekil 2.2.3.13.	Makrohalkada kükürt ihtiva eden aza-taç makrohalkaları 24
Şekil 2.2.3.14.	Metilen köprürlü tetraazaditia heteroatomlarını içeren çeşitli makrohalkaların sentezi 25
Şekil 2.2.3.15.	Diazaditiya donör grubu ihtiva eden Cu (II) kompleksi sentezi 25
Şekil 2.2.3.16.	Tritiyadiaz, tritiyadioksadiaz makrohalkaların sentezi 26
Şekil 2.2.3.17.	Benzoditiyadiaz - taç makrophalka sentezi 26
Şekil 2.2.3.18.	Diaminlerin sülfamidlerle halkalaşma reaksiyonu 27
Şekil 2.2.3.19.	m-Fenilendiaminin sülfamidle verdiği makrohalka sentezi 27

Şekil 2.2.3.20.	Bis-sülfonamid içeren makrohalka sentezi	27
Şekil 2.2.3.21.	Bis-anilin tipi bileşiklerle bissülfonamidlerin oluşturduğu makrohalka sentezi	28
Şekil 2.2.3.22.	Dibenzo ve monopiridin veya tribenzo alt halkalı makro halkaların sentezi	28
Şekil 2.2.3.23.	Değişik bis-sulfonamid makrohalkaların sentezi	29
Şekil 2.2.3.24.	Bis sulfonamido - taç makrohalkalarının sentezi	29
Şekil 2.2.3.25.	Benzobis-sulfonamid makrohalka sentezi	30
Şekil 2.2.3.26.	Diazaditiya donör grupları içeren şiff bazının indirgenme reaksiyonu	30
Şekil 2.2.3.27.	Karboksilik asit bileşiklerinin primer aminlerle verdiği diazadioksamonotiya makrohalka sentezi	31
Şekil 2.2.3.28.	Diasitdiklorürlerin asiklik aminlerle makrohalka oluşturması	31
Şekil 2.2.4.1.	Metal ion ayırımı için kullanılan tipik araştırma planı	33
Şekil 2.2.4.2.	Farklı büyüklükte ve farklı donör atomları ihtiva eden makrohalkalar	34
Şekil 2.2.4.3.	1 tipi ligandların sentezi	34
Şekil 2.2.5.1.	O ₃ N ₂ makrohalkası	36
Şekil 2.2.5.2.	O ₂ N ₂ S ₂ makrohalkası	36
Şekil 2.2.5.3.	O _{en} N _{dipn} H ₄ makrohalkası	37
Şekil 2.2.5.4.	O _{en} N(CH ₃) _{3dien} H ₄ makrohalkası	37
Şekil 2.2.5.5.	O _{en} N _{entr} H ₄ makrohalkası	37
Şekil 2.3.1.1.	Benzo-15-Crown-5 içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanin sentezi	38
Şekil 2.3.1.2.	Taç eter substitue IV-A grubu ftalosiyaninlerin sentezi	38
Şekil 2.3.2.1.	Dört esnek -CH ₂ -O- köprüsü üzerinde taç eter substitue ftalosiyaninler	39
Şekil 2.3.2.2.	Sekiz esnek -CH ₂ -O- köprüsü üzerinde taç eter substitue bakır ftalosiyaninler	40
Şekil 2.3.2.3.	Dört - S köprüsü üzerinden taç eter substitue ftalosiyaninler	40
Şekil 2.3.3.1.	Dört tane 16 üyeli diazadioksa makrosillik gruplar içeren bakır ftalosiyanin	41
Şekil 2.3.3.2.	Diazatrioksa halkası ile substitue ftalosiyanin	42
Şekil 2.3.4.1.	Dört tane 14 üyeli tetraaza makrosiklik içeren ftalosiyanin	43
Şekil 2.3.4.2.	Dört tane 15 tetraaza makrosiklik grupları içeren ftalosiyanin	43
Şekil 2.3.5.	Tetratia substitue ftalosiyaninler	44
Şekil 2.3.6.	Herbiri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış dört tane 14 üyeli tetraazamakrosiklik içeren ftalosiyaninler	45
Şekil 4.1.1.	4, 5-Dibromo-o-ksilen sentezi	48
Şekil 4.1.2.	1,2 -dibromo-4,5 - (bromometil) benzen sentezi	49
Şekil 4.1.3.	Diklorodietilen glikol sentezi	49
Şekil 4.1.4.	1,5 - Bis (2'-aminofeniltiya) - 3- oksa-pentan sentezi	50
Şekil 4.1.5.	1,5 - Bis (2'-tosilamino feniltiya)-3-oksa penten sentezi	51
Şekil 4.1.6.	(5,6); (13,14)-Dibenzo-(9, 10)-(4', 5'-dibromobenzo)- 7, 12 ditosil - 1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasulfonilsikloheptadeka - 5, 9, 14 - trien [Monooksadiazaditiyamakrohalkası]	52
Şekil 4.1.7.	(5, 6); (13, 14) - Dibenzo - (9, 10)-(4', 9'-disiyana benzo) - 7, 12 - ditosil - 1, 7, 12, 4, 15-oksadiazasulfanil sikloheptadeka - 5, 9, 14-trien	53
Şekil 4.1.8.	[Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (makrosiklik) ftalosiyaninato] bakır (II)	54
Şekil 4.1.9.	[Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (makrosiklik) ftalosiyaninato] nikel (II)	55
Şekil 4.1.10.	[Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (makrosiklik) ftalosiyaninato] çinko (II)	56

Şekil 5.8.1.	Artan miktarda AgNO_3 çözeltisi (10^{-3} mol/l) ilavesiyle 4'ün (3ml; 10^{-5} mol/l) Q bantlarında görülen spektral değişimler ..	63
Şekil 5.8.2.	Artan miktarda Pd (II) çözeltisi (10^{-3} mol/l)ilavesiyle 4'ün (3 ml, 10^{-5} mol/l) Q bantlarında görülen spektral değişimler	64
Şekil A.1	(1) bileşiğine ait IR spektrumu	77
Şekil A.2	(2) bileşiğine ait IR spektrumu	78
Şekil A.3	(3) bileşiğine ait IR spektrumu	79
Şekil A.4	(4) bileşiğine ait IR spektrumu	80
Şekil A.5	(5) bileşiğine ait IR spektrumu	81
Şekil A.6	(6) bileşiğine ait IR spektrumu	82
Şekil A.7	(7) bileşiğine ait IR spektrumu	83
Şekil A.8	(1) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	84
Şekil A.9	(1) bileşiğine ait genişletilmiş ^1H -NMR spektrumu	85
Şekil A.10	(2) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	86
Şekil A.11	(2) bileşiğine ait D_2O exchange spektrumu	87
Şekil A.12	(3) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil A.13	(4) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	89
Şekil A.14	(7) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	90
Şekil A.15	(5,6,7) bileşiklerine ait UV/VIS spektrumu	91
Şekil A.16	Ag(I) ve şahit çözeltisinin ftalosiyanın çözeltisine ilavesi	92
Şekil A.17	Pd(II) ve şahit çözeltisinin ftalosiyanın çözeltisine ilavesi	93

17- ÜYELİ N₂S₂O MAKROHALKALARI İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

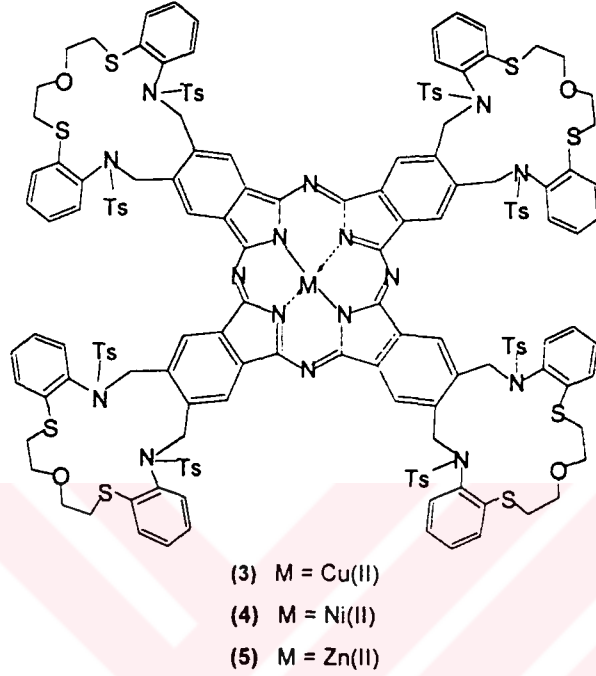
Ftalosiyaninler uzun yıllar pigment ve boyar madde olarak kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyoninler özellikle son yıllarda araştırılmaktadır. Fotodinamik terapi, tümör tedavisinde çok yeni ve ümit verici bir tedavi yöntemidir. Çözeltilerde fotonsensitif malzeme, yakıt pillerinde oksijenin indirgenmesi için elektrokatalizör olarak, fotoelektrokimyasal pillerdeki fotooksidasyon ve fotoredüksiyonlarda, fotokopi makinalarında fotoiletken malzeme, optik sistemlerde bilgi depolama malzemesi olarak ve merkaptanların oksidasyonu için katalitik olarak ftalosiyaninler geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Grubumuzun öncelikli hedefi son 15 yıldır farklı fonksiyonel grupları ve/veya makrohalkaları ihtiva eden yeni ftalosiyaninlerin sentezi olmuştur. Literatüre bakıldığında az sayıdaki bu tür bileşiklerin makrohalkalarında genellikle O, N veya S donör atomları veya bu donör gruplarının 2'li kombinezonlarını bir arada içeren örneklerin sentezlenmiş olduğu görülür. Donör grubun özelliğine bağlı olarak makrohalka ile metal ionlarının karşılıklı etkileşimleri farklı eğilimler göstermiştir.

Ftalosiyoninlere bağlı grupların pozisyonlarında ve büyüklüğünde yapılan küçük değişiklikler veya farklı merkez atomlarının kullanılmasının ftalosiyaninlerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde önemli farklılıklara yol açacağı anlaşılmıştır. Sadece N ve S grupları bulunduğu zaman geçiş metalleriyle kompleks yapmayı tercih ederken N ve O atomları durumunda alkali metallerle kısmi bir etkileşim yaparlar. Bu çalışmada, ftalosiyanin ünitesi üzerinde bu 3 donör grubu (N₂S₂O) ilk defa birlikte içeren bir yapı gerçekleştirilmiştir.

Sentez çalışmaları bis(2-kloroetil)eterle o-merkaptanilin'in bazik ortamda % 73 verimle oda sıcaklığında viskoz sıvı halindeki 1,5-bis (2'-aminofeniltia)-3-oksapentan (1) vermek üzere kondense olmasıyla başladı. (1)'in amino grupları daha sonraki reaksiyonla 0°C piridinde p-toluensulfoniklorürle tosillenmek suretiyle korundu. 1,5 - Bis (2'-p-tosil(aminofeniltia) - 3 - oksapentan (2) ile 1, 2 -dibromo-4, 5-bis (bromometil) benzen potasyum karbonat varlığında DMF'de 17-üyeli diazaditia-monooksa makrohalkasını (3) oluşturmak için reaksiyona girmişlerdir. (3) ile CuCN'in, TMU içerisinde reaksiyonundan Cu (II) Pc türevi (5) doğrudan elde edil-

miştir. Ham ürünün verimi oldukça düşüktü ve saflaştırma adımları çok problemli olup son olarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi uygulanmıştır. Ftalosiyanın oluşumunda ara ürün adımı olarak sayılabilen disiyano türevi (4) Rosenmund Von Braun işlemine göre ılımlı koşullarda isole edildi. Siyano türevinin (4) kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aprotik bir çözücü içinde uygun metal tuzuyla reaksiyona girmesi monomerik Pc kompleksini ($M=Ni, Zn$) vermiştir. (Şekil 1).

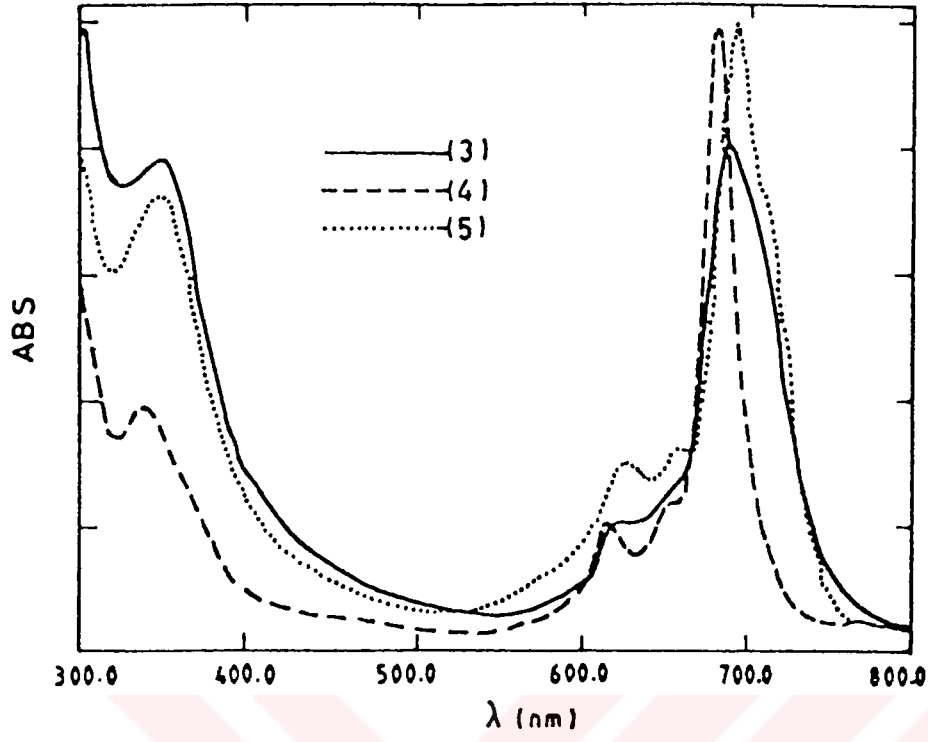


Şema 1 : Diazaditiyamonooksa makrohalkası içeren Ftalosiyanın molekülünün yapısı

IR spektrumların incelenmesi; tosil gruplarına ait 1340 ve 1150 cm^{-1} 'deki karakteristik titreşimler ve 1100 cm^{-1} 'deki eter C-O-C gerilimlerinin 2, 3, 4 gibi başlangıç maddelerinde olduğu gibi 5, 7 ftalosiyanınlar için de ortaktır. 4'deki 2210 cm^{-1} 'deki $C\equiv N$ keskin piki, Pc oluşumundan sonra kaybolmuştur.

Başlangıç maddeleri ve Ni (II) Pc (6)'nın 1H NMR spektrumları öngörülen yapılarla çok büyük uyum içindedir. 1, 3, 4 gibi ana ürünlerin ve 6, 7 gibi Pc'lerin arasındaki bariz fark, NMR ölçümlerindeki yüksek konsantrasyonlarda sıkça karşılaşıldığı gibi Pc agregasyonundan kaynaklanan rezonans genişlemesidir.

Koyu yeşil Pc'ler kloroformda çok az çözünürler fakat DMSO ve DMF'teki çözünürlükleri yüksektir. Bu çözünürlük çözeltide spektral incelemeleri yapmak için yeterlidir. Pc'lerin $682-692\text{ nm}$ arasındaki Q bantlarının absorpsiyonu beklendiği gibi şiddetlidir. 600 nm civarında agrege olmuş türlere ait ilave bir absorpsiyon gözlenmiştir. (Şekil 2).



Şema 2 . Metal Ftalosiyeninlerin UV/VIS Spektrumu

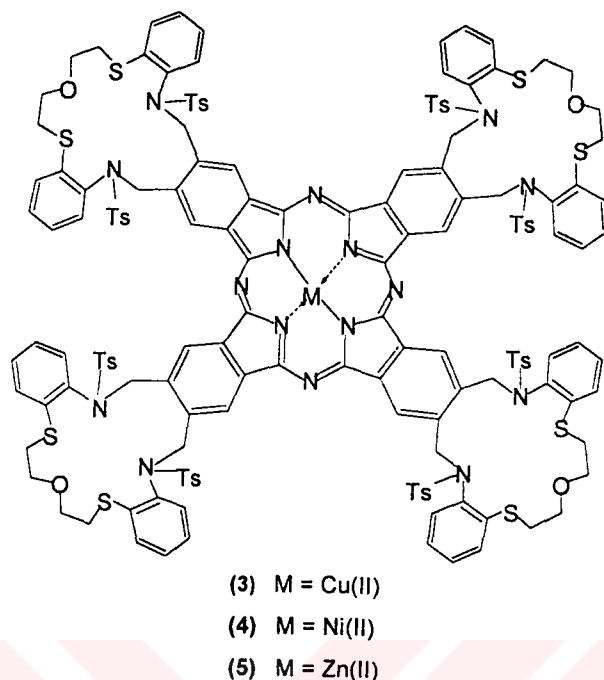
NEW PHTHALOCYANINES CONTAINING 17- MEMBERED N₂S₂O MACROCYCLES

SUMMARY

Phthalocyanines are widely used as pigments and dyes. Among the various other properties extensively investigated for new applications in the last decade, we may cite photodynamic activity in the photodynamic cancer therapy, photosensitization in solution, electrocatalysts for dioxygen reduction in fuel cells, electrochemical processes on thin films, photoconductive materials for electrophotography, optical information storage systems and catalysts for mercaptan oxidations. Our primary aim has been the synthesis of new phthalocyanines with various functional groups and/or macrocycles. The number of macrocycle substituted phthalocyanine ligands reported in the literature is rather few and the heteroatoms of the macro rings are usually O, N, S or binary mixtures of these donor groups. Depending upon the nature of the donor group, the interaction of macrocycles with metal ions show different tendencies. Minor changes in the position or the size of the side groups or alteration of the central metal atom have been found to affect the physical and chemical properties of phthalocyanines appreciably. When only N and S groups are present, they prefer to complex with transition metal ions, while in the case of N and O atoms only partial interaction with alkali metal ions occurs. In the present work, we have combined three of these donor groups (N₂S₂O) with the phthalocyanine moiety for the first time in the same molecule.

The synthesis of the ligand started with the condensation of bis (2-chloroethyl) ether with o-mercaptoaniline in a basic medium to give bis (2'-aminophenylthia)-3-oxa pentane (1) in 73 % yield which was a viscous liquid at room temperature (Sch. 1). The amino groups of (1) were protected by tosylation with *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine at 0°C for the subsequent reactions. 1,5-Bis (2'-*p*-tosylaminophenylthia)-3-oxa pentane (2) was allowed to react with 1,2-dibromo-4,5-bis (bromomethyl) benzene in the presence of potassium carbonate as a base in DMF to form the 17-membered symmetrical diazadithiamonooxa macrocycle (3). It was converted directly into the copper (II) phthalocyanine derivative (5) by the reaction with CuCN in tetramethylurea (TMU). The yield of the crude product was rather low and the purification steps were tedious and required a final column chromatography on silica gel. The dicyano derivative (4) was isolated under mild conditions according to the Rosenmund von Braun procedure which might be considered as an intermediate step in the phthalocyanine formation. The reaction of the cyano derivative (4) in

a high-boiling, aprotic solvent such as quinoline with the appropriate metal salt gave the monomeric phthalocyanine complex ($M = \text{Ni}, \text{Zn}$).

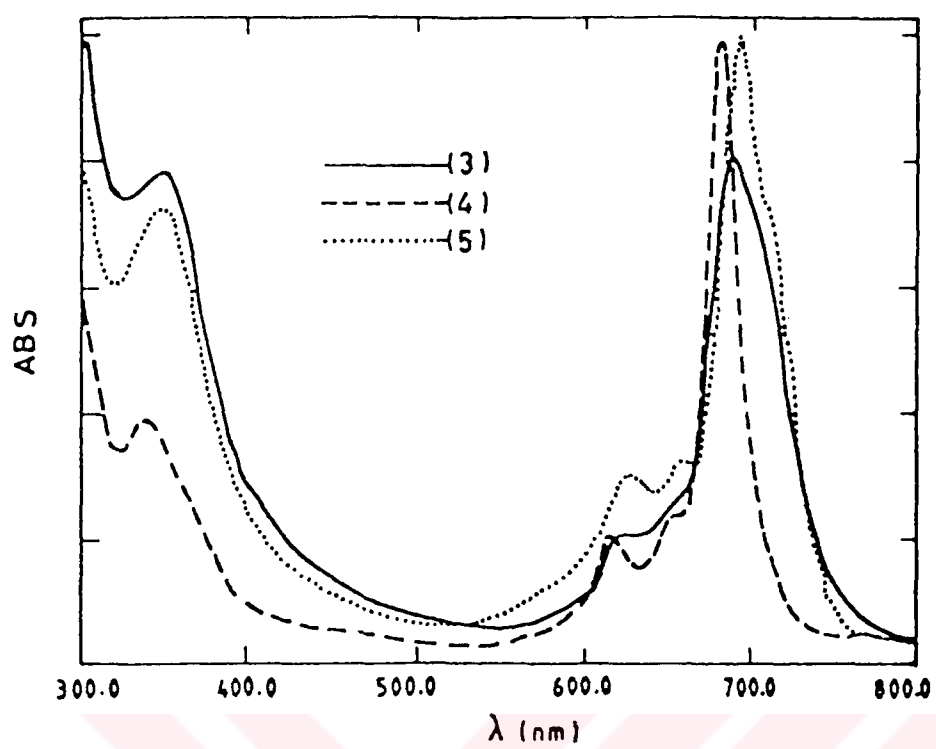


Scheme 1: The structure of phthalocyanine containing diazadithiamonooxa macrocycle.

In the IR spectra, characteristic vibrations corresponding to tosyl moieties around 1340 and 1150, and ether C-O-C stretches at 1100 cm^{-1} are common for the starting materials (2), (3) and (4) as well as for the phthalocyanines (5), (7). The sharp peak for the C $\equiv$ N vibration at 2210 cm^{-1} in (4) disappears after phthalocyanine formation.

^1H NMR spectra of the starting materials and the Ni (II) phthalocyanine (6) are in excellent agreement with the proposed structures. A distinct difference between the spectra of the intermediate products (1, 3, 4) and of the phthalocyanines (6, 7) is the relatively broad resonances encountered for the latter, probably caused by the aggregation of phthalocyanines, which is frequently observed at the concentrations used for NMR measurements.

The dark green coloured phthalocyanines are only slightly soluble in chloroform, but they are easily soluble in DMSO and DMF. This solubility is sufficient to carry out spectral investigations in solution. The intense Q absorption of the phthalocyanines is around 682-692 nm as expected. There is also an additional absorption near 600 nm corresponding to the aggregated species (Sch. 2).



Scheme 2. UV/VIS Spectrum of the Metallophthalocyanines.

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın türev ürünler ilk defa 1907'de Braun von Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asidik anhidritten hazırlanan o-siyano benzamid sentezi sırasında yan ürün olarak kaydedildi. [1] Pc'nin Cu kompleksi 1927'de Diesbach ve von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve CuCN reaksiyonu girmesiyle elde edildi [2]. Onlar aynı zamanda bu bileşiğin çok kararlı olduğunu da gözlemlediler. [3-6].

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934'te yayınlanmıştır. X-ışını difraksiyon analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [7-9]. Bu andan itibaren periyodik tablodaki hemen hemen tüm metallerle çok sayıda metallo-Pc'ler hazırlanmıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler, mürekkep yapımında önemli bir hammadde, tekstilde, renkli plastiklerde metal yüzeylerde boyar madde olarak kullanıldılar.

Son zamanlarda fotoiletken madde olarak fotokopi makinalarında [10-11], kimyasal sensör olarak elektrokromik görüntüleme cihazlarında, kanser tedavisinde, fotodinamik bileşik olarak ve diğer radikal uygulamalarda kullanıldılar. Diğer uygulamalar, optik bilgisayarlar okuma-yazma diskinde, bilgi depolama sistemlerinde, laser boyalarda, sıvı kristal renkli görüntüleme uygulamalarında, fotovoltaiik hücre elemanlarında kullanımları vardır. Pc'lerin teknolojiye pek çok potansiyel kullanıma olanak sağladığı bilinmektedir. [10-12-13]. Başlangıç maddelerine bağlı olarak Pc'lerin pek çok hazırlama yolları vardır. Pc ve metalli türevleri süblümayonla ve derişik sülfirik asitte çözünmeyi takip eden buzda çöktürme işlemi yapılarak saflaştırılabilirler. Pc'lerin çok zor çözünmeleri onların tekrar kristallenme, ekstraksiyon ve kromotografik metodların kullanılmasına imkan tanımaz.

Pc'lerin çözünürlükleri benzene çeşitli gruplar bağlandığı zaman ya da disodyum, dipotasyum Pc'lerin makrosikik polieterle kompleksleşmesi ile artırılırlar [14,15]. Sentezleri ilk defa Pedersen tarafından başarılan taç eterler pek çok sayıda katyon ve anyon bağlama özelliğine sahip makrosiklik bileşiklerdir. [16,17]. Taç eterlerin bulunmasından sonra, konuk-ev sahibi ya da supramoleküler kimya, yeni moleküllerin dizaynı ve sentezi için kimyagerlere çok geniş uygulama alanları

sağladı. Pek çok makrohalkalı polieter, poliaminler, politiyoeterler ve benzeri diğer moleküller, elektronegatif veya elektropozitif bağlayıcı atomlarla merkezi hidrofilik boşluklar ve periferik konumlarda hidrofobik davranış gösteren gruplar içerirler. Onlar, pek çok alkali ve toprak alkali metallerle (sert katyonlar) geçiş metalleriyle (yumuşak katyonlar) veya anyonlarla bağlanabilirler ve çoğu zaman, bağlanma sırasında konformasyonel değişime uğrarlar. Dış grupların hidrofobik karakteri, iyonik maddelerin susuz çözücülerde çözünmelerini sağlar. Katyonları seçici bağlamaları biyolojik sistemlerde taşıyıcı moleküllere model olmalarını sağlar.

Literatüre bakıldığında sülfür donör atomlu makrosiklik halkalar içeren ftalosiyanın çok az sentezlenmiş olduğu görülür. [18,19]. Araştırma grubumuz tarafından sülfür donör grupları içeren oktakis (alkiltia) süstitüentli 13 üyeli tetratia makrosiklik halkalı ftalosiyanın gerçekleştirilerek süspansiyonlarından Ag (I) ve Pd (II) katyonları ile polinükleer kompleksler verdiği gözlenmiştir [20, 21]. Ayrıca çinko ve alüminyum türevlerinin kanserin fotodinamik terapisinde uygulamaları için uygun oldukları saptanmıştır [22].

Bu çalışmada dört adet periferik olarak 17 üyeli diazaditiamonooksa makrohalkaları içeren mononükleer merkezli yeni tip ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Bu amaçla o-aminotiyofenol başlangıç maddesinden yola çıkılarak elde edilen diazaditiamonooksa-makrosiklik dibrom türevi **3** üzerinden direkt olarak bakır ftalosiyanın **5**, dinitril türevi **4** üzerinden Nikel ftalosiyanın **6**, çinko ftalosiyanın **7** sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin ve ftalosiyanınların yapıları elementel analiz, IR, NMR, UV-VIS gibi spektroskopik yöntemlerde aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

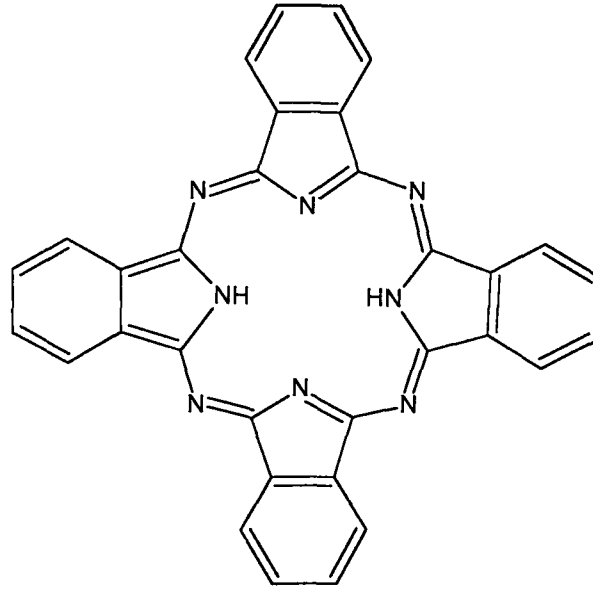
2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Tarihi Gelişimi

Yaklaşık 70 senedir Bakır ftalosiyaninler mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda modifiye edilmiş ftalosiyaninler yüksek teknoloji malzemesi olarak birçok kullanım alanı bulmuşlardır.

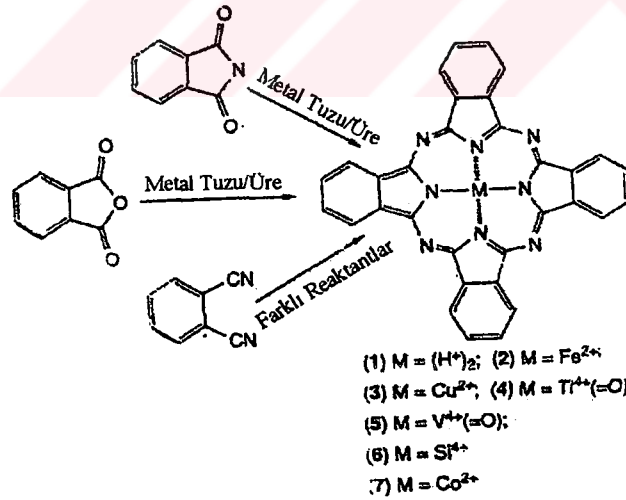
Araştırmacılar kimyanın beklenmeyen ve o anda açıklanamayan sonuçlarından hoşlanmazlar. Fakat birçok hamle tesadüfi aksilikler neticesinde bulunmuştur. Örneğin önemli bir sınıf olan organik fonksiyonel malzeme sayılan ftalosiyaninler bir icattan ziyade keşif olarak addedilmelidir [23, 24].

1928'de Scottish Dyes firması Grangemouth tesislerinde büyük oranlarda ftalik anhidritten ftalimidin hazırlanmasında camla kaplı reaktör çatlamış, çelik dış tabakanın reaksiyonuna sebep olmuştur. Bu mavi renkli bir safsızlığın oluşumuna neden olmuş, başlangıçta beyaz ftalimid içinde bu safsızlık büyük bir şaşkınlık yaratmış fakat daha sonra izole edilip pigment olarak kullanılabileceği keşfedilmiştir. Daha sonraları Scottish Dyes firması ICI firmasının bir yan kuruluşu olmuş ve Imperial College'den Reginald Linstead ile ortak çalışmaya başlanılmış ve bu gizemli maddenin yapısal izahı sonucuna varmışlardır [25].



Şekil 2.1.1.1 Ftalosiyanin molekülünün yapısı

Linstead bu maddeyi ftalosiyanin olarak adlandırmıştır. Ftalo kökü ftalik asitten geldiğini göstermekte olup yanına da Yunanca mavi anlamına gelen siyanin eki getirilerek Ftalosiyanin adı konmuştur. Bu yeni 18π elektronu içeren aromatik makrohalkanın (Şekil 2.1.1.2'deki) doğal porfirinlere benzer bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.1.1.2 Sübstitue olmamış metalli ftalosiyanin şekli

Merkezi kavitesinde porfirinlerde olduğu gibi 70 değişik metal iyonun misafir olarak bulunduran ftalosiyanin türevleri bilinmektedir ve Fe⁺² türevi (2)'nin Grangemouth tesislerindeki reaksiyon kabında gözlemlenen bileşidir.

1930'larda ICI firması Cu⁺² türevi (3)'ü muhteşem bir pigment olarak "monostrol mavisi" adı altında satışa sunmuştur. Daha sonraları sülfalanarak çözülebilen ve daha reaktif boya olan (Reaktif mavi 15) üretilmiştir.

Günümüzde baskı mürekkeplerinde, fotoğrafik maddelerde, tekstilde, otomotiv kaplamalarında, plastik ve boyalarda mavi ve yeşil renklere olan talebi karşılamaları için binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir.

Ftalosiyaninlerin diğer dikkate alınması gereken özelliği dayanıklılığıdır. Moleküler fizikçiler çeşitli deneylerinde renklenme dışında bu özelliklerinden yararlanarak bilimde dönüm nokkası sayılacak tesbitler yapmışlardır. Pc'ler yüksek sıcaklıklarda bozulmadan sublime olma eğilimindedirler ve vakum sublimasyonu uygulanarak büyük kristaller elde edilebilir. Bu tür kristaller 1935'te J. Montath Robertson tarafından yayınlanan öncü X-Ray difraksiyonu çalışmalarında da kullanılmıştır [7]. Robertson'un Londra Kraliyet Enstitüsü'nün gerçekleştirdiği çalışmada ftalosiyaninler yapısı bu teknikle belirlenen ilk organik bileşik olmuştur [7]. 1970 lerde Kyoto Üniversitesi'nden Natsu Uyeda ve Takashi Kobayashi ftalosiyaninlerde elektronik akış şiddetinin uzun ömürlü olduğunu ve bunun yüksek ayrımlı elektron mikroskopisinde çalışmaya izin verdiğini ve böylece ilk kez moleküler ve submoleküler ayrımlı organik moleküllerin görüntüsünü elde etmeyi başarmıştır [26].

Ftalosiyaninlerin elektronik özellikleri hakkında 50 yılı aşkın bir süredir çalışmalar devam etmektedir. 1940'larda Bristol Üniversitesi'nden Daniel Eley organik katıların elektronik yarı iletken olarak kullanılabileceğini uygulamalı olarak ilk kez deneylerinde bakır ftalosiyanin (3) bileşinde kullanmıştır [27]. Daha yakın zamanlarda Northwestern Üniversitesi'nden Tobin Marks ve Brian Hoffman ftalosiyaninler ve iyot arasında oluşan kristal yapıdaki yük-transfer komplekslerinin metale benzer iletkenliklere sahip olduğunu göstermiştir [28]. Ftalosiyaninler yük-transfer kompleksleri oluşturdıkları takdirde iletkenliklerinde büyük artışlar gösterdiklerinden, bu tür maddeler elektronik sensörlerde NO₂ gibi zehirli yükseltgen gazların milyarda birkaç kısım (ppb) gibi çok düşük konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılabilmektedir [29].

Leningrad'taki Vavilov State Optik Enstitüsü'nde ilk olarak ftalosiyaninlerin fotoiletkenliklerinin ışık varlığında arttığını aydınlatmıştır. Ftalosiyaninlerin bu özelliğinden ticari anlamda fotokopi ve laser printer gibi aletlerde hala günümüzde istifade edilmektedir [13,30].

(1), (4) ve (5)'in çeşitli kristal formlara yakın IR'de çok iyi absorpsiyon gösterirler. Ucuz yarı iletken diod laserlerde birlikte kullanıldığında mükemmel bir foto iletkenlik sağlanır. Silisyum tek kristallerinden yapılanlar kadar olmasa da Pc'ler en iyi organik güneş pillerinden çok daha yüksek verimle, fotovoltik cihazlarda güneş enerjisi dönüşümünü sağlarlar. Kolloidal TiO_2 gibi ucuz yarı iletkenlerden elde edilen fotovoltik cihazlarda ışık toplayıcı olarak kullanılabilir [31].

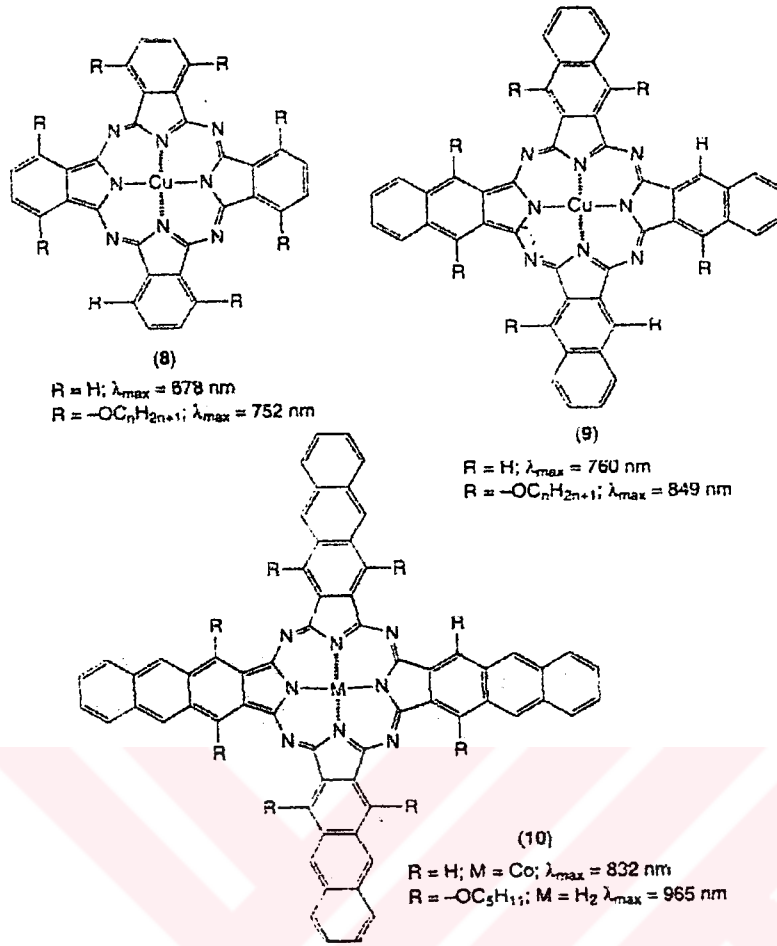
Uygun bir ftalosiyanın türevinden oluşan filmler mikrobik deformasyon oluşturmak üzere laser ışık absorplar ve bu kayıt edilebilir kompakt disklerin aktif tabakası olarak kullanılmalarına yol açar. Ftalosiyanınler siyanür boyalarından çok daha kararlıdır ve Pc türevlerinden yapılan diskler 100 yıldan fazla süre optik bilgiyi saklayabilirler. Ftalosiyanınler ve metal türevleri endüstriyel kullanım alanı bulan kimyasallardandır. Bunun yanında opto-elektronik ve katalitik özelliklerini geliştirme ve uygulanabilir hale getirme yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

2.1.2. Ftalosiyanın Sentezi

Linstead ftalosyaninleri bilim alemine tanıtan başlangıçtaki yayınlarında bu bileşiklerin çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebileceğini göstermiş, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünlerin daha kolay elde edilebileceği sonucuna varmıştır [3].

Benzer olarak süstitüe ftalosiyanınlerin çoğu ftalonitril türevlerinin uygun bir şekilde siklotetramerizasyonu ile elde edilmişlerdir. Bu yaklaşım herbir benzo grubuna 4 süstitüente kadar izin vermektedir. Aynı zamanda eksenal süstitüentleri merkezi oyuktaki bir katyon ile birlikte tutmakta mümkündür [32].

Ftalosiyanınlerin temel özellikleri sonsuz sayıda süstitüentler ile modifiye edilebilir. Süstitüe olmamış ftalosiyanınler güçlü intermoleküler kohezyon ile karakterize edilmişlerdir. Bu tür ftalosiyanınler erime noktası olmayan ve çözünmez katılardır. Diğer taraftan süstitüe olmuş Pc'ler çözünür ve erime noktasına sahiptirler. Güçlü görünür bölge absorpsiyon bandının pozisyonu (Q band) Pc'lere derin bir renk verir, bu 700 nm civarındadır. Alkoksı gruplarının eklenmesi ile bu yakın IR'ye kayar; ve periferol olmayan benzo pozisyon (8) veya π orbitallerinin naftalosiyanın (9) veya antrosiyanın (10)'da olduğu gib π orbitallerinin konjugasyonunun artırılması ile sağlanabilir [33, 34, 35].



Şekil 2.1.2. IR-absorblayıcı Pc'ler

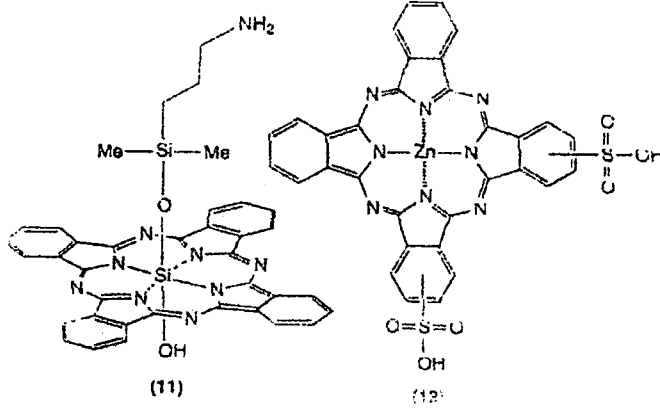
Böyle IR absorblayıcı boyaları (Şekil 2.1.2.) endüstriyel alanda, görünmez güvenlik markalandırması (Barkotlarda olduğu gibi) IR laserler taşıyan aletler vasıtası ile okunması sağlar.

2.1.3. Ftalosiyanınların Fotodinamik Terapide Kullanımı

Fotodinamik terapide (FTD) ışık kanserli dokuyu yok etmek için kullanılır. Tümöre verilen bir fotonsensitif (fotoduyarlı) bileşik anahtar rol oynar. Radyasyon verildiğinde, fotosensör oksijeni singlet oksijen olarak adlandırılan uyarılmış toksik bir haline çevirir. Bu singlet oksijen kanser hücrelerini öldürür. Fotosensörün verimliliği, tercihen hasta dokuya birikme kabiliyetine, genellikle bir laser tarafından oluşturulan ışığı absorplamasına ve singlet oksijenin kuantum verimliliğine bağlıdır.

Çoğu fotosensörler fotofirin gibi porfirin bazlıdır. Bu, bugün dünyada pek çok kanser çeşidi tedavisinde kullanılan huemutoporfinde türeyen bileşiklerin karışımından oluşur [35].

Bu bileşimden başka fotofrinin çok sayıda dezavantajı vardır. Sadece 630 nm gibi doku geçirgenliğinin düşük olduğu bir dalga boyunda absorpsiyon yapar. Kanserli dokular için zayıf seçici olması demek hastaların FDT'den sonra sağlıklı hücrelere zarar gelmemesi için haftalarca güneş ışığından korunmaları demektir.



Şekil 2.1.3. FDT İçin Işın Toplayıcı Olarak Ftalosiyeninler

Zn^{+2} , Si^{+4} ve Al^{+3} gibi diamanyetik merkezi iyonlara sahip Pc türevleri yeni fotosensörlere örnek olmuşlardır (Şekil 2.1.3). Singlet oksijen oluşturmaları ve maksimum doku geçirgenliği olan 700-800 nm dalgaboyunda absorpsiyon yapmaları onların fotosensör olarak kullanabileceklerini gösterir.

O zaman Pc, kanserli hücrelere uygulanabilirse hidrofillikliği ve lipofillikliği dengelemek gerekir. Aksiyal substituentli ftalosiyeninler ve naftosiyeninler Malkom Kenney ve arkadaşları tarafından (Cuse Western Reserve Üniversitesi'nden) çalışılmış [32] ve bazı özel seçilmiş klinik vakalar üzerinde denenmiştir. Merkezinde Zn^{+2} ve Al^{+3} iyonları içeren sulfane edilmiş Pc'ler örneğin (12) ve naftalosiyeninler ile ilgili Rusya'daki klinik vakaları ilgi çekicidir.

2.1.4. Nonlineer Optikleri

Fotonik kelimesi elektronik kelimesinin analogudur; ve bilgi elde etmek, depolamak ve transfer etmek için elektronlar yerine fotonların kullanıldığı teknolojiyi ifade eder. Fotonik şiddetli laser ışık kaynaklarına uygun iletkenlere (Örneğin optik lifler) ve ışığa nonlinear tepki veren materyallerin gelişmesi esasına dayanır. Bunların biraraya getirilmesi ile, dış elektrik alanları ve ışık kaynakları kullanılarak optik işaretlerin hızlı iletilmesine potansiyel olasılık sağlayacak ve silikon yarı iletken temeline dayanan bilgisayarların yerini optik esasa dayanan bilgisayarlar alabilecektir. Nonlinear optik etkiler ışığın nonlinear absorpsiyonunu ve aydınlatma süresince

frekanstaki kaymayı içerir.

Geçen 20 yılda pek çok organik maddenin NLO özelliklerinin yaygın inorganik kristal maddelere göre çok daha hızlı bir şekilde lineer olmayan tepki verdiği ve çok daha fazla işlenebilir olduğu görülmüştür. Fakat şimdiye kadar ticari olarak organik maddelerin NLO özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Son zamanlarda Pc'lerin NLO davranışı Tomas Torres ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. [36]. Bir organik maddeden beklenen iyi bir NLO özellik boyar madde ve konjuge polimerlerde bulunan yüksek polarizibiliteye sahip π orbital sisteminin bulunmasıdır. İkinci olarak (Örn. Frekans çiftleme) kuvvetli dipol ile birbirine tutunmuş, moleküllerden oluşan materyalin merkezi simetriye sahip olmamasıdır. Kısaca çoğu ftalosiyanın bileşiği sürekli bir dipole sahip değildir ve filmlerin yapımında karışık ftalonitril siklotetramerizasyonu ile elde edilen asimetrik ftalosiyaninler kullanıldığında ikinci derece etkiler gösterdiği ortaya konmuş olsa dahi çoğu Pc ikinci derece etki için uygun değildir. Pc kullanımına dayanan çoğu NLO çalışmalarından 3. derece etki (frekans üçleme)-asimetrik yapı gerekmeyen sadece yüksek polarizebiliteye sahip π sistemleri kullanılmıştır.

Pc'nin NLO özelliğine etkileyen pek çok değişken vardır. Bunlar merkezi metal iyonunu, periferik substituentleri ve Pc'nin materyal içinde kendi kendine asosiyasyon olma derecesini kapsar.

Spin kaplama, vakum sublimasyon ve L-B teknolojisiyle ince film çalışmaları yapıldı. Şu anda Pc'lerin NLO özelliklerinin elektrooptik cihazların kullanımında daha optimum duruma ne şekilde getirilebileceği bilinmemektedir.

Fakat, Pc'lerin bir NLO özelliği onların şiddetli kırmızı ve IR ışık kaynaklarından gözleri korumak amacıyla kullanımına eğilim gösterir. Optik sınırlama (OL) maddenin şiddetli ışığa maruz kaldığı zaman, absorptansını yükseltme kabiliyetine dayanır. Amerika Deniz Kuvvetleri araştırma laboratuvarında çalışan James Shirk ve Arthur Snow ve arkadaşları tetracumylphenoxy Pc'nin Pb^{+2} ile kompleksleşmesinin molekülün OL performansını artırdığını göstermiştir [18,25]. Diğer ağır metal katyonlar da OL için uygundur. Işık absorptansını 670-850 nm arasında Pc kullanmak (8), (9), (10) gibi dengelemek, OL maddelerinin belli tip laserlere karşı korunmasını sağlayacaktır.

2.1.5. Katalizör ve Redoks Davranışları

Geçiş metalleri içeren ftalosiyaninler pek çok sayıda prosesleri etkin biçimde katalizler. Bunlar oksijenin hidrojenle elektroindirgenmesini içerir. Bu olay genellikle hidrojen peroksit vermek üzere $2e^-$ indirgenmesi ile olur.

Fakat bazen su 4 elektron indirgeme mekanizması üretir. Eğer bu reaksiyonlar uygun bir elektrot yüzeyine taşınırsa, hidrojen temiz ve direkt şekilde elektrik kuvvetine dönüşür.

Bu işlemde, yaygın fakat pahalı Pt elektrotlar yerine, yüzeyine Pc absorbe ettirilmiş yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit elektrotlar daha ucuz yakıt pili olarak kullanılabilir.

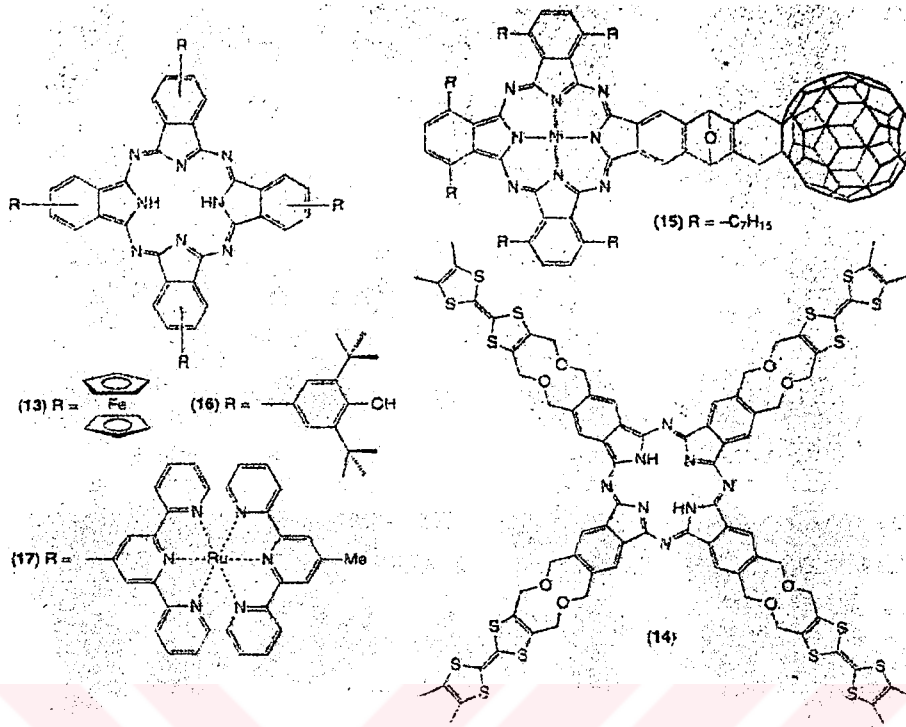
York Üniversitesi'nden Barry Lever'ın grubu Kanada'da (2) veya (7)'nin 4 periferel taç eter grubuyla süstitüe halinin grafik üzerine absorbe olma eğiliminden dolayı 4- elektronun işlemi gösterdiğini ortaya koymuştur [10,13,22,24].

FePc (2) ve CoPc (7) varlığında oksijenin artan reaktivitesi tiyollerin oksidasyonuna yardım eder. Bu, Merox proseslerinde petrolün (2) varlığında saflaştırılmasının temelidir [29]. Benzer şekilde (7) ile birleşen polimerler, hidrojen sülfürü okside edebilme yeteneklerinden dolayı Japonya'da deodorant olarak geliştirilmektedir [30]. Bu Pc'ler alken ve alkanların oksidasyonunu da katalizler, fakat aynı zamanda katalitik etkinliklerini düşüren kendi kendine oksidasyona uğrarlar.

Bu sorunu Moskova Lomonsov Stute Üniversitesi'nde çalışan A.N. Zakharov ile E.I. duPont Nemours araştırma laboratuvarında çalışan Norman Herron'un geliştirdiği "Şişedeki Gemi" yaklaşımı kullanılarak (2)'yi Y- tipi zeolit boşlukları içinde tutarak giderebiliriz [25,37]. Ftalonitril zeolit porlarıyla karşılaştığında Fe^{+2} varlığında tetrasiklomerizasyona uğrar ve (2)'yi verir. Oluşan Pc molekülleri inorganik şebekeden geçmek için çok büyüktür. Fakat zeolit'in porlu yapısı küçük organik moleküllerin geçmesine izin verir. (2)'nin tutulan molekülleri birbirlerini okside edemeyecek kadar birbirinden uzaktır.

Leuven Üniversitesi'nde Belçika'da Rudy Parton ve arkadaşları bir polimer zarına tutunmuş, zeolit'e hapsedilmiş (2)'nin reaktivitesi ve seçiciliği üzerinde çalışmışlardır [37]. Sonuç olarak oksijenin substrutlarla birleştiği ve pek çok biyolojik fonksiyonlarda rol olan porfirin içeren sitokrom - P450 enzimine çok benzer davranışlar gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Geçiş metal iyonlarının kompleksleşmesine ilave olarak, uygun substituentler bağlanarak Pc'lerin redoks özellikleri değiştirilebilir (Şekil 2.1.5.).



Şekil 2.1.5. Redoks aktif süstitüentli ftalosiyeninler.

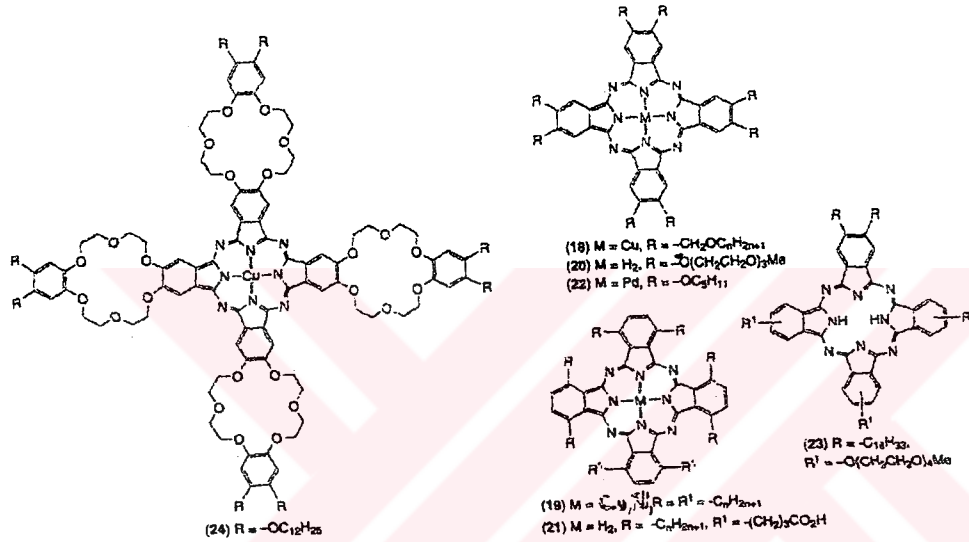
Örneğin York Üniversitesi Kanada'dan C. Leznoff'un grubu 4 ferrosen süstitue Pc (13)'ü hazırladı [10,13,22,24]. Durham Üniversitesi'ndeki Martin Bryce ve grubu, (14)'deki gibi okside olabilen tetratiüfulvaleni (TTF), Tübingen Üniversitesi'nde çalışmalarını sürdüren Michael Hanack'un grubu (15)'e benzeyen indirgenebilen C_{60} alt birimini içeren Pc türevlerini hazırladı [38,39,40]. Dr. Mc Keown Manchester Üniversitesi'nde (16) gibi sterik engelli fenollerin direkt olarak bağlandığı Pc'ler sentez edilir; ve Q bandı dalga boyunun, kolay okside olabilen süstitüentlere bağlı olduğunu gösterdiler [41,42].

Son zamanlarda Nagao Kobayashi ve arkadaşlarının Shinsu ve Tohaku Üniversitesi'nde yaptığı ilginç bir araştırma, (17) gibi Pc makrohalkasının periferik kısımlarına Ru^{+3} gibi redoks aktif metal iyonları için uygun donör grupların yerleştirilmesini içeriyor. Bu kavram optoelektronik ve katalitik özellikleri ile çok çekirdekli polimerik birimlerin elde edilmesini sağlayacaktır. [43].

2.1.6. Ftalosiyenin Yapılarının Kontrolü

Pek çok uygulama alanında Pc malzemenin kristal şekli çok önem taşır. Pc maddelerinin optik ve elektronik özellikleri, bağlı oryantasyonu ve Pc moleküllerinin birbiri arasındaki uzaklığına bağlıdır.

15 yıldır substitüentsiz Pc'lerden farklı olarak kendi kendine düzenlenebilme (self-assembling) gösteren yeni Pc türevleri sentezlenmektedir. Pc'lerin düzlemsel ve aromatik yapısı kolonar yapıya kuvvetli eğilim gösterir (Şekil 2.1.6.1.) 1982'de J. Simon ve Christian Piechocki Paris'te periferik alkil yan zincirlerin ısıtıldıklarında kolonar dört sıvı kristal oluşturduğunu (18) bulmuştu [44].



Şekil 2.1.6.1. Düzenli Kolonar Materyaller Oluşturan Ftalosiyenler

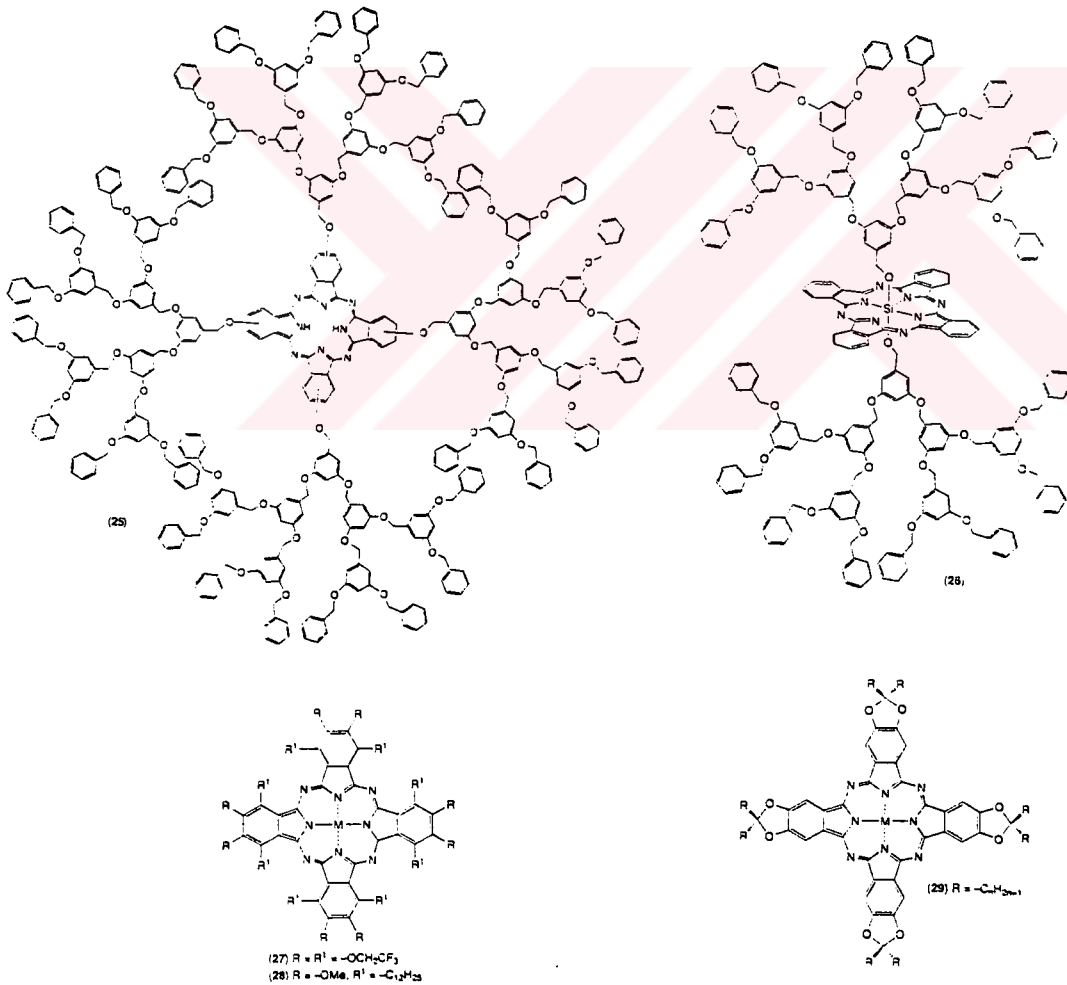
Birkaç yıl sonra Mike Cook'un grubu periferik olmayan esnek alkil gruplarının (19) aynı davranışı gösterdiğini ortaya koymuştur [45]. Mc Keown Manchester'da kolonar agregat oluşumundan dolayı sulu çözeltide sıvı kristal oluşturan suda çözünür oligo (etilenoksi) yan zincirli Pc'ler hazırlamıştır [46]. Sıvı kristaller anizotropik, yarı-düzenli sıvılar olup kuvvetli elektrik veya magnetik alanlarda molekülleri yönelme gösterir. Pc sıvı kristalleri anizotropik elektronik ve foto iletkenlik gösterirler. Çünkü yük taşıyıcıları Pc kabuklarının π sistemlerinin çakışmasından dolayı kolon içinde daha verimli şekilde göç edebilirler.

Çoğu elektronik, optik veya optoelektronik cihazlar için kolay üretilen ince filmlere ihtiyaç vardır. LB tekniği ile ağır fakat hassas bir şekilde çözünür Pc'lerin ince filmleri hazırlanır. Bu filmler hava-su ara yüzeyinde hazırlanır ve tabaka tabaka bir substrata transfer edilir. Genellikle (21) gibi amfifilik bileşikler oldukça düzenli LB filmleri oluşturmakta kullanılırlar (42). Fakat (22) gibi bazı hidrofilik grubu

olmayan Pc türevleri, tabakalar içinde Pc moleküllerinin kendi kendine organize olmasıyla kolonar agregatlar meydana getiren çok düzenli LB filmler oluştururlar. Bunun için bustrat yüzeyine paralel dizilirler.

(24) gibi ilginç bir Pc'yi Nijmegen Üniversitesi'nde Roland Notte'un grubu hazırladı. Bu bileşik suda, sıcak CHCl_3 'da çözünür ve çözelti soğutulduğunda bir jel haline gelir. Çünkü uzun fakat çok ince molekül parçaları oluşturur. Bu parçalar moleküler kablo olarak kullanılabilir. Çünkü kendiliğinden olan iyonik ve elektronik iletkenlik olasılığı vardır.

Pc'lerin kolonar agregat oluşturması her zaman istenmez. Örneğin Q bandı maviye kayar ve komşu Pc moleküllerinin π sistemleri arasındaki yüz yüze girişimlerden dolayı bant genişler. Katı halde bu tür etkileşimler göstermeyen Pc'lerin sentezi gerekebilir. Bu amaçla periferik konumlarından dendirimer oluşturma yaklaşımı Pc makro halkalarının kendi kendine kolonar düzenlemesini bazen engelleyemez.



Şekil 2.1.6.2.: Ftalosiyeninlerin Katı Halde Assosiye Olmaları

Oldukça küçük Pc çekirdeği 7000 amu civarında kütleli bir dendrimerial kontrolunu sağlar. Fakat 26'yı vermek üzere aynı dendritik substituentlerle merkezi silikon atomunun aksiyel substitusyonu agregasyona izin vermez ve girişim yapmamış bir absorpsiyon spektrumunu veren katı üretilir.

Agregasyon göstermeyen Pc sentezinin diğer bir yöntemi 27 ve 28'de olduğu gibi 16 değişik olası noktaya bir grubun substitusyonudur.

Yan zincirlerin sterik kalabalıklığı, moleküllerin kendi kendine assosiyel olabilecekleri şekilde makrohalka düzleminin dışına iter. Mc Keown ketal bağlar kullanarak alkil zincirlerini Pc'lere bağlayarak benzer sonuçları elde etti [25]. Bu materyallerin spin kaplama yöntemi ile elde edilen filmleri pek çok optik uygulamada kullanılabilir.

Yukarıdaki uygulamalara ilaveten Pc'ler organik ışık yayan diyotlarda, elektro kromik materyaller olarak, polisiklik aromatik hidrokarbon ya da fulleren karışımlarını kromotografik ayırmada substrat olarak, azot içeren karbon nanotüplerde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Kısacası Pc'lerin fonksiyonel materyal olarak kullanılmaları hızla gelişmektedir. Pc'nin bulunuşu bir tesadüfün sonucu olmasına rağmen, akademik ve endüstri araştırmaları arasındaki dinamik bağlantıyı kurmada çok önemli yeri vardır.

2.2. Farklı Heteroatomlar İçeren Makrosiklik Bileşikler

2.2.1. Kükürt İçeren Aza-taç Makrohalkalar

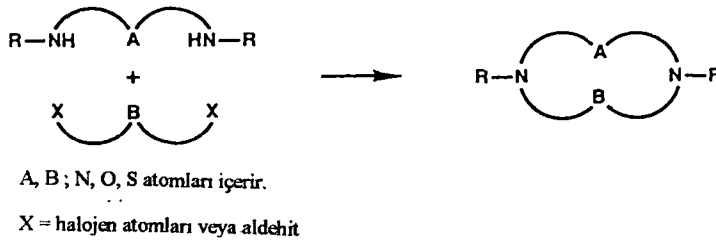
Makrohalka kimyasının başında, halkalı bis şiff bazı şeklindeki tiyaaza-taç makrohalkaları, template etkiyle halka-kapanma reaksiyonlarıyla hazırlanıyordu. Genelde imin çift bağları indirgenmez ve template metal iyonları uzaklaştırılmazdı. (Thompson ve Bush, 1964; Urbach ve Bush, 1973) [48,49]. Bu makrohalkalı imin kompleksleri tiyaaza-taçların hazırlanması için başlangıç maddeleri olabilir. Burada tiyaaza taç makrohalkalarının iki genel metodu listelenmiştir.

Bunlardan birincisi iki merkaptanın nükleofil olduğu ve iki C-S bağının oluşumu için halka kapanması. Halka kapanması için verim % 50'nin altındadır (Şekil 2.2.1.1.)



Şekil 2.2.1.1. Halojen veya tosilat ile halka kapaması

İkinci metodta ise verim birinci metoddan daha fazladır (Şekil 2.2.1.2.)



Şekil 2.2.1.2 C-N bağı oluşumu için halka kapanması

2.2.2 C-S Bağı Oluşumu İçin Halka Kapanması

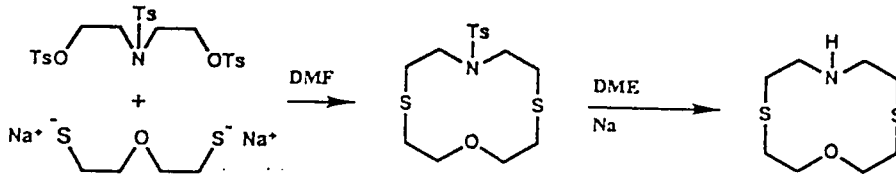
Doymuş tiyaaza-taç makrohalkalarından birisi Black ve Mc Lean (1969, 1971) tarafından hazırlanan S_2ON 'dir (Şekil 2.2.2.1).



Şekil 2.2.2.1. Düşük verimle S_2ON makrohalka sentezi

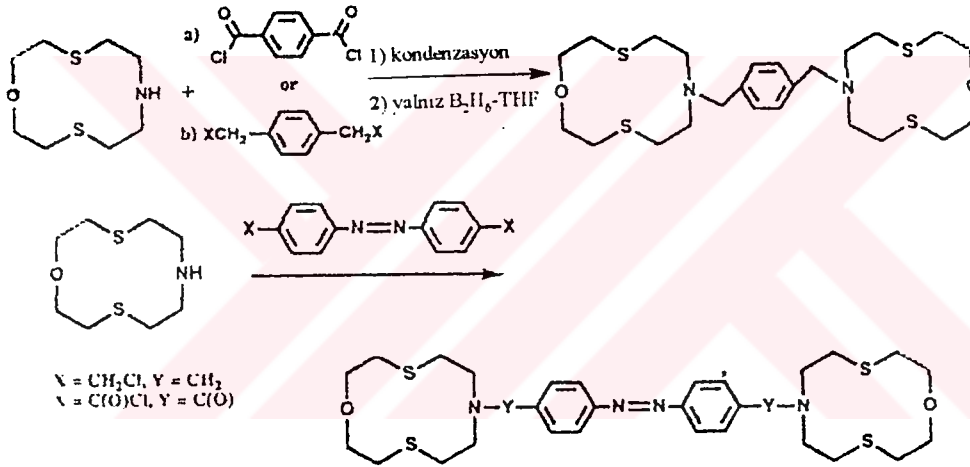
Black ve Mc Lean 3-oksa-1,5-pentandiyolle 3-aza-1,5-dibrompentanı etanolde reaksiyona sokup, baz kullanarak S_2ON 'i % 18 verimle elde ettiler [50]. Diğer yazarlar % 32'ye varan verimlerle aynı yöntemle benzer taçlar hazırladılar (Shinkai ve arkadaşları, 1984). % 38 verimle Youinou ve arkadaşları 1986'da daha kuvvetli bazları kullandılar.

Ditiyaaza-taç makrohalkaları N-tosil taçları oluşturmak üzere N-tosil korumalı başlangıç maddelerinden çıkılarak hazırlandı. Bu bileşiklerde toplam % 30 verimle sekonder amin fonksiyonu içeren makrohalka oluşturmak için tosil kesilebilir (Şekil 2.2.2.2.).



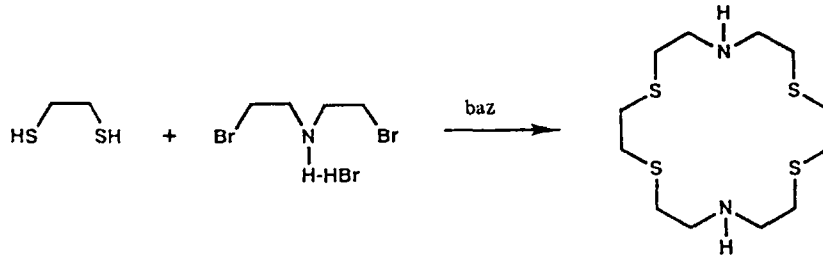
Şekil 2.2.2.2. Yüksek verimle S₂ON makrohalka sentezi

Sekonder amin içeren makrohalkalar, iki ditiyaza-taç birbirine bağlamak için iki fonksiyonel grup içeren bileşiklerle reaksiyona girebilirler. Tereftaloil diklorürün indirgenmesiyle p-ksilille bağlanan NOS₂ taçları elde edildi. Başka bir metotta α, α' -dibromo-p-ksileni kullandılar (Shinkai ve grubu 1984) [51]. Sonraki yazarlar, fotoresponsif bis NOS₂ ligandlarını hazırladılar (Şekil 2.2.2.3).



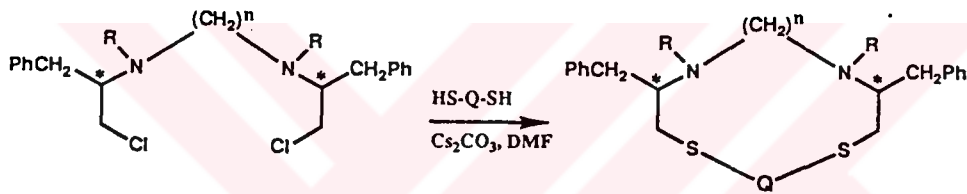
Şekil 2.2.2.3. Bis (NOS₂) sentezi.

[48]N₂S₄ makrohalkası oldukça seyreltik şartlarda, 3-aza-1,5-dibromopentanin 1,2-etanditiyolün disodyum tuzuyla 2:2 halkalaşma reaksiyonuna girmesiyle elde edildi (Şekil 2.2.2.4.) (Black ve Mc Lean, 1969, 1971) [50].



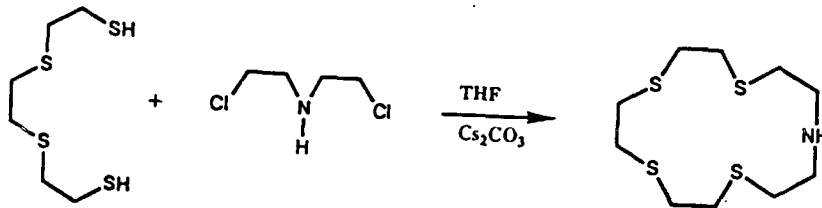
Şekil 2.2.2.4. 2:2 Halkalaşma Ürünü N₂S₄ Makrohalka Sentezi

Lemaire ve arkadaşları 1985'te yüksek verimle tiyaza taş makrohalkaları elde ettiler (Şekil 2.2.2.5) [52].



Şekil 2.2.2.5.: CsCO₃ kullanılarak elde edilen kükürt içeren makrohalkalar.

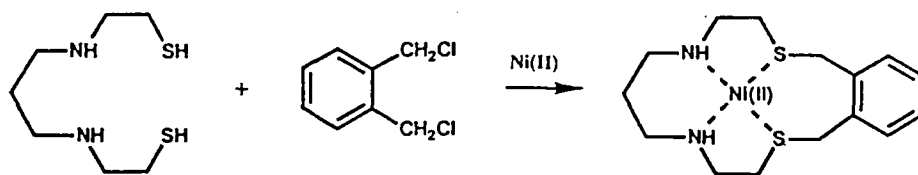
NS₄ % 50 verimle 3-aza-1,5-dikloropentane ve 3,6-ditiya-1,8-oktanditiyol'ün THF çözeltilerinin sezyumkarbonat içeren THF'e damlatılmasıyla elde edildi (Şekil 2.2.2.6) (Pavlishchuck ve Strizhak, 1989) [53].



Şekil 2.2.2.6. % 50 verimle NS₄ sentezi

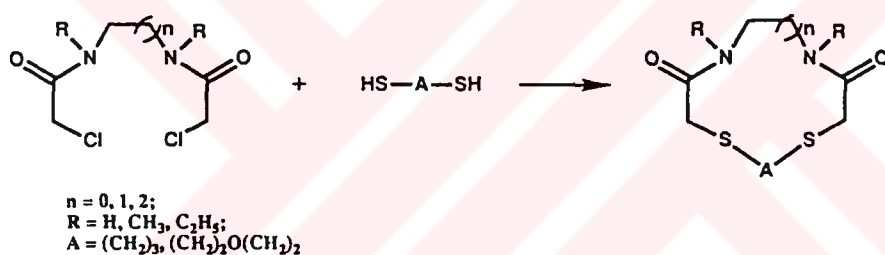
Bu son reaksiyondan önce, tiyataçlar için en iyi verimler DMF'deki sezyumkarbonatta elde edildi. Yukardaki sonuçlar aynı zamanda THF'in halkalaşma reaksiyonu için mükemmel bir çözücü olduğunu gösterir. Tiyollerin sezyumkarbonatla reaksiyonu sonucu oluşan merkaptanlar amin azot atomlarından daha reaktif nükleofil olmasına rağmen, bu yazarlar içteki amin fonksiyonlarını koruma ihtiyaçları duymadılar.

3,7-diaza-1,9-nonanditiyolün α, α' -dibromo-o-ksilenle Ni (II) katalizli reaksiyon sonunda bir benzoditiyadiaza-ta elde edildi (Şekil 2.2.2.7.) (Drew ve arkadaşları, 1980). Halkanın Ni (II) kompleksi, izole edildi. Yazarlar, kompleksten metali uzaklaştırmadılar [54].



Şekil 2.2.2.7. Benzoditiyadiaza-ta sentezi

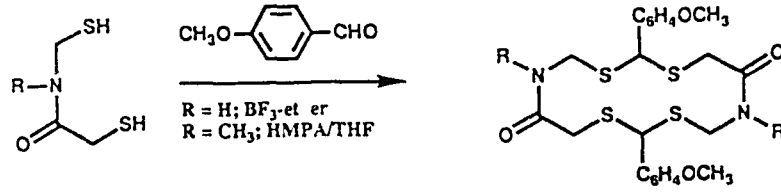
Son zamanlarda tiyazamakrohalkaların hazırlanması için aza-taların sentezinde crab-like metodu kullanıldı. Bir crablike bis- α -kloroamid, DMF veya asetonitrilde sodyum veya sezyum karbonat varlığında bir dimerkaptanla reaksiyona girerek ditiyamakrohalkasını %30-40 verimle oluşturdu (Şekil 2.2.2.8.). (Bradshaw ve Krakowiak, 1990) [55].



Şekil 2.2.2.8. bis- α -kloroamidin ditiyol ile reaksiyonu

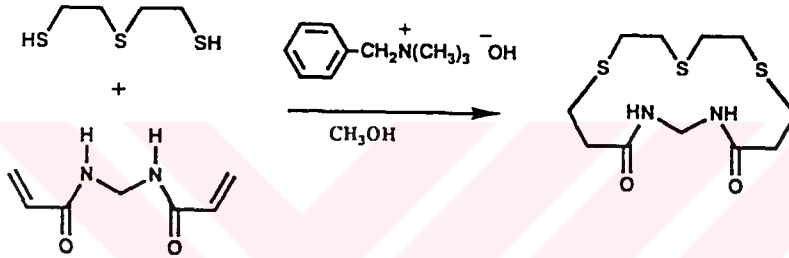
Benzer crab-like bileşikleri azot atomları arasına metilen köprüleriyle birbirine tutunan tiyazaotaların sentezinde kullanıldılar (Ishii ve ark, 1988) Fakat spesifik detaylar verilmedi [56].

C-S bağlarının oluşumuyla tiyaza makrohalkaları için iki yeni metod daha geliştirdiler. 2:2 halkalaşma ürünlerini oluşturmak üzere BF_3 -eterat varlığında metilen klorür içinde dimerkaptanlarla anisaldehit reaksiyona girdi (Şekil 2.2.2.9.) (Cynkier ve arkadaşları, 1979) [57].



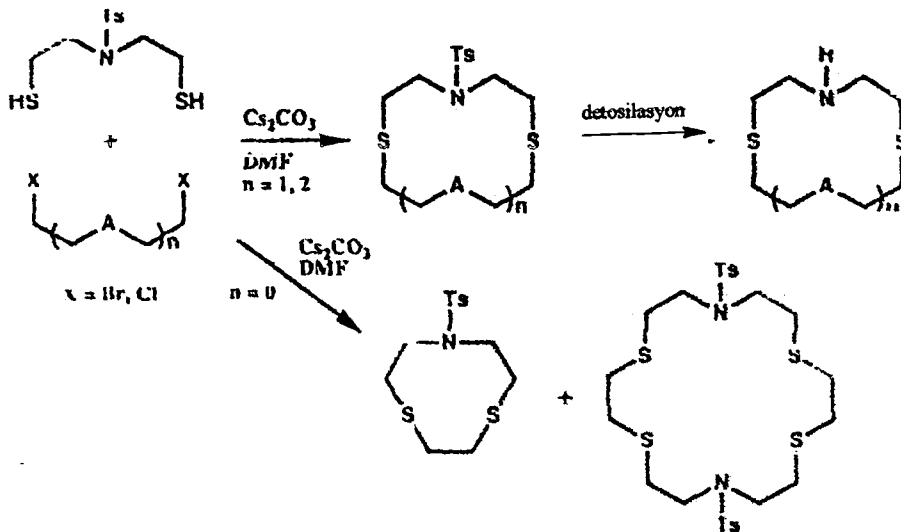
Şekil 2.2.2.9. Çözünmeyen 2:2 halkalaşma ürünü

Bir ditiyolün aktiflenmiş bir dienle reaksiyonu ikinci bir işlem olarak uygulanır (İshii ve arkadaşları, 1988), patentte hiçbir detay verilmemiştir (Şekil 2.2.2.10). [56].



Şekil 2.2.2.10. Bir ditiyolün bir dirençle reaksiyonu

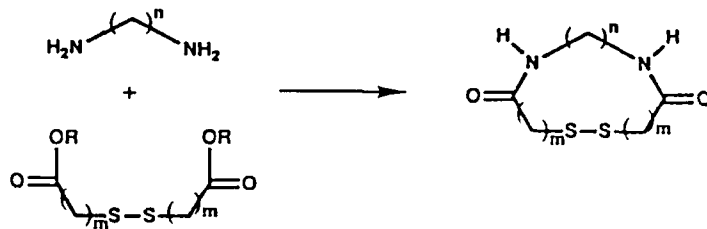
2.2.2.6, 2.2.2.7. şekillerine benzer, çok daha yeni bir metoda göre içteki amin azot atomu bir tosil grubuyla korunduğu zaman halkalaşma adımıyla yüksek verim olduğu görülmüş (Şekil 2.2.2.11.).



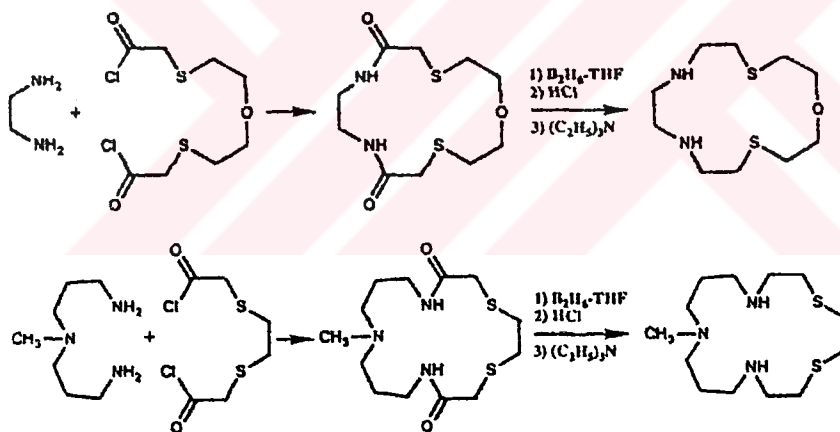
Şekil 2.2.2.11. İç azot atomlarının korunduğu yeni bir sentez yöntemi

2.2.3.C-N bağı oluşumu için halka kapanması

Substituesiz 10, 11, 13 üyeli halkalı diazadisülfürler, etilen veya trimetilendiaminin ditiyasetikasidin esterleriyle olan reaksiyonu sonucu ya da 3.3'-ditiyadipropiyonik asitle solventsiz ortamdaki reaksiyonuyla iyi verimlerle sentezlendi (Owen ve Fayadh, 1970; Owen ve arkadaşları, 1973) (Şekil 2.2.3.1.) Substitue diaminler kullanılınca, ürün oluşmadığı görüldü [58,59].

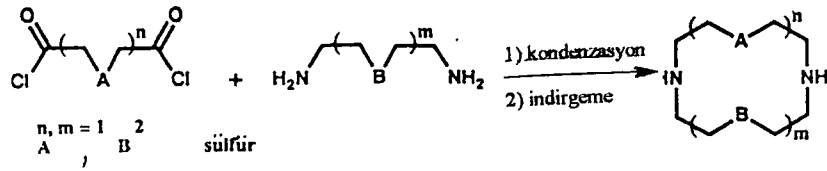


Şekil 2.2.3.1. Substituesiz 10-, 11-ve 13 üyeli halkalı diazadisülfürlerin sentez yöntemi



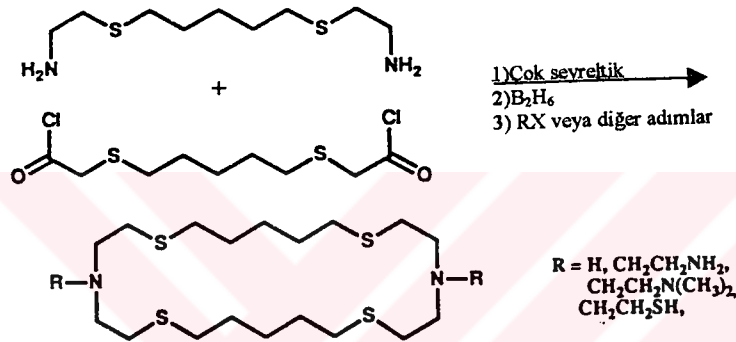
Şekil 2.2.3.2 Halkalı, kükürt içeren diamidlerin sentezleri

Bir diasid diklörtürle diamin reaksiyonunu yine benzer oldukça seyreltik şartlarda Lehn ve arkadaşları tarafından bir dizi tiyaza-taçları sentezlemek için kullandılar (Şekil 2.2.3.3) (Alberts ve grubu, 1977, Dietrich ve grubu 1970, Lehn ve grubu, 1983) [60,61,62].



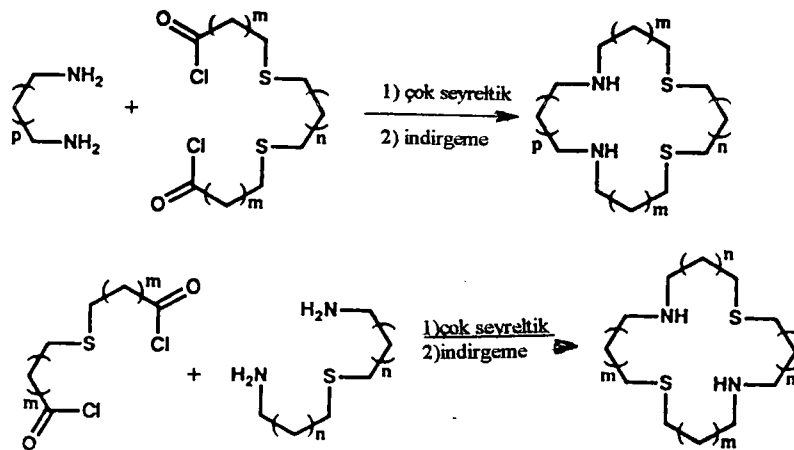
Şekil 2.2.3.3. Tiyaaza-taç sentezi

Halkalı diamidler % 50'ye varan verimlerle elde edilirken indirgenme % 50 verimle elde edildi. Aynı tip işlem, çeşitli yan zincirlerle substitue olan N_2S_4 sentezinde kullanıldı (Şekil 2.2.3.4) (Agnus ve arkadaşları, 1979, 1984) [63].



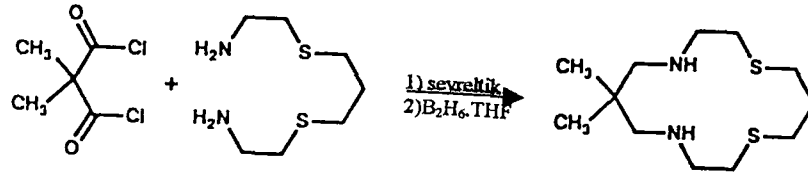
Şekil 2.2.3.4. Çeşitli yan zincirlerle substitue N_2S_4 makrohalka sentezi

Çoğu zaman yan zincirler, halka hazırlandıktan sonra bağlandı. İki kükürt ve iki azot atomu içeren bir seri makrohalka uygun diasiddiklorürle ve diaminlerle % 37-64 verimle hazırlandı (Şekil 2.2.3.5.) (Siegfried ve Kaden, 1984). Halkalı diamidler % 34-64 verimle boranla indirgendiler [64].



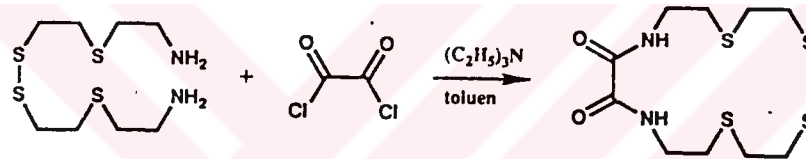
Şekil 2.2.3.5. Düşük verimle diazaditiya içeren makrohalka sentezi

Benzer bir ditiyadiaza makrohalka, kloroformda dimetilmalonil diklorür'ün sezyum karbonat varlığında bir kükürt içeren diaminin reaksiyonu sonucu oluştu (Şekil 2.2.3.6) (Kimura ve ark., 1989) [65].



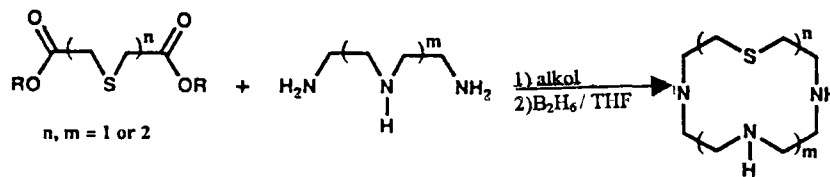
Şekil 2.2.3.6. Yüksek verimle ditiyadiaza makrohalka sentezi

Bir tetratiyadiaza makrohalkasını hazırlamak için oksalildiklorür kullanıldı. Bir tetratiyadiazin, % 80 verimle makrohalkalı diamidi oluşturmak üzere oksalildiklorürle reaksiyona girdi (Şekil 2.2.3.7) (Vorankov ve grubu; 1979) [66,67].



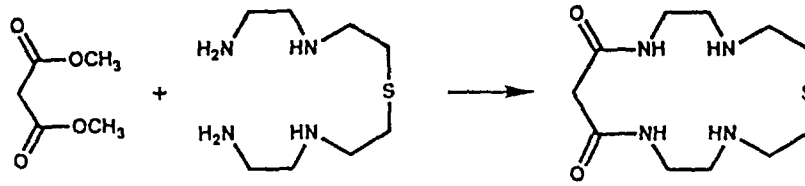
Şekil 2.2.3.7. Tetratiyadiaza makrohalka sentezi

Bir diesterle diaminin reaksiyonu kükürt içeren makrohalkaları oluşturdu. Pek çok tiyaaza makrohalkalar, % 15-40 verimlerle kükürt içeren diesterlerle poliaminlerin reaksiyonu sonucu sentezlendiler (Şekil 2.2.3.8.)



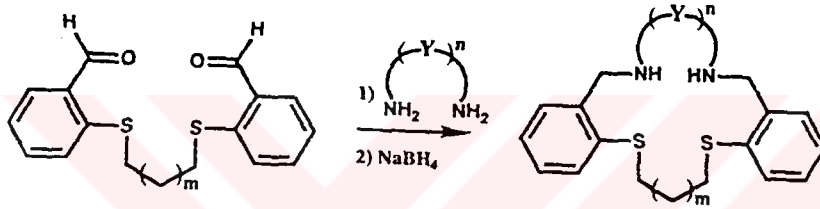
Şekil 2.2.3.8. Çeşitli tiyazamakrohalka sentezi

Halkalı diamidler, lityumalüminyumhidrürün dioksan veya THF'deki çözeltisiyle indirgendiler. Dimetilmalonat % 36 verimle bir monotiyatetraaza-taç hazırlamak için kullanıldı (Kimura ve arkadaşları, 1984) [68].



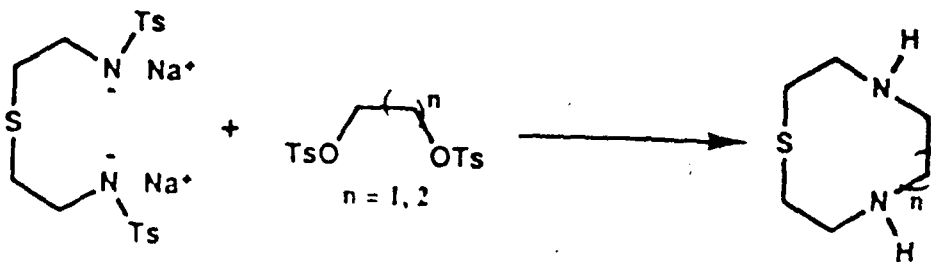
Şekil 2.2.3.9. Monotiyatetraaza makrohalka sentezi

Çeşitli diaminlerin ve aromatik dialdehitlerin siklokondenzasyonu tiyaaza-taç makrohalkalar için kullanışlı bir yoldur. Oluşan şiff bazları, NaBH_4 ile indirgendiler. (Şekil 2.2.3.10) (Baldwin ve ark., 1987) Lindoy ve Smith, 1981) [69,70].



Şekil 2.2.3.10. Aromatik grup içeren diazadithia makrohalka sentezi

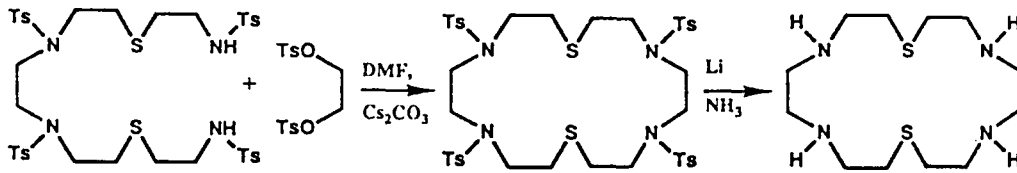
Hart ve arkadaşları N_2S bileşiklerinin eldesi için iki metod araştırdılar. İlk metod, tiyodietilen glikolün ditosilat türevinin N, N'-ditosiletilendiaminin sodyum tuzuyla reaksiyonuydu. Bu metodla N_2S yapısına ulaşamadı. İkinci yöntemle göre %10 verimli N, N'-ditosilbis (2-amino-etil) sülfür, ürünü verdi. (Şekil 2.2.3.11) (Gahan ve ark., 1982) [71].



Şekil 2.2.3.11. Diazamonotiya grubu içeren farklı makrohalkaların sentezi

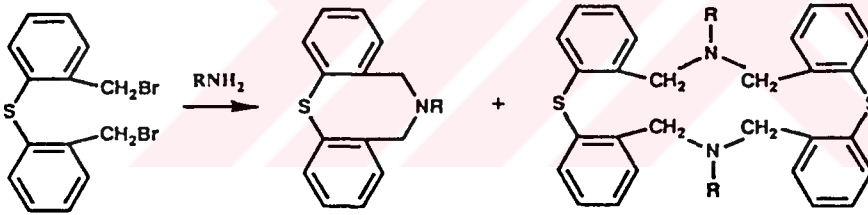
Aynı bileşik Boeyens ve arkadaşları tarafından çözücü olarak DMF kullanıldığı zaman % 49 verimle elde edildi. (Boeyens ve arkadaşları, 1985) N_2S 'in, 1, 3-propanditosilat kullanılarak % 27 verimle halkalaşma reaksiyonu için kullanıldığını, kaydettiler ($n=2$) [72].

Sezyum karbonat varlığında DMF içinde bir per-N-tosilditiyatraaminle 1,2-etanditosilatın reaksiyonu sonucu %62 verimle bir N_4S_2 makrohalkası oluştu. (Craig ve arkadaşları, 1989). Tosil kesme amonyakta lityum metaliyle % 64 verimle gerçekleşti (Şekil 2.2.3.12) [73].



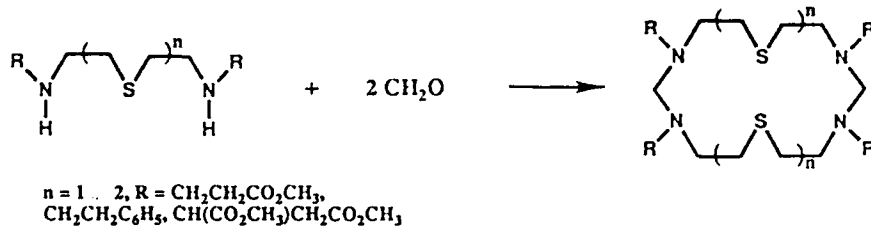
Şekil 2.2.3.12. Tetraazaditiya makrohalka sentezi

1:1 ve 2:2 katılma ürünleri için bis (2-bromometilfenil) sülfürlerin bir primer aminle reaksiyonu sonucu oluştuğu görüldü (Şekil 2.2.3.13) (Tanaka ve grubu, 1973) [74].



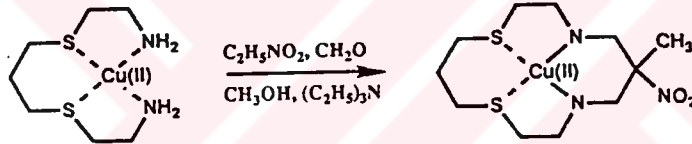
Şekil 2.2.3.13. Makrohalkada kükürt atomu ihtiva eden aza-taç makro halkaları

Çok nadir olarak tetrabenzoditiyadiaza-16-crown-4 (2:2 halkalaşma ürünü) % 31'den fazla olmayacak şekilde oluştu. Formaldehitin 3,6-ditiya-1,8-oktandiamin ve 3-tiya-1,5-pentandiaminin türevleriyle metanoldeki reaksiyonu sonucu %60 ve % 82 verimle iki azotun birbirine metilen köprüleriyle bağlandığı makrohalkalar elde edildi (Şekil 2.2.3.14.) (Voronkov ve grubu, 1988, 1989) [75].



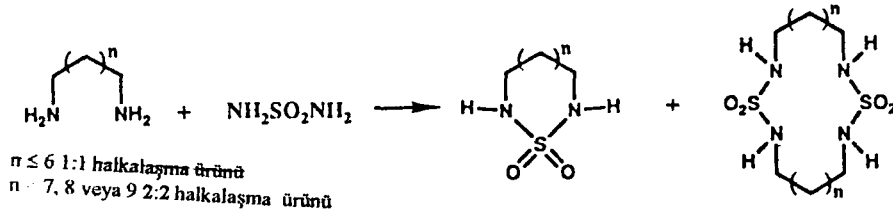
Şekil 2.2.3.14. Metilen köprülü tetraazaditiya heteroatomlarını içeren çeşitli moleküllerin sentezi

Biyolojik sistemler için sentetik makrohalkaların model olarak kullanılması dikkat çekti. 3,7-ditiya-1,9-nonandiamin- Cu (II) perklorat ve nitroetanın sıvı formaldehitte metanol içinde trietilamin varlığında reaksiyonu sonucu N_2S_2 -donör içeren bir makrohalka seti hazırlandı (Şekil 2.2.3.15) (Comba ve grubu 1988) [76].



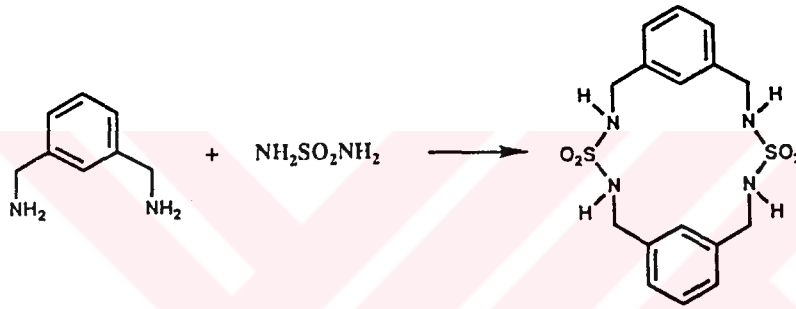
Şekil 2.2.3.15. Diazaditiya donor grubu ihtiva eden bakır (II) kompleks sentezi.

Etilendiaminin diisosiyanat türevi ile THF'de kükürtlü diamin veya glikoller reaksiyona girerek, kükürtlü, azotlu, bazen oksijenli makrohalkalar oluşturulmuştur. (Şekil 2.2.3.16.). Patentte bu reaksiyona ait hiçbir detay verilmedi.



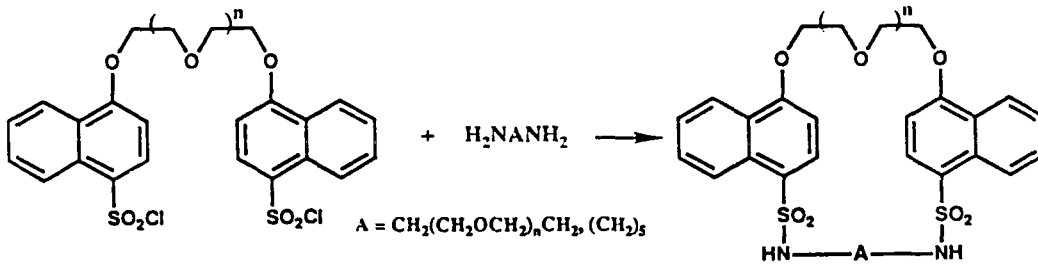
Şekil 2.2.3.18. Diaminlerin sülfamidlerle halkalaşma reaksiyonu.

Bu yazarlar aynı zamanda m-fenilen diaminle sulfamidin reaksiyona girmesi sonucu 2:2 halkalaşma oluşturduğunu kaydettiler (Şekil 2.2.3.19.)



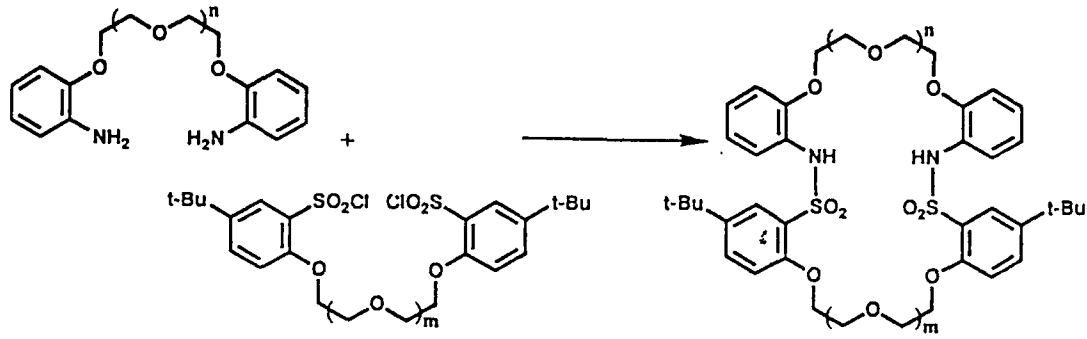
Şekil 2.2.3.19. m-fenilendiaminin sulfamidle verdiği makrohalka sentezi

Diğer makrohalkalı bis-sulfonamidler, THF'te ya da diglimde Na veya K karbonat varlığında alifatik diaminlerin bis-naftalensulfonildiklorürleriyle reaksiyonu sonucu oluşturuldu. (Şekil 2.2.3.20.)



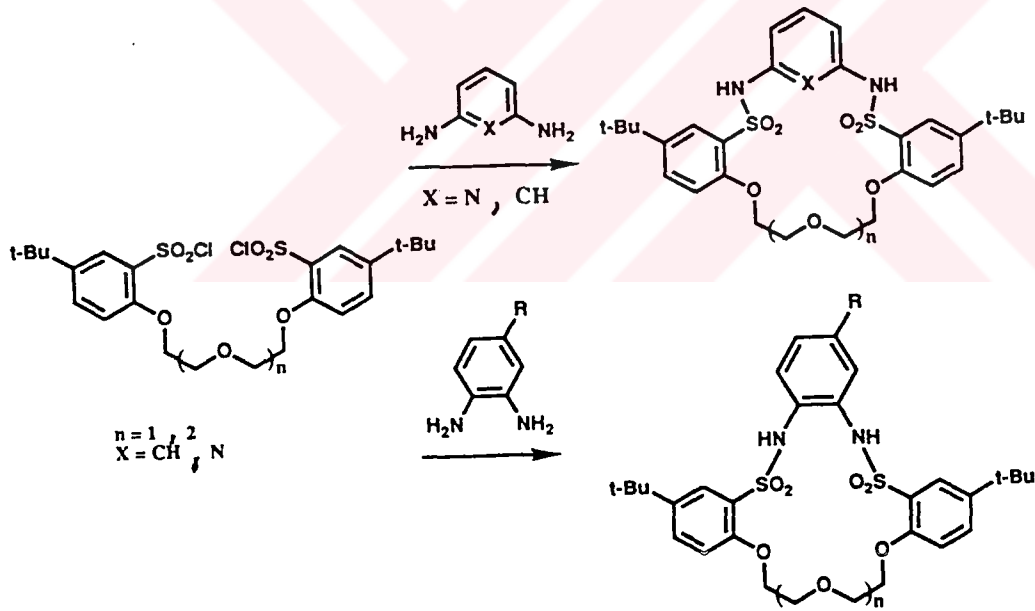
Şekil 2.2.3.20. Bis sülfonamid içeren makrohalka sentezi

Bradshaw, Biernat ve grupları, piridini baz olarak kullanıp kloroformda -70°C bis-anilin-tipi bileşiklerle bis (benzen-sulfonyl) diklorürleri reaksiyona sokarak, pek çok sayıda benzer makrohalkalı bis (sulfonamid)ler sentezlediler (Şekil 2.2.3.21) (Biernat ve grubu, 1987; Bradshaw ve grubu, 1987) [78].



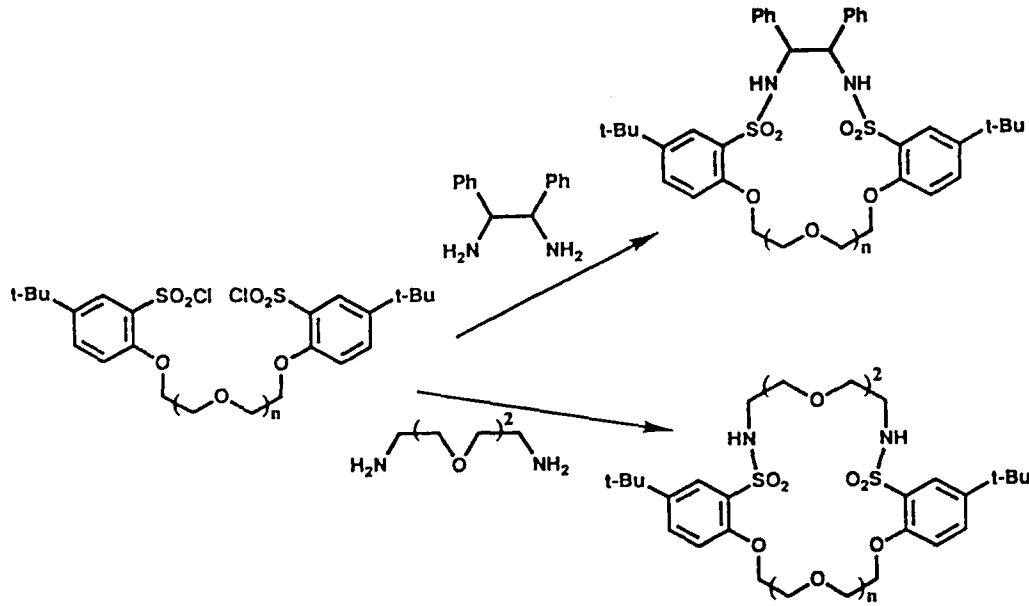
Şekil 2.2.3.21. Bis (benzen sülfonil) diklorürlerin bis-anilin tipi bileşiklerle oluşturduğu bis-sülfonamidlerin sentezi

Makrohalkalı bis-sulfonamidlerin büyük bir grubu Bradshaw ve Biernat grubu tarafından sentezlendi. Bis (4-*t*-butil-2-klorosulfonylfenil) oligoetilenoksi eter çıkış maddesi, 2,6-diaminopiridin ve 1,2-ya da 1,3-diaminobenzenle reaksiyona girerek, iki benzo ve bir piridino veya 3 benzo altı halka içeren makrohalkalı bis-sulfonamid oluşturdu. (Biernat ve grubu 1986, 1987; Bradshaw ve grubu, 1987) (Şekil 2.2.3.22.) [78].



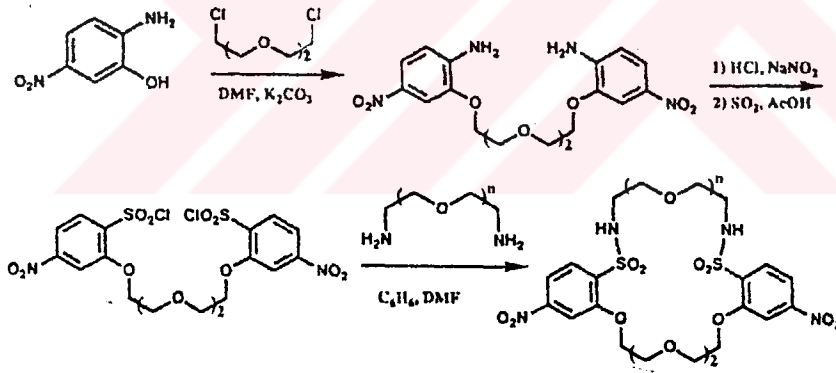
Şekil 2.2.3.22. Dibenzo monopiridin veya tribenzen altı halkalı makrohalkaların sentezi

Bis (benzensulfonil) diklorürle diğer bazı alifatik diaminler reaksiyona girerek başka makrohalkalı bissulfonamidleri oluşturdular (Şekil 2.2.3.23) (Bradshaw ve arkadaşları, 1987) [78].



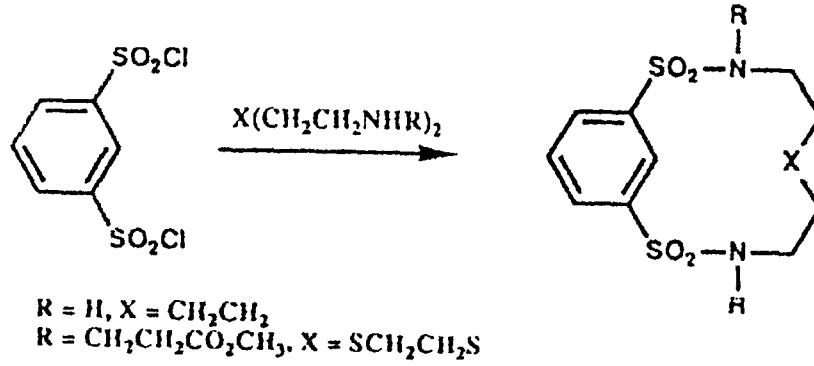
Şekil 2.2.3.23. Değişik bis-sülfonamid makro halkalarının sentezi

Son zamanlarda, ilk aşamada amin grubunun korunmasına gerek kalmadan 5-nitro-2-amino fenol kullanılarak bis-sülfonamido-taçar sentezlendi. Aminofenol, DMF'te K_2CO_3 varlığında 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktanla reaksiyona girerek ara ürün diamini oluşturdu (Şekil 2.2.3.24) (Dziomko ve grubu, 1989) [79].



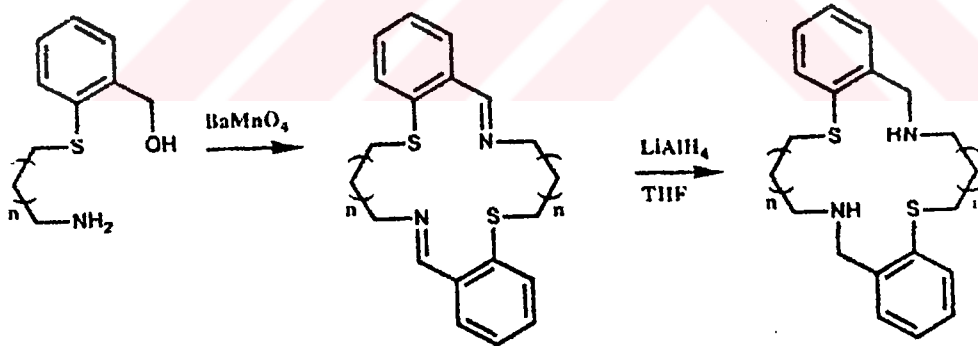
Şekil 2.2.3.24. Bis-sülfonamido-taçarların sentezi

Burada, amin azotundan ziyade fenoksit alkil halojenürle reaksiyona girdi. Farklı koşullar altında (yüksek sıcaklık) aynı reaktanların makrohalkalı benzoaza taçar vermesi ilginçtir. İkinci adımda amin grupları, Sandmayer-benzeri bir reaksiyonla sülfoniklorür gruplarına dönüştürüldüler. Oluşan bis (benzensulfonyl) diklorür bir diamine reaksiyona girerek, % 20 verimle makrohalkalı benzobis-sülfonamid oluşturdular. İki makrohalkalı benzobis-sülfonamidler 1,3-benzendisulfonyl diklorürün iki farklı diamine reaksiyonu sonucu sentezlendiler (Şekil 2.2.3.25) (Vodronkov ve grubu, 1988) [75].



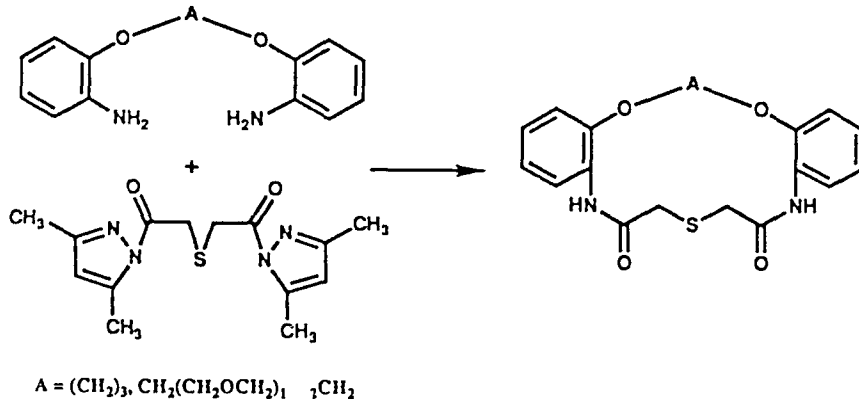
Şekil 2.2.3.25. Benzo-bis sülfonamid makrohalka sentezi

Yeni makrohalkalar sırasıyla % 65 ve % 75 verimle elde edildiler. o-(3-amino-1-tiyapropil) benzaldehidin ya da o-(4-amino-1-tiyabutil) benzaldehidin spontane çift kondenzasyonu N_2S_2 veya N_2S_2 makrohalkasını verdi. Aldehitler, benzilalkol analoglarının $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ tarafından yükseltgenmesi ile elde edildiler. İki makrohalkalı şiff bazı, THF'te LiAlH_4 ile doymuş N_2S_2 makrohalkasına indirgendi (Şekil 2.2.3.26).



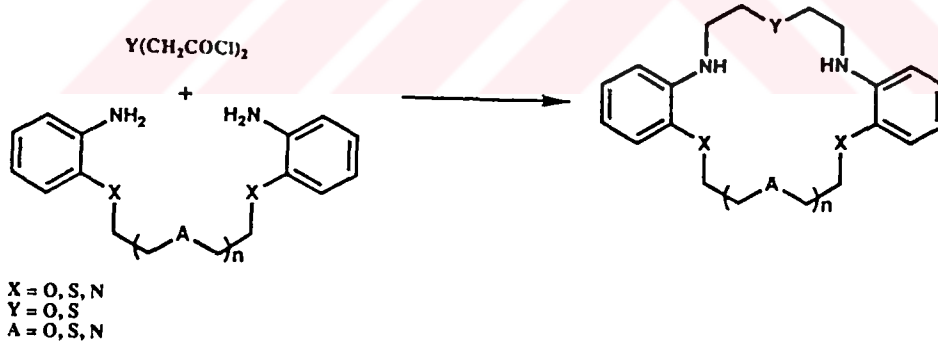
Şekil 2.2.3.26. Diazaditiya donor grupları ihtiva eden şiff bazının indirgenme reaksiyonu

Aktif karboksilik asit bileşikleri halka kapama reaksiyonları için kullanışlı açılma reaktanlarıdır. Örneğin, dibenzomakrohalkalar %20 verimle dimetil, pirazol aktifleşmiş amidlerden elde edildiler (Şekil 2.2.3.27).



Şekil 2.2.3.27. Karboksilik asit bileşiklerinin primer aminlerle verdiği diazadioksamonotiya makrohalka sentezi

Aktif karboksilik asit bileşikleri yerine asit klorürleri kullanılarak, Şekil 2.2.3.27 işlemindeki ürünlere benzer maddeler sentezlendi. Çünkü diasid diklorürler çok reaktifler, çok seyreltik ortamlarda iyi verimle halkalaşma ürünlerini oluştururlar (Şekil 2.2.3.28) (Formanovskii ve Murakhovskaya, 1985) [80].



Şekil 2.2.3.28. Diasitdiklorürlerin asiklik aminlerle makrohalka oluşumu

2.2.4. Ağır metal iyonlarının farklı donör grupları ihtiva eden makrosiklik ligandlara yerleşme yöntemleri

Organik substratlarla metal iyonlarının tanınması, hem kimya hem de biyokimya için çok önemlidir. Fakat bazı temel kurallar olmasına rağmen, farklı donör tipleri ile girişim yapan ağır metal iyonlarının tanınması bazen zor olmaktadır. Diğer benzeri

sistemlerle bağlanma olasılığı bazen tahmin edilse bile, ayrıntılı girişimleri seçici modelle rasyonalize etmek oldukça zor olmaktadır. Pek çok klasik analitik reaktanların belirli iyonlar için seçicilik göstermesine rağmen, bunlar önceden yapılan tasarımdan ziyade bu reaktanların tesadüf eseri gözlem sonucu bulunmuştur.

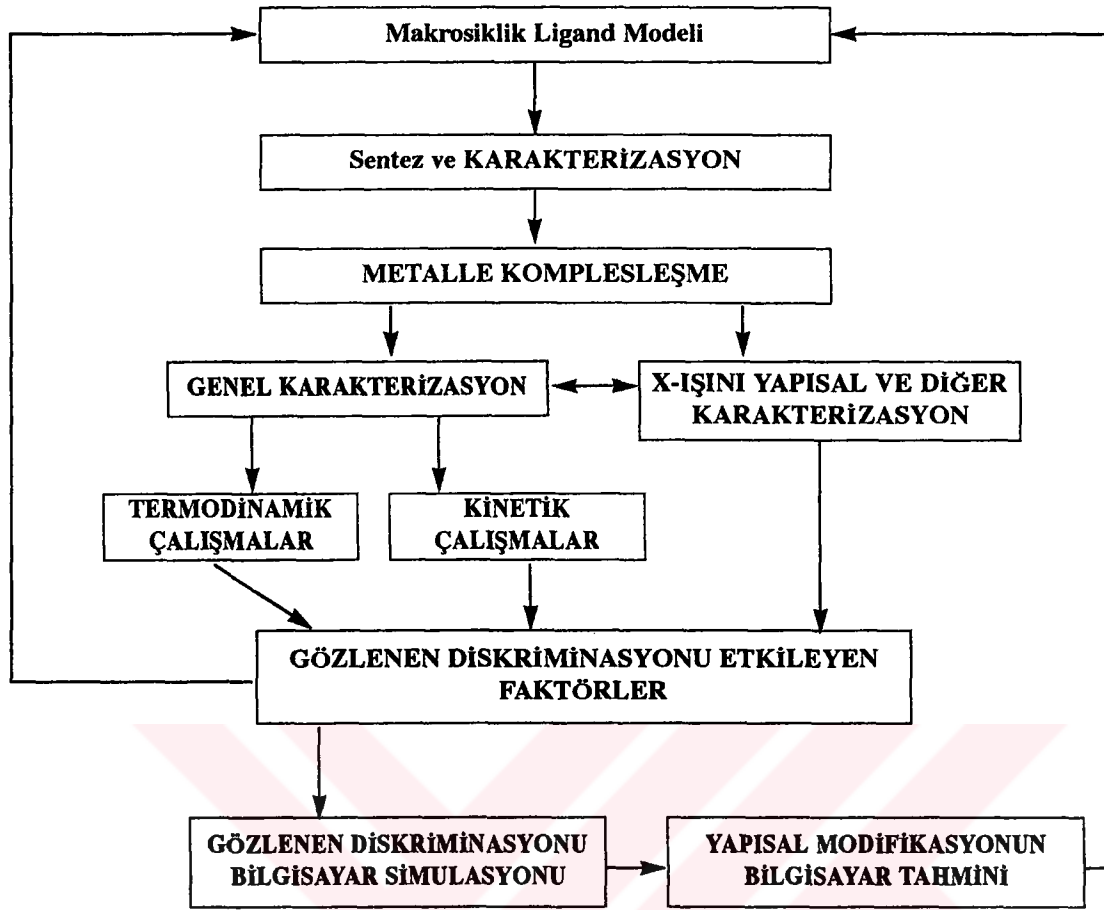
Genel parametreler yanında, verilen bir metal için belirli bir ligandda bazı değişiklikler yapılabilir. Makrohalkalı ligandlar ilave parametre olarak, “makrohalka boşluk boyutu” sağlarlar. Bu parametre metal komplekslerin termodinamik kararlılıklarını kontrol etmek için önemlidir. Taç eterlerden başka makrohalkalar ve geçiş metal iyonlarını içeren benzeri çalışmalar daha az dikkat çekmektedir.

Çalışmalar esnasında makrohalka boşluk boyutunu ayırmada iki mekanizma belirlendi. İlki, önceden belirlenen ve koordine ligandın boşluk boyutuyla metalin yarıçapı arasında uygunluk olduğunda maksimum termodinamik kararlılığı gösterdiği mekanizmadır. İkincisi ise, bir dizi birbirine benzer ligandların dislokasyonlarının olduğu mekanizmadır. Ligand serileri boyunca özelliklerdeki çok büyük değişiklikler, bitişik ligand komplekslerinde ani bir koordinasyon geometrisi değişimine sebep olunca bu dislokasyonlar meydana gelir. Bu dislokasyonların oluşumu, farklı iyonların ayrılmasına olanak sağlar.

Şu ana kadar olan çalışmalardan, ayrımın her iki yoldan da yapıldığı anlaşılmaktadır. X-ışını belirlemeleri ayrım için uygundur ve makrohalka boşluk boyutları hakkında bilgi verir. Moleküler mekanik hesapları, pek çok halkalı sistemin gözlenen koordinasyon davranışını modellemede kullanışlı olduğunu ispatladı.

Bu hesaplamalardan çıkan sonuçlara göre, bu hesaplar tahmin aracı olarak kullanılabilir. X-ışını yapılarının çoğu, moleküler mekanik araştırmalarda önemli rol oynar.

Tipik bir araştırma integre çalışmaları kapsar. Strateji tipini belirlemek için, tüm araştırma planı şekil 2.2.4.1’de özetlenmiştir. Söz konusu şekil 2.2.4.1’de çalışmaların çeşitli bileşenleri arasındaki ilişkiyi de göstermektedir.

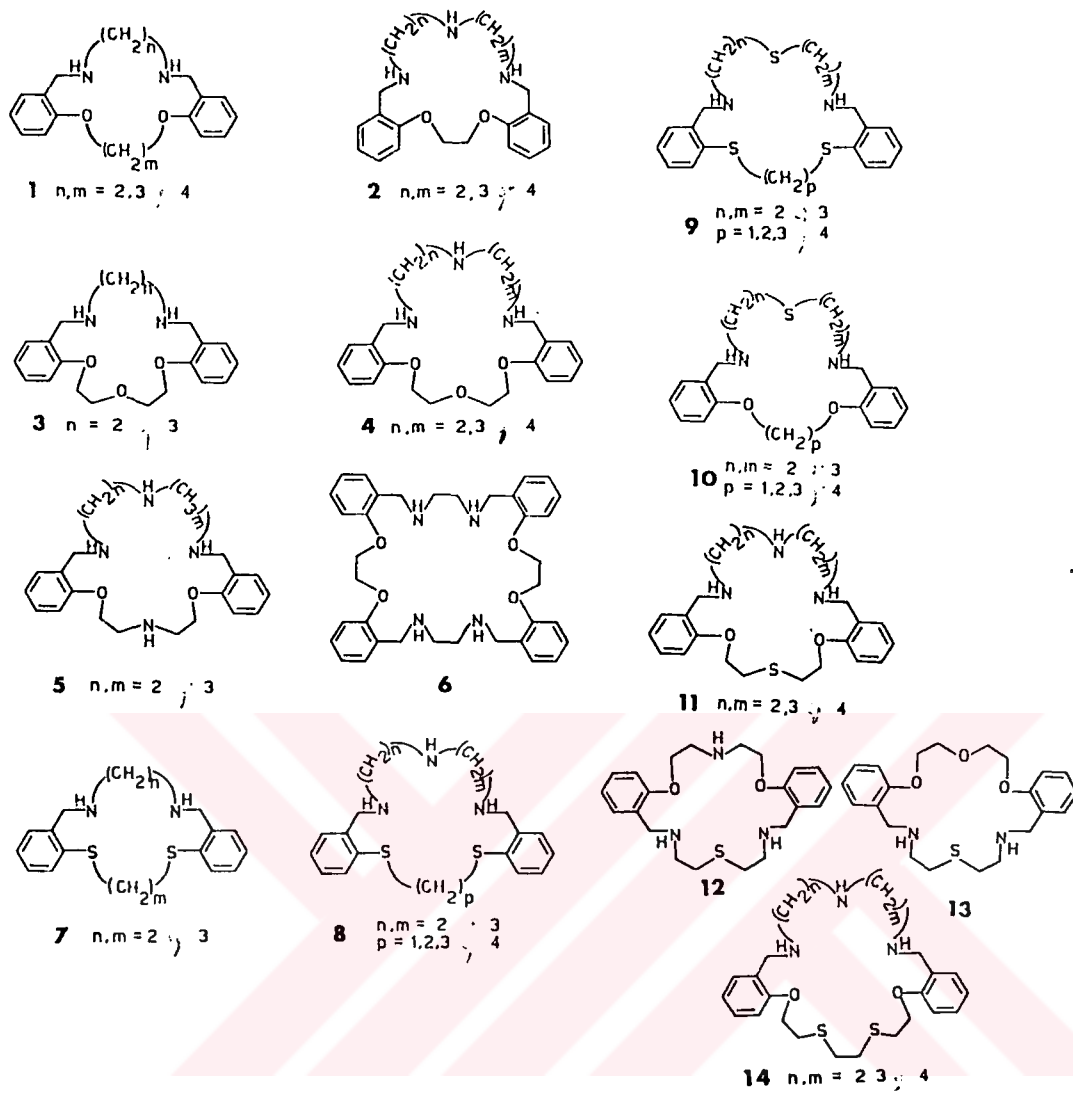


Şekil 2.2.4.1. Metal iyon ayırımı için kullanılan tipik araştırma planı

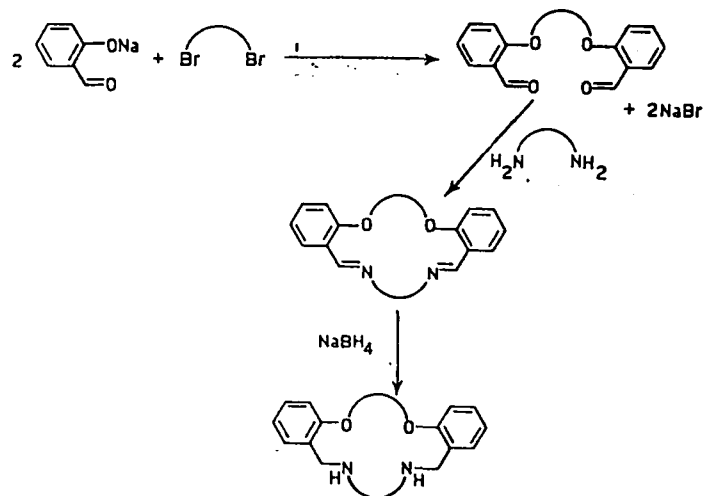
4 ve 8 heteroatom (oksijen, azot ve/veya kükürt) içeren makrohalka sentezinde matriks yaklaşımı kullanıldı.

1-6 arası yapılar, oksijen-azot donör makrohalkalarıdır. 7-9 arası yapılar, kükürt-azot analogları iken, 10-14 arası yapılar çeşitli halka substitusyonlarını içeren makrohalkaların oluşması için model bileşik olan yapılardır.

Benzer makrohalkalar için gerekli olan proje ihtiyacı yerini, substituentli ve bustituentsiz halkaların organik sentezinin gelişmesinin önemine bıraktı. Bu işlemleri burada tartışmak gereksizdir. Bunun yerine 1 ile gösterilen makrohalka sınıfının elde edilişinin adımları şekil 2.2.4.3.'de gösterilmiştir. Uygun başlangıç maddelerini kullanarak, benzer işlemler uygulanarak, diğer makrohalka tiplerinin çoğunu sentezlemek mümkündür.



Şekil 2.2.4.2 Farklı büyüklükte ve farklı donör atomları ihtiva eden makrohalkalar



Şekil 2.2.4.3. 1 tipi ligandlarının sentezi

2.2.5. Ag (I) ve Pb (II) İçeren Çalışmalar

Gümüş ve kurşun doğada beraber bulunurlar ve ayrılmaları konusu ilgi çeker. $n, m, p=2$ $O_{en}N_{dien}SH_4$, ile O_2N_2S donör makrohalkalarının (10) Ag (I) ve Pb (II) komplekslerinin logK değerleri bu ligandın Pb (II) yerine Ag (I) daha çok tercih ettiğini gösterir. (O_2N_3 makrohalkasının aksine) S_2N_2S sisteminde ($n, m, p=2$; $S_{en}N_{di-en}SH_4$) fark en az 10^8 katına çıkar.

Ag (I) ($AgNO_3$ gibi)'in 2, 8, 9, 10 makrohalkalarıyla, asetonitril içinde paralel kalorimetrik ve NMR çalışmaları yapıldı. Ligandlar, aynı ligand çerçevesinde donör atom setinin sistematik olarak değiştiği bir seri oluştururlar.

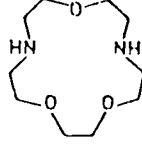
Analiz sonuçlarına göre, Ag (I)'in tiyoeter sülfürünün kuvvetli affinitesi beklendi: Bu iyonun sekonder amine göre çok kuvvetli affinite gösterdiği gözlemlendi.

O zaman $O_{en}N_{dien}H_4$ 'te merkezi amin grubunun bir tiyoeter grubuyla substitusyonunun Ag (I) komplekslerinde logK değerini fazla değiştirmemesi beklenir. Bu davranış analog Pb (II)'de görülmez. Log K değerleri, tiyoeter sülfürünün daha az donör olduğunu gösterir. Gerçekten de Ag (I)'in Pb (II)'ye göre olan yumuşaklığı açısından bu makrohalkalara olan davranışını destekler. Ag (I) ve Pb (II) için yapılan ayırım işlemleri, diğer sülfür içeren, 9 ve 10 ile gösterilen serilerden de yapılabilir.

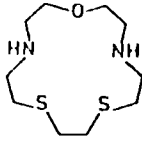
Makrohalka	Kısaltma	Halka Boyutu	Donör Seti	Log K		Ref.
				Zn(II)	Cd(II)	
23	$O_{en}N_{dien}H_4$	17	O_2N_3	7.5	8.7	3
8 ($n, m, p = 2$)	$S_{en}N_{dien}H_4$	17	S_2N_3	6.3	7.8	61
10 ($n, m, p = 2$)	$O_{en}N_{dien}SH_4$	17	O_2N_2S	<4	4.4	19
24	$O_{en}N_{dipn}H_4^b$	17	O_2N_3	5.6	7.9	59
3 ($n = 2$)	$O_{dien}N_{en}H_4$	17	O_3N_2	4.8	5.3	59
26	$O_{en}N_{entn}H_4$	18	O_2N_3	7.1	7.9	3
27	$O_{en}N_{ditn}H_4$	19	O_2N_3	6.6	5.3	3
29	$O_{en}N_{enbn}H_4$	19	O_2N_3	6.0	5.0	3
28	$O_{en}N(CH_3)_{ditn}H_4$	19	O_2N_3	5.9	4.7	3
4 ($n, m = 2$)	$O_{dien}N_{dien}H_4$	20	O_3N_1	9.3	8.9	16
4 ($n = 2, m = 2$)	$O_{dien}N_{entn}H_4$	21	O_3N_1	7.9	7.7	16
4 ($n, m = 3$)	$O_{dien}N_{ditn}H_4$	22	O_3N_3	7.4	5.8	16

Tablo 2.2.5. O_2N_3 , O_3N_2 , S_2N_3 , O_2N_2S ve O_3N_3 Donör grupları içeren makrohalkaların Zn (II) ve Cd (II) komplekslerinin Log K değerleri

Schwing - Weill [81] ve arkadaşları farklı bir makrohalkalı ligand kullanarak böyle bir ayırım yapmıştır. Pek çok metal kompleksleri, O_3N_2 ve O_2N_2S için log K değerleri Ag (I) ve Pb (II) kompleksleri tablo 2.2.5.'de verilmektedir.



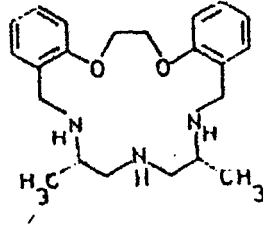
Şekil 2.2.5.1 O_3N_2 makrohalkası



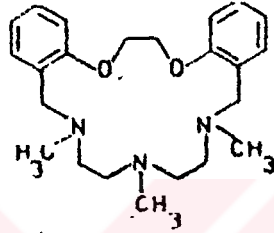
Şekil 2.2.5.2. ON_2S_2 makrohalkası

Sülfür içeren ligand, (2.2.5.2.), Pb (II) yerine Ag (I)'i tercih ederken, 2.2.5.1'de O_3N_2 sisteminde fark yoktur. İki ligandın Ni(II)'ye karşı farklı davranmaları ilginçtir. O_3N_2 sistemi için log K değeri 1:1 kompleksi için 3.7 iken, ON_2S_2 makrohalkası için 8.0'dır (İkinci bileşiğin X-ışını analizi, katı halde 5 donör atomun oktahedronun 5 pozisyonuna, suyun da altıncı pozisyonuna girdiğini gösterir).

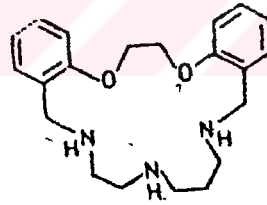
Ag, Pb sistemleri için, ayırım davranışı sülfür varlığına bağlıdır. Log K değerleri Ag (I) ve Pb (II) ayırımında sülfür donörlerinin Ag (I)'i tercih ettiğini gösterirken, çözeltideki tiyoeter gruplarının Pb (II) komplekslerini tercih edeceği bilinmez. 3 olasılık vardır: i) tiyoeter grupları Pb (II) için değil Ag (I) için oluşur. ii) tiyoeter grupları hem Ag (I) hem de Pb (II) ile koordine olurlar ama farklı geometrileri vardır. iii) tiyoeter grupları her iki durumda da koordine olurlar ve geometrileri aynıdır. Ayırmada tiyoeter donörleri Pb (II)'ye göre Ag (I) atomunu tercih etseler bile, yapısal değişikliklerin varlığı ya da yokluğu bu sistemler için belirsizdir.



Şekil 2.2.5.3. $O_{en}N_{dipn}H_4$



Şekil 2.2.5.4. $O_{en}N(CH_3)_3dienH_4$



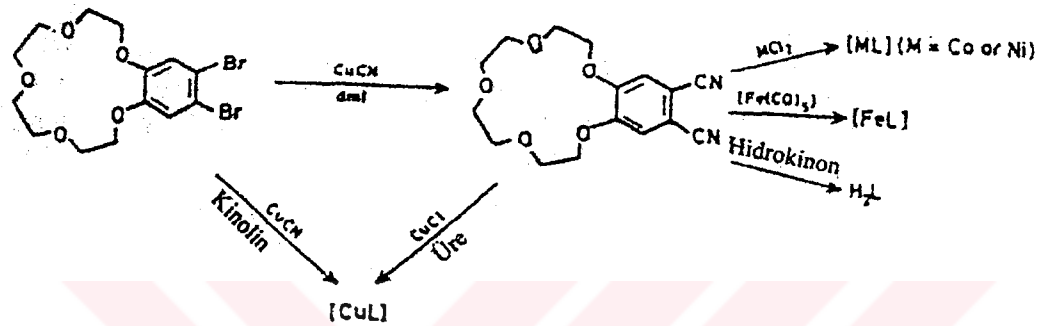
Şekil 2.2.5.5. $O_{en}N_{entn}H_4$

Benzeri ayırım, N, N', N''-trimetilli O_2N_3 makrohalkasında (2.2.5.4.) gözlenmiştir. Yeni çalışılan diğer O_2N_2 makrohalkalarında (2.2.5.3 ve 2.2.5.5), Ag (I) ve Pb (II) için K değerleri 10'dan azdır. Bu gözlenen ayırım, (ligandlarda sadece oksijen ve azot donörleri olduğu için) yapısal dislokasyon işlemi yansıtır. Fakat hala bu dislokasyonların yapısı açıklanamamıştır.

2.3. Makrosiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyenin Sentezi

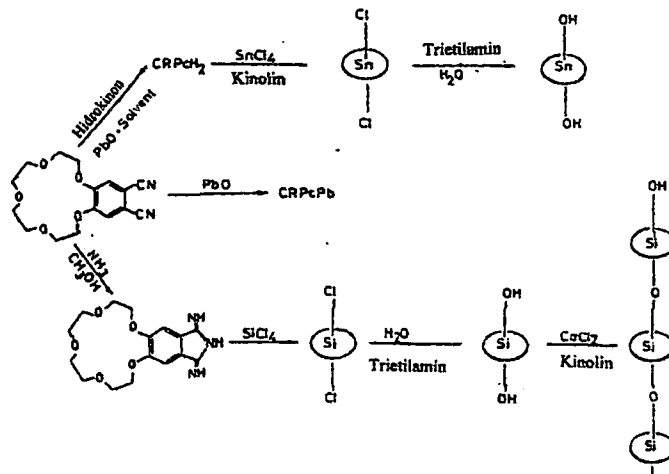
2.3.1. O_n Makrosiklik Grup Taşıyan Ftalosiyenin

15-crown-5 grubu taşıyan CuPc'lerin sentezi, öncelik Prof. Bekaroğlu grubunun olmak üzere birbirinden bağımsız olarak çalışan üç ayrı grup tarafından kısa zaman aralıklarıyla sentez edilerek yayınlanmıştır [82]. Dört tane benzo 15-crown grubu taşıyan molekül çözünür ftalosiyenin yeni bir sınıfının ilk örneğidir. Bu bileşik CH₂Cl₂, CHCl₃, aseton, etanol, metanol, piridin, DMSO ve DMF'de kolaylıkla çözünmektedir.



Şekil 2.3.1.1. Benzo 15-crown-5 içeren metulli ve metulsiz ftalosiyenin sentezi

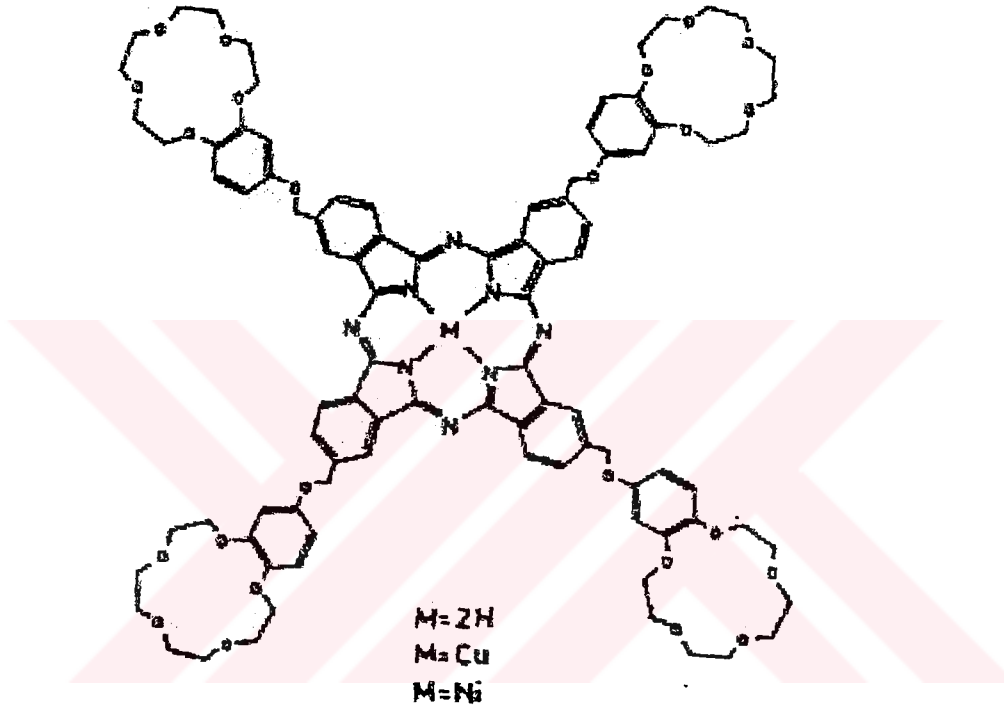
Taç eter grubu taşıyan metallsiz ftalosiyenin (cpc) disiyanobenzo-15-crown-5 türevinin hidrokinon ile kapalı tüp içerisinde ısıtılmasıyla elde edilir. (Şekil: 2.3.1.2). Taç eter grubu taşıyan metalli ve metallsiz ftalosiyenin alkali-metal bağlanma özellikleri alkali tuzlarının sudan CHCl₃ fazına ekstrasyonu ile incelenmiştir. Bütün bileşikler en yüksek eğilimi potasyum iyonuna karşı göstermişlerdir. Ayrıca taç-eter grubu içeren IVA grubu metal ftalosiyenlerde sentez edilmiştir [83].



Şekil 2.3.1.2. Taç eter substitue IV-A grubu ftalosiyenin sentezi

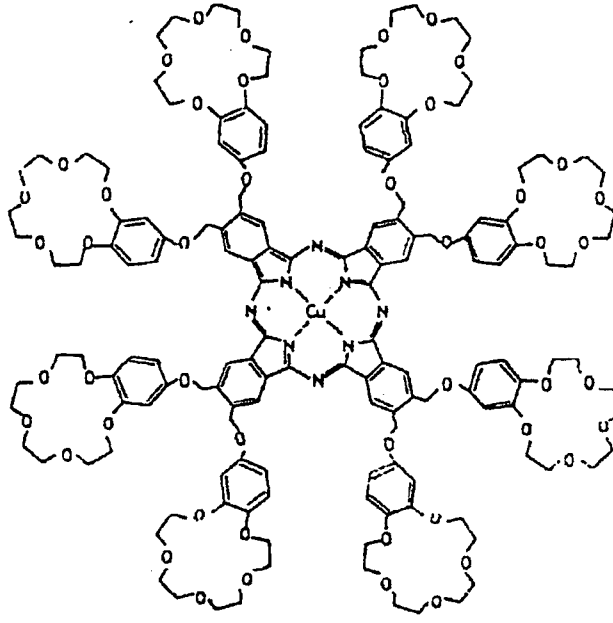
2.3.2. Oksijen ve Kükürt Köprülü (O_n) (S_n) Makrosiklik İçeren Ftalosiyaninler

Taç eter halkasının esnek $-CH_2-O$ köprüleri vasıtasıyla ftalosiyanin çekirdeğine bağlanması yine ilk defa grubumuzca gerçekleştirilmiştir. 1-bromometil-3,4-dibromobenzen ve 4-hidroksi-(benzo-15-crown-5)'den başlayarak taç-eter makrohalkaları taşıyan serbest, bakır ve nikel ftalosiyaninler hazırlanmıştır. (Şekil 2.3.2.1) [84]. Bu ftalosiyaninlerin alkali iyon bağlama kabiliyetleri ölçüldüğünde K iyonununa karşı en yüksek afiniteyi gösterdikleri gözlenmiştir ve $CuPc > NiPc > H_2Pc$ sırasını takip eden kararlılıktan moleküllerarası sandviç kompleksler oluşturdıkları saptanmıştır.



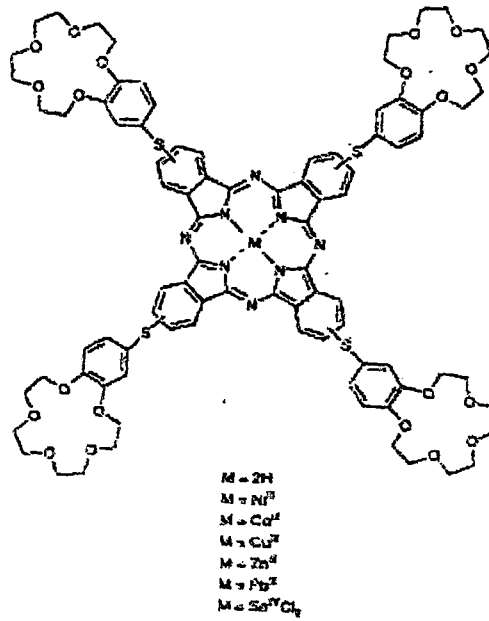
Şekil 2.3.2.1. Dört esnek $-CH_2-O-$ köprüsü üzerinde taç-eter substitue ftalosiyaninler

$-CH_2-O-$ zincirleriyle bağlı sekiz crown-eter grubu içeren bakır ftalosiyaninlerde sentez edilmiştir. Şekil 2.3.2.2 [85]. Alkali metal iyonu varlığında UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi, bu ftalosiyanindeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksleşme yaptığı ve ftalosiyanin çekirdeğinin agregasyona yol açarak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediğini ortaya konulmuştur.



Şekil 2.3.2.2. Sekiz esnek -CH₂-O- köprüsü üzerinden taç eter substitue bakır ftalosiyanin

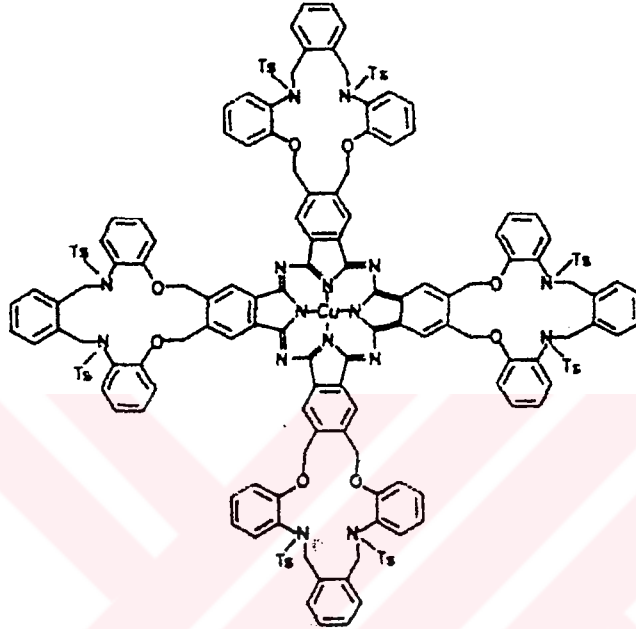
Son zamanlarda sulfonil köprüleri üzerinden dört crown-eter grubu ile birleşmiş Nikel (II), Bakır (II), Kobalt (II), Çinko (II), Kurşun (II) ve Kalay (IV) ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır. (Şekil 2.3.2.3) [86]. Tüm bu ftalosiyaninler diğer crown-eter ftalosiyaninler gibi çoğu organik solventlerde çözünürler.



Şekil 2.3.2.3. Dört S köprülü üzerinden taç eter substitue ftalosiyaninler

2.3.3. Oksijen ve Azot Köprülü (O_nN_n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyaninler

o-nitrofenol'den yola çıkılarak 16- üyeli simetrik tetrabenzodiazadioksa makrosiklik grubu içeren bakır ftalosiyanin sentez edilmiştir. Şekil 2.3.3.1 [87]. Bu ftalosiyanin $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMF'te çözünmektedir. Çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen tosil grubunun hidrolizi mümkün olmamıştır ve bu yüzden diazadioksa makrosiklik gruplarının geçiş-metali kompleksleri hazırlanamamıştır.

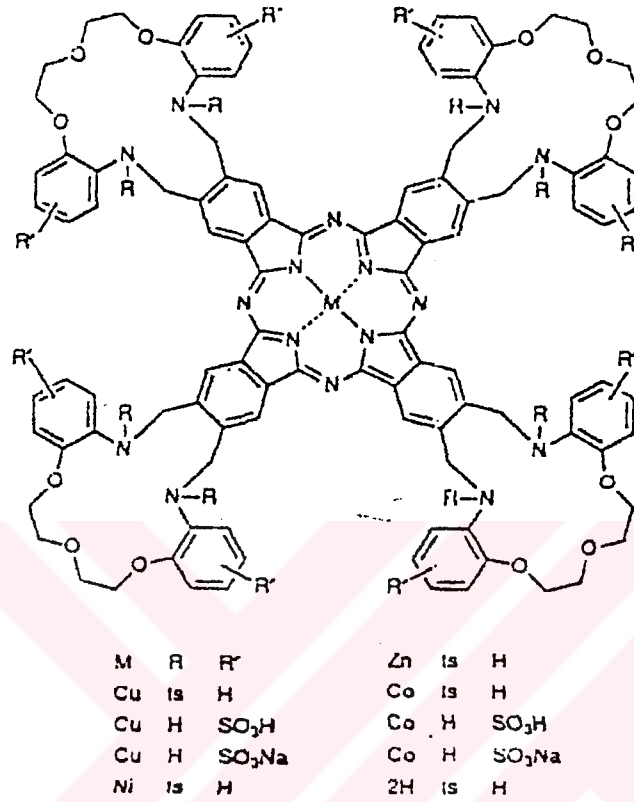


Şekil 2.3.3.1. Dört tane 16-üyeli diazadioksa makrosiklik gruplar içeren bakır ftalosiyanin

17-üyeli diazotrioksa-makrosiklik içeren ftalosiyanin kompleksleri de hazırlanmıştır. Şekil 2.3.3.2 [88]. Metal iyonuna bağlı olarak elde edilen ftalosiyaninlerin verimi düşüktür. N-tosil türevleri çoğu organik solventlerde çözünmektedirler.

Tosil gruplarını hidrolizi yüksek sıcaklıkta sülfirik asit kullanarak başarılmıştır. Ancak, bu makrosiklik gruptaki aromatik halkalarının sulfolanmasına neden olmuştur. Bu polar gruplardan dolayı, ftalosiyaninler suda çözünmektedir. Sekiz $-SO_3H$ grubunun NaOH ile $-SO_3Na$ 'ya dönüştürülmesi, suda oldukça çözünür ürünlerin oluşmasını sağlamıştır. Bu yüzden alkali-metal bağlama özellikleri incelenememiştir. Trioksadiaza-makrosiklik gruplarının geçiş metali kompleksleri izole edilememiştir.

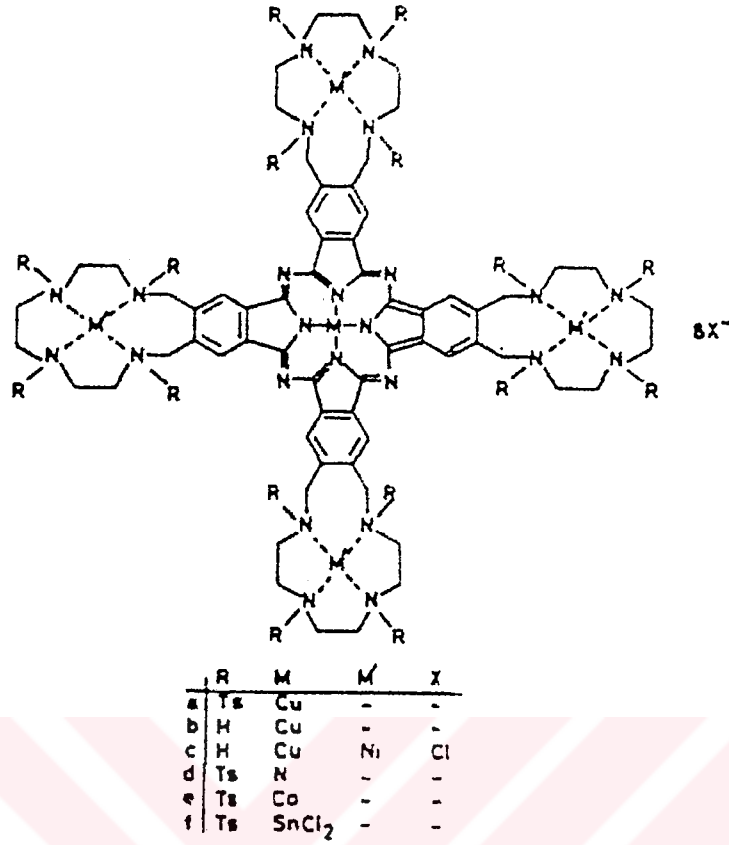
Dibromo bileşiği ve CuCN ile başlanarak elde edilen monoazabenz-15-crown-5 (acPc) grubu taşıyan ftalosiyanın, dimetilsülfat ile aza grubunun metillendirilmesi kuaternize bakır ftalosiyanın oluşturan kuaternize amonyum tuzunu vermiştir. Bu iki ftalosiyanın sırasıyla DMSO ve suda çözünmektedir.



Şekil 2.3.3.2. Diazatrioksa halkaları ile substitue ftalosiyanın

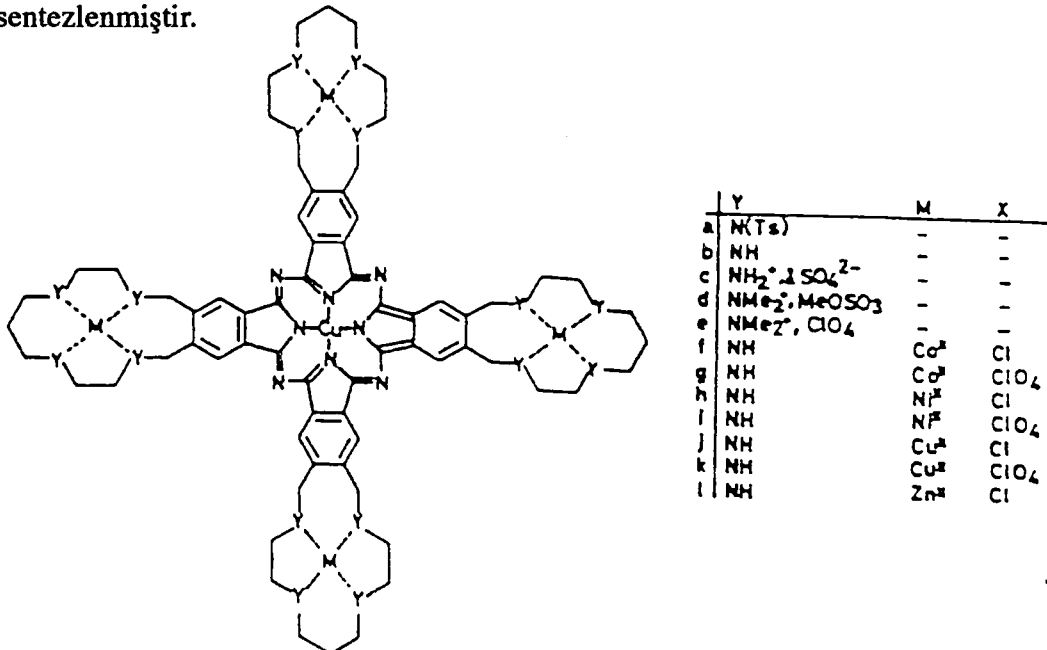
2.3.4 (N_n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyanınlar

(N_n) makrosiklikleri içeren ftalosiyanınlar diğer bir ftalosiyanın grubunu oluşturur. Dibrom bileşiklerinden yola çıkılarak 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik grupları içeren Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Sn (IV) ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. [89,90]. Poliaza emakrosiklik grupları içeren ftalosiyanınlar homo vehetero-penta nükleer geçiş metalli kompleksleri oluşturabilirler. Tetraaza-dibrombenzenin CuCN varlığında tetrametilüre içerisinde kapalı tüpte siklotetramerizasyonu dört tetraaza makrosiklik içeren bakır ftalosiyanın vermiştir. Şekil 2.3.4.1. Bu ftalosiyanındeki tosil grupları 100°C H₂SO₄ ile muamele sonunda hidrolizlenmiştir. Bu bakır ftalosiyanınin NaOH ile nütrolizasyonundan sonra stokiyometrik oranda NiCl₂ ile etanolde muamele edilmesiyle penta nükleer kompleks elde edilmiştir. Bu kompleks suda çözünmektedir.



Şekil 2.3.4.1. Dört tane 14-üyeli tetraaza makrosiklik içeren ftalosiyanınlar

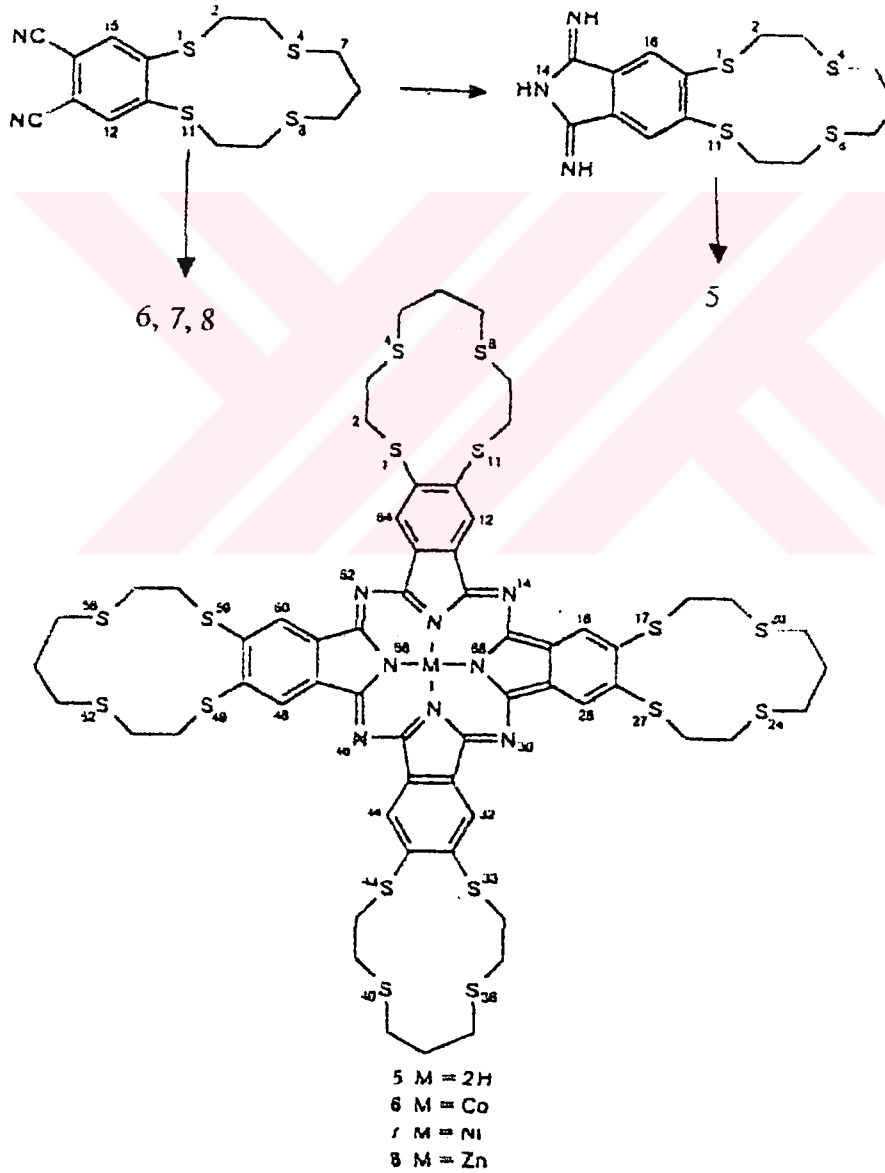
Dört tane 15-üyeli tetraaza-makrosiklik grupları ile substitue olmuş ftalosiyanın taktirinde (Şekil 2.3.4.2) pentanükleer kompleksler içeren Cu (II) ve Zn (II) sentezlenmiştir.



Şekil 2.3.4.2. Dört tane 15-tetraaza-makrosiklik grupları içeren ftalosiyanınlar

2.3.5. (S_n) Makrosikliklerini İçeren Ftalosiyanınlar

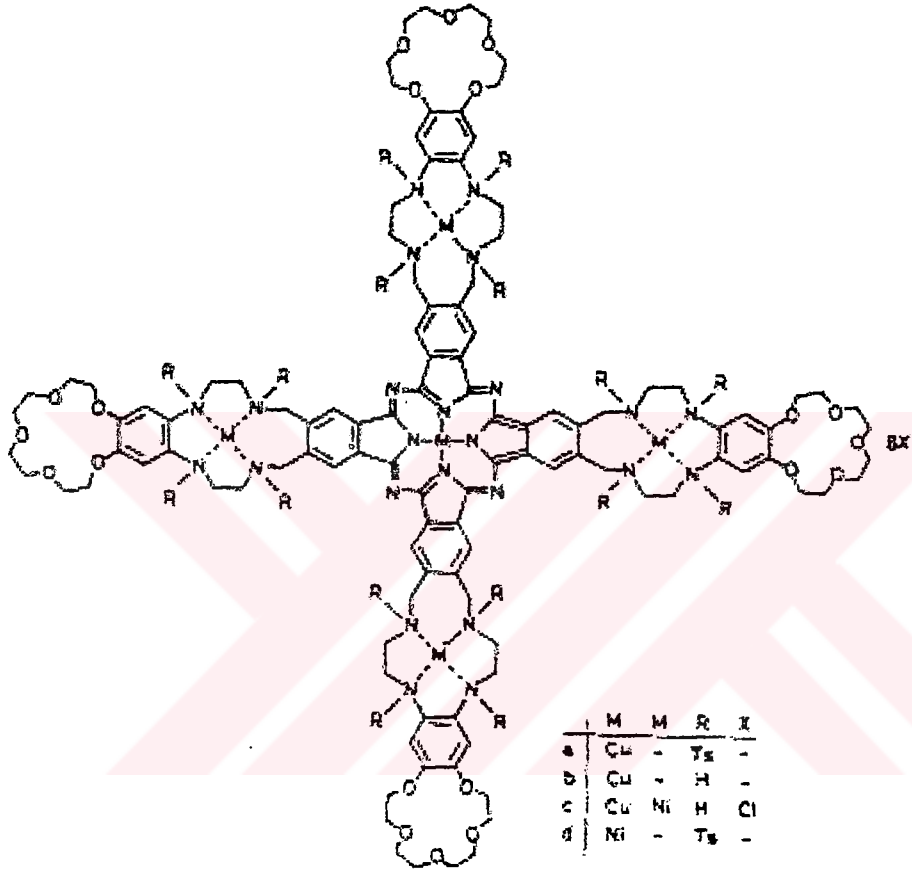
Son yapılan çalışmalarda tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanın türevi sentez edilmiştir. Bu ftalosiyanın için kullanılan sentez yöntemi diğer makrosiklik grup taşıyan ftalosiyanın sentezinden farklıdır. Dibrom türevi yüksek kaynamalı solvent kullanılarak kapalı tüpte ftalosiyanine dönüştürülemediği gibi Rosenmund von Broun yöntemini kullanarak da dinitril türevine dönüştürülemediği gibi Tetradiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanın 4,5-dikloroftalonitril ile bir ditiyol arasındaki nükleofilik yer değiştiren reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.3.5) [91]. Tetraaza makro halkası ve taç eter substitue analoglarıyla karşılaştırıldığında elde edilen bu ftalosiyanın türevi uygun olarak kullanılan organik solventlerde çözünmemektedir.



Şekil 2.3.5. Tetratiya Substitue Ftalosiyanınlar

2.3.6. (N_n) ve (O_n) Makrosikliklerinin Her ikisini de İçeren Ftalosiyaninler

Bu çalışmaların ileri bir adımı da, her biri bir [15-crown-5] ünitesine bağlanmış 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklikleri taşıyan ftalosiyanin sentezlenmiştir (şekil 2.3.6) [92]. Bu iki makrosiklik grubun kombinasyonu, hem geçiş metalli hem de alkali metal iyonlarıyla iyonik yapıda bileşikler oluşturan ve çözünürlükleri farklı olan ftalosiyaninler vermiştir.



Şekil 2.3.6. Her biri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış 4 tane 14 üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler

Bakır ftalosiyanin türevinin taç eter gruplarının alkali metal pikratlarıyla etkileşimi kloroformda yapılmıştır. Alkali metal iyonları arasında en yüksek affinitenin K⁺ iyonuna karşı olduğu gözlenmiştir. Bu durum, taç eter üniteleri ile K⁺ iyonu arasında sandviç tipi kompleksin oluşumuna atfedilebilir. Tosil gruplarının H₂SO₄ ile hidolizinden sonra elde edilen kompleksin halojenlenmiş solventlerde çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen, metanol ve etanolde çözünürlüğü artmıştır. Tosil grubu içermeyen bu bileşiğin NiCl₂ ile mutlak metanol içerisinde muamele edilmesiyle pentanükleer kompleksi elde edilmiştir.

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını temsil eden ftalosiyaninler uzun yıllar pigment ve boyar madde olarak kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda araştırılmaktadır. Bunların arasında sayabileceğimiz fotodinamik terapi tümör tedavisinde çok yeni ve ümit verici bir yöntemdir.

Substitue olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünür olmamalarından dolayı bu konuda yapılan çalışmaların önemli bir bölümünde amaç çözünür ftalosiyaninlerin elde edilmesidir. Zira ftalosiyaninler çözeltielerde fotosensitif malzeme, yakıt pillerinde oksijenin indirgenmesi için elektrokatalizör olarak fotoelektrokimyasal pillerdeki fotooksidasyon ve fotoredüksiyonlarda, fotokopi makinalarında fotoiletken malzeme, optik sistemlerde bilgi depolama malzemesi olarak tektonojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır. Substitue grupların ftalosiyanin üzerine takılmasıyla, ftalosiyaninlerin, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulamada önemli faktörlerin iyi yönde geliştirilmesi sağlanabilmektedir. Bu amaçla grubumuz tarafından yapılan birçok çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar ya da makrohalkalar içeren yeni ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bunlar arasında taç eterler, aza taç eterler diazatrioksa, tetraaza, tetratia makrohalkaları gibi, N, S, O donör grupları veya bunların ikili karışımlarını bir arada içeren ftalosiyaninler sayılabilir.

Bu çalışmada ilk defa ftalosiyaninlerin periferik konumlarına dört adet 17 üyeli ve üç farklı heteroatom N, O ve S içeren makrohalkaların kombine edilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde ftalosiyanin literatürüne yeni bileşikler kazandırmanın yanında söz konusu donör grupların çeşitli metal iyonları ile etkileşimi incelenebilecektir.

Genel olarak pek çok ftalosiyanin türevinde olduğu gibi N_2S_2O donör grupları taşıyan 17 üyeli makrohalkanın o-dibromo- veya o-disiyano türevleri sentez edilecek, literatürde bulunmayan bu bileşiklerin karakterizasyonu tamamlandıktan sonra metal iyonlarının yönlendirme etkisi sonucunda siklotetramerizasyon gerçekleştirilmiştir. Gerekli saflaştırma işleminden sonra ftalosiyaninlerin ve ara ürünlerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, UV/VIS spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

o-aminotiyofenol, asetik asit, dietilen glikol, tiyoniklorür, dietileter, amonyum hidroksit (25 %), etil alkol, dimetilformamid, piridin, kloroform, mutlak alkol, sodyum sülfat, potasyum karbonat, sodyum hidroksit, brom, N-bromo süksinimid, benzoil peroksit, bakır (I), siyanür, p-toluensulfoniklorür, çinko asetat, nikel klorür, kinolin, tetrametil üre, silikajel, sodyum siyanür, dimetil sülfoksit, benzen, hidroklorikasid (35 %), n-butanol, sodyum bisülfid, demir tozu, metilen klorür, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının kimyasal saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Aletler

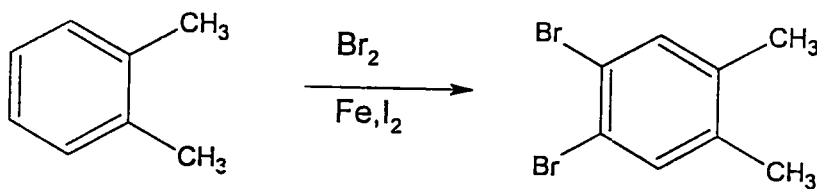
İnfrared spektrofotometresi	: Mattson 1000 FTIR
Ultraviyole-Visible spektrofotometresi	: Unicam UV/VIS
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
NMR Spektrofotometresi	: Bruker AC-200 MHz

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddeleri ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. 4,5-Dibromo-o-ksilen [93]

110 g (1,03 mol) o-ksilen 5-10°C'ye soğutulur Birkaç miligram demir tozu ve bir kristal iyod ilave edilir ve karıştırılır. İyodun rengi kaybolduğunda bromlama katalizörü hazırlanmış olur. Bu çözeltinin üzerine 330 gr (2.05 mol) brom dikkatli olarak damlatılır, bu esnada sürekli karıştırılır. Önemli miktarda hidrobromür asidi çıkışı olur. Bromun yarısı damlatıldıktan sonra 100 ml metilen klorür katılarak reaksiyon ortamı seyreltilir. Bromun geri kalanı damlatılır, reaksiyon 5-10 °C'de 48 saat daha karıştırılarak sürdürülür. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 100 ml metilen klorür daha ilave edilir. Karışımdaki bromun fazlası, organik fazın seyreltik sulu sodyumbisülfid ile çalkalanması sonucu ayrılır. Organik faz destile su ile 2-3 kez yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü uzaklaştırılır. Madde n-hegzandan iki defa kristallendirilir. Ürün beyaz kristaller halinde ele geçer. C₈H₈Br₂-Verim: 108,5 g (% 40) E.N. 80-85 °C (Şekil 4.1.1.).

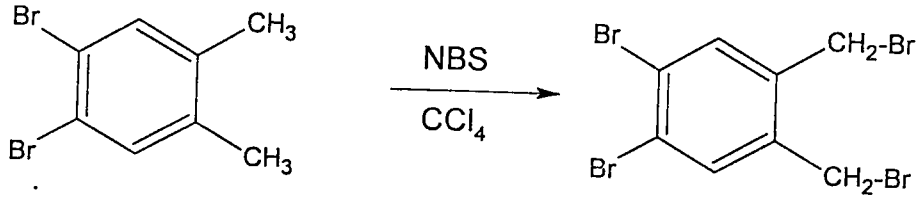


Şekil 4.1.1. 4,5-Dibromo-o-ksilen sentezi

4.1.2. 1,2-Dibromo-4, 5- (bromometil) benzen [94]

100 g (0,379 mol) 4,5-dibromo-o-ksilen, 140 g (0,468 mol) N-bromosüksinimid ve 1,26 g (5,2 mmol) benzoil peroksit, 400 ml karbon tetraklorür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Radikalik reaksiyon kaynama başlangıcından yarım saat sonra başlar. Reaksiyon kaynama yavaşlayınca kadar sürdürülür. Karışım sıcak halde süzülür, ve çözücü tamamen uzaklaştırılır. Sarı yağ

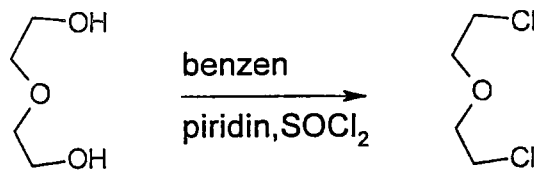
görünümündeki madde 1:1 oranındaki kloroform-etanol karışımında kristallendirilir.
 $C_8H_6Br_4$ Verim : 95,8g (% 60) E.N: 88°C (Şekil 4.1.2.).



Şekil 4.1.2. 1,2-dibromo-4,5-(bromometil) benzen sentezi

4.1.3. Diklorodietilenglikol sentezi [95]

95 ml (1mol) dietilen glikol, 178 ml (2,2 mol) piridin ve 400 ml benzen iki litrelik üç boyunlu balona konulup geri soğutucu altında kaynamaya başlayınca kadar yağ banyosunda ısıtılır. Kaynamaya başladıktan sonra üç saat içinde 160 ml (2,2 mol) tiyonil klorür damla damla eklenir. Ekleme sırasında bazen beyaz çökeltiler oluşabilir; rengin esmerleşmesi gözlenebilir. İlave bittikten sonra 16 saat daha reaksiyona devam edilir. Sürenin bitiminde karışım soğutulur ve 25 ml HCl ve 100 ml su karışımı hazırlanır ve 15 dakika içinde damla damla ilave edilir. Karıştırma devam ederken soğutucu çıkarılıp mekanik olarak karıştırılır. Bu sırada oluşan beyaz çözeltiler süzülür ve 2 fazlı karışım elde edilir. Ürün üstteki benzenli fazdır. Ayırma hunisinde fazlar ayrılır. Benzenli faz sodyumsülfat ile kurutulur ve destilasyonla benzen uzaklaştırılır. Yağımsı açık sarı ürün 14 mm Hg basıncında 60°C'de destillenir. Verim 100 g (70 %) (Şekil 4.1.3.).



Şekil 4.1.3. Diklorodietilen glikol sentezi

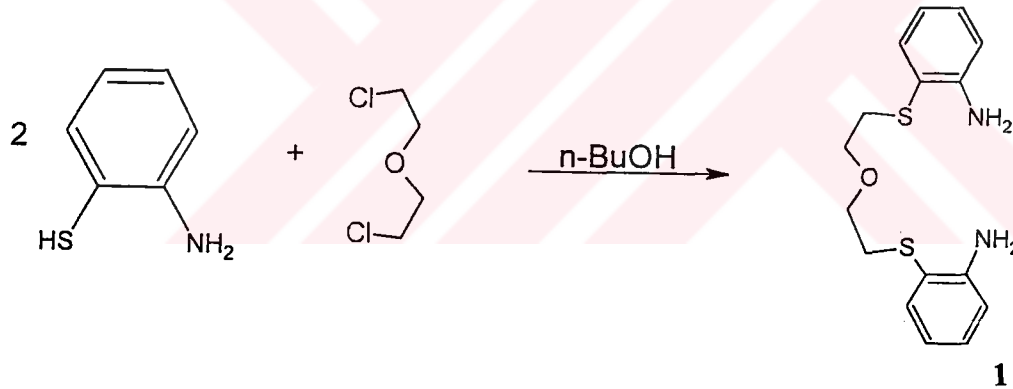
4.1.4. 1,5-Bis (2'-aminofeniltiya)-3-oksa-pentan sentezi (1) [96]

7,5g (60 mmol) o-aminotiyofenol 100 ml n-butanol'de azot altında 10 dakika süre ile karıştırılır, üzerine 1 ml saf suda çözülmüş 3,36 g (60 mmol) KOH ilave edilir. Kaynayınca kadar ısıtılır ve 10 dakika daha reaksiyon devam eder. Daha sonra 7,15g (30 mmol) diklorodietilenglikol 40 ml n-butanolde çözülür ve 2 saat içerisinde reaksiyona damlatılır. Sürenin bitiminde reaksiyona 6 saat daha devam edilir ve reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup filtre edilir. Vakum destilasyonu yapılarak n-butanol uzaklaştırılır. Daha sonra madde kloroform fazına alınır. %5'lik NaOH ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı üç defa daha destile su ile yıkanır. Kloroformlu faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve kuruluğa kadar çekilir. Kıvamlı sıvı 1/10 metanol-kloroform karışımından silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılır (Şekil 4.1.4.).

$C_{16}H_{20}N_2OS_2$ Verim 7 g (% 73)

Madde kloroform, diklormetan, dimetilformamid, dimetilsülfoksitte çözünür.

Teorik (%)	C	59,96	H	6,29	N	8,74
Analiz (%)	C	59,27	H	6,07	N	8,61



Şekil 4.1.4. 1,5-Bis (2'-aminofeniltiya)-3-oksa-pentan sentezi

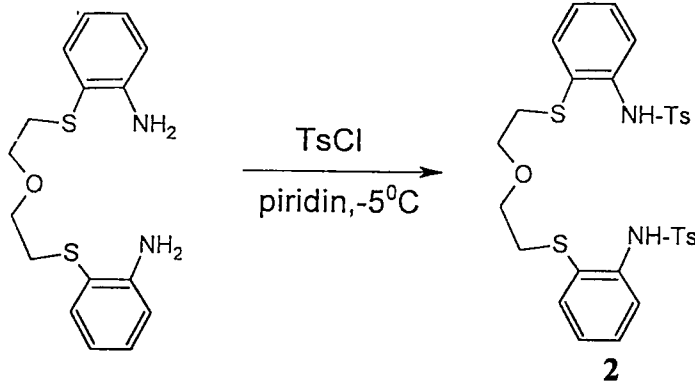
4.1.5. 1,5-Bis (2'-tosil amino feniltiya) -3- oksapentan (2) Sentezi

6,41 g (20 mmol) 1,5-Bis (2'-aminofeniltiya)-3-oksa-pentan azot altında 50 ml kuru piridinde çözülür. 7,60 g (40 mmol) p-toluensülfoniklorür -5°C'de buz-tuz banyosu altında 2 saat içerisinde küçük porsiyonlar şeklinde reaksiyon ortamına ilave edilir. Karıştırmaya azot altında sıcaklık kontrolü yapılarak 6 saat daha devam edilir. Daha sonra karışım 600 g buz-150 ml konsantre HCl karışımına yavaşça dökülür. Oluşan çökelti süzülerek kloroformda çözülür ve nötral oluncaya kadar su ile ekstrakte edilir. Daha sonra kloroformlu faz sodyumsülfat üzerinden kurutulur ve kuruluğa kadar çekilir. Bu madde mutlak alkolde sıcakta iyice çözülür ve kendi haline

bırakıldığında iğne kristaller halinde ele geçer. $C_{30}H_{32}O_5S_4N_2$ Verim: 6,78 g (% 54)
E.N: 82°C .

(Şekil 4.1.5.). Madde kloroform, diklormetan, dimetilsülfoksit, dimetilformamidde çözünür.

Teorik (%)	C	57,30	H	5,13	N	4,46
Analiz (%)	C	56,92	H	4,90	N	4,22



Şekil 4.1.5. 1,5-Bis (2-tosilaminofeniltiya) - 3 - oksapentan Sentezi

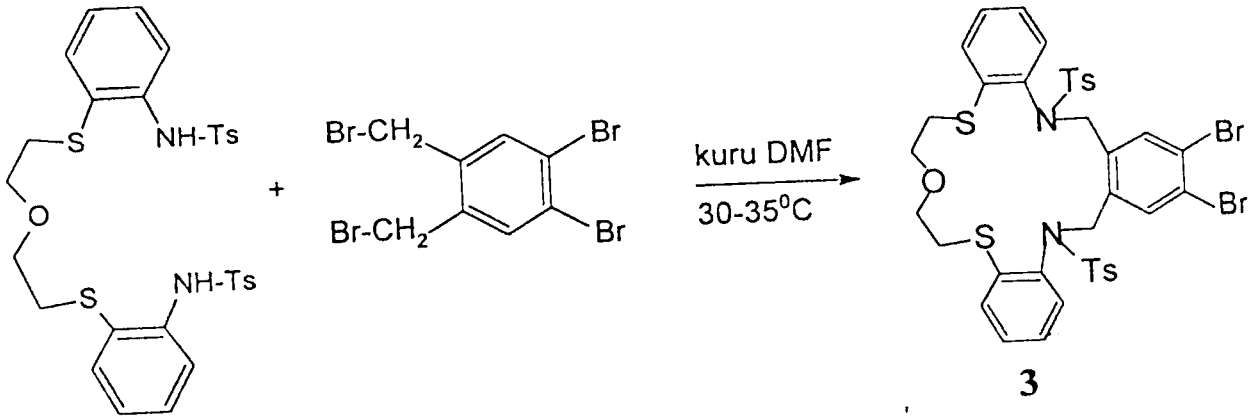
4.1.6. (5,6); (13,14)-Dibenzo-(9,10)-(4',5'-dibromobenzo)-7,12,ditosil-1,7,12,4,15-oksadiazasülfanilsikloheptadeka-5,9,14-trien [dibromomonooksadiazaditiya makrohalkası] (3)

3,14 g (5 mmol) 1,5-Bis (2'-p-tosilaminofeniltia)-3-oksapentan 150 ml kuru DMF'de çözülerek 1,75 g (12,5 mmol) susuz K_2CO_3 ile 35°C'de bir buçuk saat karıştırılır. Bu karışıma 2,5 g (6 mmol) 1,2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzenin 50 ml kuru DMF'deki çözeltisi sekiz saat içerisinde damla damla verilir. Bu sıcaklıkta karıştırmaya 48 saat daha devam edilir. Sürenin bitiminde DMF'in 3/4'ü vakum altında distile edilir; sonra karışım 300 g su-buz karışımına dökülür ve bir saat karıştırılır. Çökelti süzülerek nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanır. Ham üründen reaksiyona girmemiş 1,2-dibromo-4,5-bis-(bromometil) benzeni uzaklaştırmak için üç kez 30 ml n-hegzan ile kaynatılır. Zira 1,2-dibromo-4,5-bis-(bromometil) benzenin n-hegzan'da çözünürlüğü sıcakta gayet iyi iken makrohalkanın n-hegzanda çözünürlüğü yoktur. Ürün soğuk alkol ve eter ile yıkanarak kurutulur. Silikajel de kloroform ile kolon kromatografisi yapılarak saf olarak elde edilir (Şekil 4.1.6.).

$C_{38}H_{36}N_2S_4O_5Br_2$ Verim 3,24 g (% 73,1) E.N: 169-172°C

Madde kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit, dimetilformamid de çözünür.

Teorik (%)	C	51,35	H	4,08	N	3,15
Analiz (%)	C	51,05	H	3,94	N	3,08



Şekil 4.1.6. (5,6); (13,14)-Dibenzo-(9,10)-(4',5'-dibromobenzo)-7,12,
ditosil-1,7,12,4,15-oksadiazasülfanilsikloheptadeka-5,9,14-trien
[dibromomonooksadiazaditiya makrohalkası] (3)

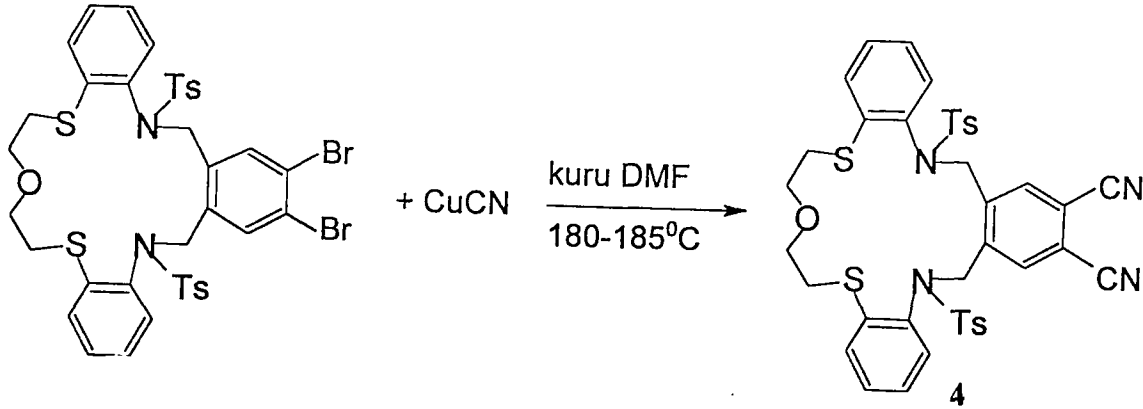
4.1.7 (5,6); (13,14)-Dibenzo-(9,10)-(4'5'-disiyanobenzo)-7,12-ditosil-17, 12, 4, 15-oksadiazasülfanilsikloheptadeka-5, 9, 14-trien [Dinitril türevi] (4)

Geri soğutucuya bağlı üç boyunlu bir balonda sürekli azot gazı geçerken 1,78 g (2 mmol) dibromomonooksadiazaditia makrohalka bileşiği, 0,54 g (6 mmol) CuCN ve 40 ml kuru dimetilformamid karışımı balona yerleştirilir. Karışım 180-185 °C'de bir gece karıştırılarak ısıtılır. Bu esnada karışımın rengi koyu yeşile döner. Zira dinitril türevi oluşmuş ve siklotetramerizasyonla bir miktar dinitril ftalosiyanine dönüşmüştür. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutulur. Sonra 100 ml % 25'lik NH₄OH çözeltisi ile karıştırılır ve 12 saat süreyle karışımın içerisinde hava geçirilir. Çözeltinin rengi maviye döner ve yeşil çökelti oluşur. Çökelti süzülerek nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etilasetatta çözülür ve filtre edilir ve kuruluğa kadar çekilip 50 °C'de kurutulur. Kloroform silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapılarak beyaz ürün ele geçer (Şekil 4.1.7.).

C₄₀H₃₆N₄S₄O₅ Verim 0,64 g (% 41) E.N: > 200 °C

Madde kloroform, dimetilsülfoksit, diklormetan ve dimetilformamidde çözülür.

Teorik (%)	C	61,51	H	4,65	N	7,14
Analiz (%)	C	61,40	H	4,47	N	6,95



Şekil 4.1.7. (5,6); (13,14)-Dibenzo-(9,10)-(4'5'-disiyanobenzo)-7,12-ditosil-17, 12, 4, 15-oksadiazasülfanilsikloheptadeka-5, 9, 14-trien

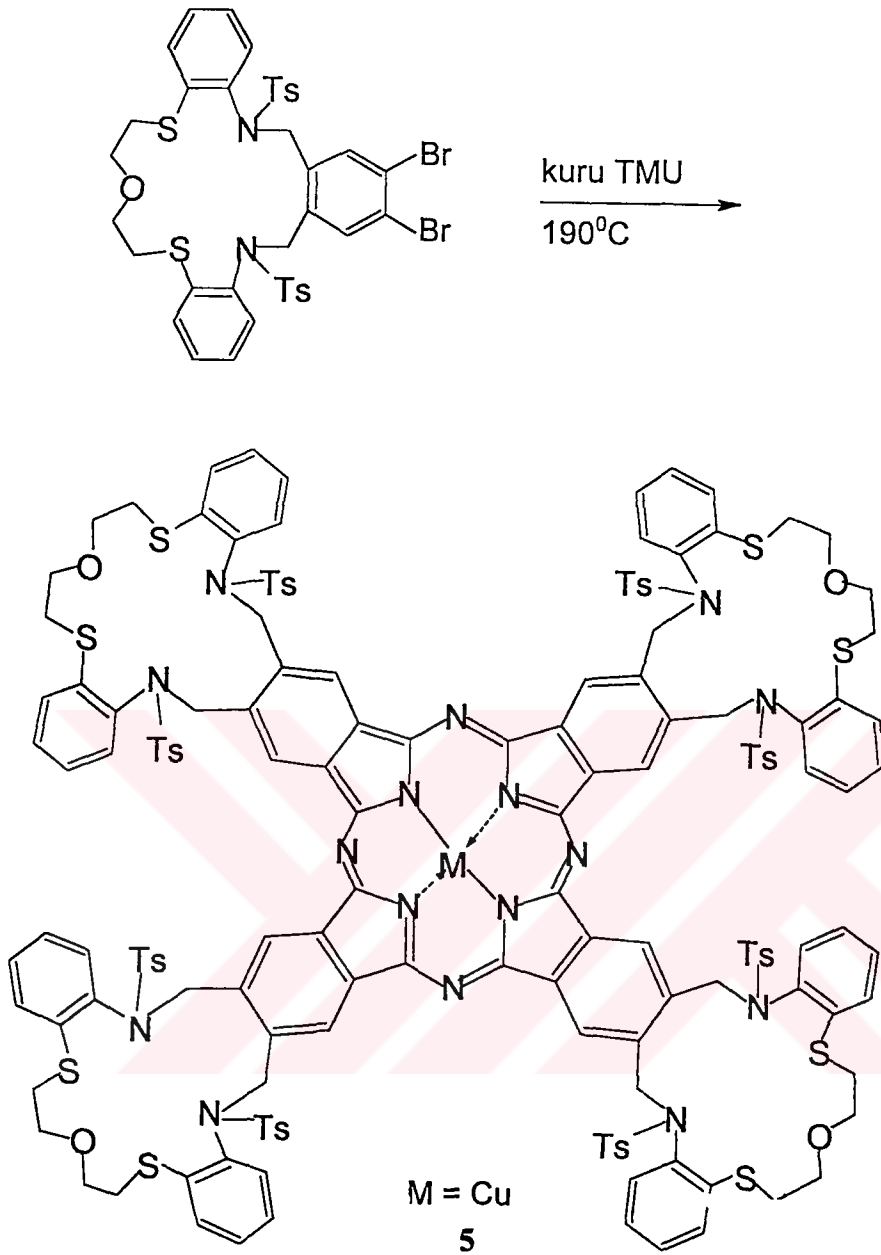
4.1.8. 1,6,7,9,10,15,21,26,27,29,30,35,41,46,47,49,50,55,61,66,67,69,70,75

tetrakosa hidro-tetrakis [(5,11)-ditiya-(2,14)-diaza (2,14)-ditosil 8 oksa] sikloheptadesino[5,6-b: 5',6'-k: 5'',6''-t: 5''',6'''- c₁]] ftalosiyanatobakır (II) (5)

0,18 g (0,202 mmol) dibromomonooksadiazaditiya makro halka bileşiği 53,5 mg (0,6 mmol) CuCN ve 1 ml TMU karışımı kapalı bir tüp içinde ve azot altında 190 °C'de 4 saat süreyle karıştırılarak ısıtılır. Karışım oda sıcaklığında soğutulur, koyu yeşil karışım 10 ml etanol ile seyreltilir ve ürün çöker. Bu çökelti süzülerek ayrılır ve sıcak etanol ile yıkanarak reaksiyona girmemiş, organik maddelerden uzaklaştırılır. Ortamda kalan CuCN'ün aşırısını uzaklaştırmak için çökelti su-etanol (1:2) karışımına hazırlanan NaCN özeltisi ile beş kez kaynatılır ve süzülür. Madde silika-jel üzerinden kloroform ile kolon kromatografisi yardımı ile saflaştırılır. C₁₆₀H₁₄₄N₁₆S₁₆O₂₀Cu Verim 0,05 g (%31) (Şekil 4.1.8.).

Madde kloroform, dimetilformamid, diklormetan ve dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran'da çözünür.

Teorik (%)	C	60,28	H	4,56	N	7,04	Cu	1,99
Analiz (%)	C	60,05	H	4,30	N	6,81	Cu	1,87



Şekil 4.1.8. [Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (makrosiklik) ftalosiyanimato] bakır (II) (5)

4.1.9. 1,6,7,9,10,15,21,26,27,29,30,35,41,46,47,49,50,55,61,66,67,69,70,75

**tetrakosa hidro-tetrakis [(5,11)-ditiya-(2,14)-diaza (2,14)-ditosil 8 oksa]
sikloheptadesino[5,6-b: 5',6'-k: 5'',6''-t: 5''',6'''- c₁]] ftalosiyanonik
(II) (6)**

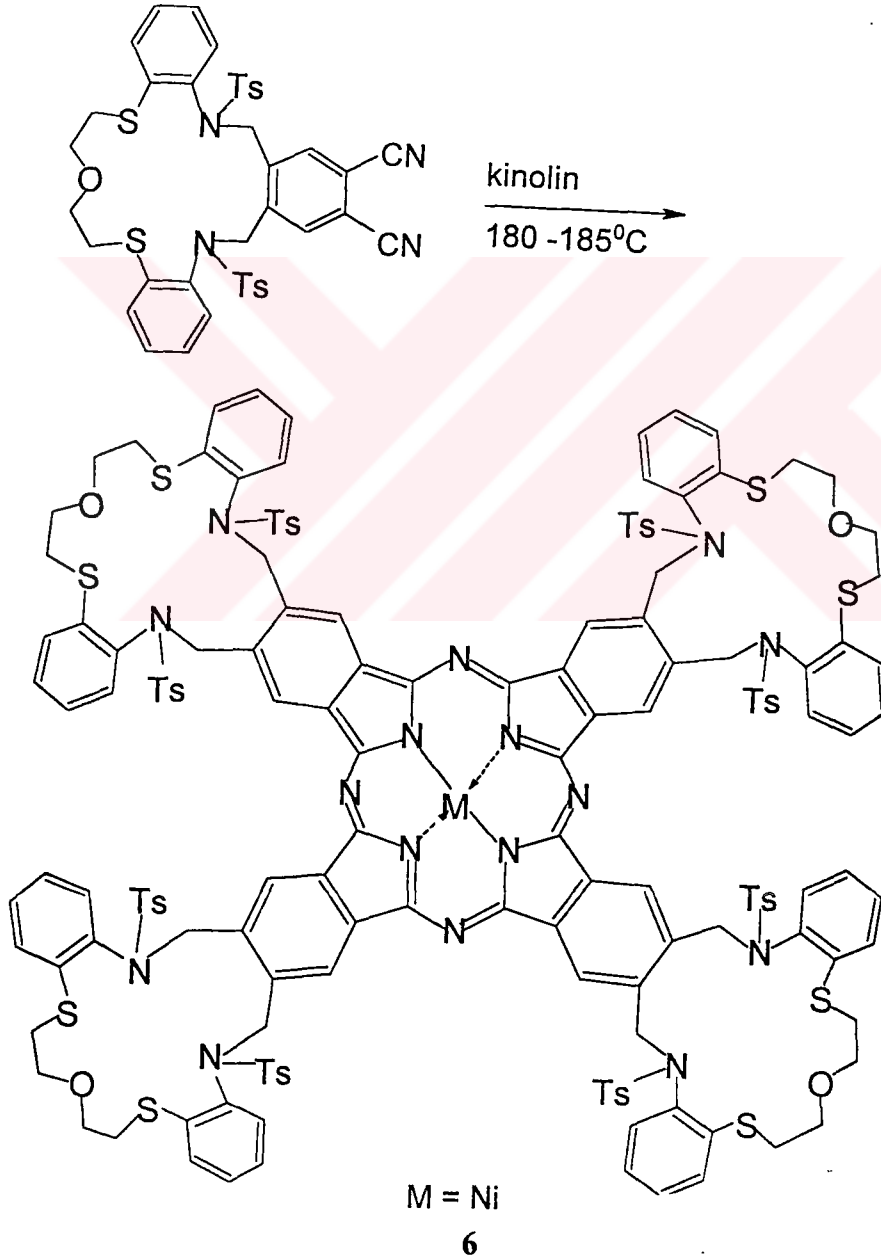
156 mg (0,2 mmol) dinitril türevi 6,5 mg (0,05 mmol) susuz NiCl₂ 1 ml kuru kinolin karışımı azot altında 180 °C'de 4 saat süreyle karıştırılarak ısıtılır. Reaksiyon

tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında soğutulur. Teşekkül eden koyu mavi karışıma 10 ml etanol ilave edilir. Çökelti süzülerek ayrılır ve 50 ml sıcak etanol ile yıkanır. Reaksiyona girmemiş anorganik kısımlardan kurtulmak için ürün 10 ml DMF’te çözülür ve filtre edilir. Eter ilave edilerek ürün tekrar çöktürülür ve süzülür. 20 ml eter ile tekrar yıkanır ve kurutulur. Nötral Al_2O_3 üzerinden kloroform ile kolon kromatografisi yardımı ile madde saf olarak elde edilir (Şekil 4.1.9.).

$C_{160}H_{144}N_{16}S_{16}O_{20}$ Ni Verim 27 mg (% 19,5)

Madde kloroform ve dimetilformamitte çözünür.

Teorik (%)	C	60,37	H	4,56	N	7,04	Ni	1,84
Analiz (%)	C	60,05	H	4,25	N	6,83	Ni	1,65



Şekil 4.1.9. '[Oktakis (N-p-tosil) tetrakis (makrosiklik) ftalosiyanimato] nikel (II) (6)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Yaptığımız literatür araştırmalarında N,S; N,O donör atomlu makrosiklik halkalar içeren ftalosiyaninlere oldukça az rastlanmaktadır [97]. Daha önceden grubumuz tarafından N ve S donör gruplarını birarada içeren ferrosen substituentli oksim kompleksleri sentezlenmiştir [98].

Bu çalışmada 17 üyeli O, N ve S donör atomlarının her üçünü de bir arada içeren yeni bir makrohalka sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu makrosiklik bileşikten yola çıkılarak periferik konumlarında diazaditiyamonooksa makrohalkalar içeren yeni bir ftalosiyanın yapısının sentezi başarılmıştır. Beklenen yapılar, elementel analiz IR, NMR, UV/VIS sonuçları ile doğrulanmıştır.

5.1. 1,5-Bis (2'-aminofeniltia)-3-oksa-pentan (1)

Bu maddenin sentezi 2-aminotiofenol ve dietilenglikoldiklorürün n-butanol içinde % 85'lik KOH bazı kullanılarak Williamson eter sentezi yöntemine göre yapılmıştır [99]. Sıvı olarak ele geçen bu maddeden HCl gazı geçirilerek madde katı halde izole edilmiştir. Madde primer aminin hidroklorür tuzu halindedir. IR ve NMR spektrumları ekteedir. (Şekil A1, A8, A9).

Tioller doymuş karbon atomları üzerinde meydana gelen substitusyon reaksiyonları için etkili bir substituentir. O ve S için farklılıklar tahmin edilebilir. Zira O, S'den daha küçük bir atomdur ve C-O-C bağ açısı C-S-C bağ açısından büyüktür. Bundan dolayı C-S bağı C-O bağından daha az iyonik karakter taşır. Bu sebeptendir ki sülfür bileşikler oksijen analoglarından daha kuvvetli nükleofillerdir ve reaksiyonları daha hızlı bir şekilde meydana gelir [100].

1'in IR spektrumunda 3490-3325 cm⁻¹'de primer aminlere ait gerilme ve 1620 cm⁻¹'de NH bükülme piki, 3020 cm⁻¹'de aromatik C-H pikleri 2950-2870 cm⁻¹'de CH₂'lere ait CH bandları ve 1125 cm⁻¹'de eterik C-O-C bandı gözlenmiştir. (Şekil A1)

Maddenin deterokloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda S-CH₂ gruplarına ait 4 proton 2,92 ppm'de O-CH₂ gruplarına ait 4 proton 3,62 ppm'de triplet olarak, Amin gruplarına ait 4 proton 4,12'de broad olarak, aromatik protonlara ait 8 proton 7,37-6,62 ppm'de multipler olarak çıkmıştır (Şekil A8,A9).

Maddenin teorik olarak hesaplanan elementel analizi ile deneysel olarak bulunan değerleri uyum içinde görülmektedir.

5.2. 1,5-Bis (2'-p-tosilaminofeniltia)-3-oksapentan (2)

Bu maddenin sentezi literatüre [101] benzer şekilde 1'in p-toluensulfoniklorürle piridin içindeki reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda solvent olarak kullanılan piridin aynı zamanda reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl'i de nötralleştirmek amacıyla seçilmiştir. p-toluen sülfonil diğer adıyla tosil grupları hacimli olması sebebiyle amin ve amin türevlerinin en iyi koruyucu grubudur.

2'nin IR spektrumunda 3320 cm⁻¹'de NH gerilme piki, 1590 cm⁻¹'de NH bükülme piki, 3050 cm⁻¹'de aromatik C-H piki, 2960-2880 cm⁻¹'de alifatik C-H piki 1300-1190 cm⁻¹ SO₂ 1100-1060 C-O-C gruplarına ait karakteristik pikler gözlenmiştir (Şekil A2)

Maddenin CHCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunda; aromatik-NH gruplarına ait iki proton 8,16 ppm'de singlet olarak ortaya çıkmış ve D₂O ilavesiyle de bu singlet pikin şiddetinde azalma olduğu görülmüştür (Şekil A11).

Aromatik protonlara ait pikler (16 proton) 6,98-7,67 ppm'de multipler olarak, S-CH₂ gruplarına ait dört proton 2,87 ppm'de triplet olarak, O-CH₂ gruba ait dört proton 3,39 ppm'de, tosil grubundaki CH₃ gruplarına ait 6 proton ise 2,35 ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil A10).

5.3. (5,6), (13, 14)-Dibenzo-(9,10)- (4'-5'-dibromo benzo)-7, 12, ditosil- 1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasülfonilsikloheptadeka - 5, 9, 14 - trien [monooksadiazaditia makrohalkası] (3)

Makrohalka teşekkülünde 2 farklı sentez metodu vardır. Bunlardan biri seyreltik çalışma diğeri de template effect dediğimiz metalin yönlendirme etkisidir [102]. Temel olarak yapılan incelemeler iki tane fonksiyonel grup içeren bileşiğin doğrudan doğruya (kondenzasyonla karşı karşıya gelerek) reaksiyona sokulması ve bir metal iyonunun yönlendirme etkisi ile (template etki) sentezin gerçekleştirilmesi. Ancak teplate etkide çoğunlukla makrosiklik halka kompleks halinde elde edilir. Avantaj ve dezavantajları vardır. Oluşan komplekslerin stabiliteleri çok değişiktir. Makrosiklik halkaların metali bazen kolaylıkla alınabilirken bazıları alınamayabilir. Oysa ki seyreltik çalışmada mg mertebesinde ürün için kg mertebesinde solvent kullanılır. Bu şekilde reaktantların konsantrasyonu çok düşük olduğundan reaksiyonun polimer değil, makrosiklik bileşik teşekkülü yönünde yürümesi sağlanır. Bu sebeptendir ki reaksiyonda seyreltik çalışma sentez metodu kullanılmış ve kromatografik ayırma netiesinde % 73,1 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir

Bu maddenin sentezi sülfonamidlerin alkil halojenürlerle olan reaksiyonları esas alınarak literatüre benzer şekilde yapılmıştır [88,89,103,104]. Kuru DMF içinde çözünen 2 bileşiği K_2CO_3 ile 35 °C'de 1,5 saat karıştırıldıktan sonra 1,2-dibromo-4,5 bis (bromometil) benzen'in kuru DMF'deki çözeltisi 8 saat içinde damlatılarak reaksiyona 48 saat devam etmek suretiyle tamamlanmıştır. Yan ürün olabilecek katılma veya oligomer esaslı ürünler, kolon kromatografisi yapılarak ayrılmıştır.

Molekülün IR spekturumunda 3050'da aromatik C-H gruplarına ait titreşimler 2960-2870 cm^{-1} arasında alifatik C-H grubuna ait titreşimler gözlenmiştir. 2 maddesinde 3320 cm^{-1} 'de görülen NH pikleri halkanın teşekkülü ile birlikte kaybolmuştur.

1320-1190 cm^{-1} 'deki pikler $-SO_2$ gruplarına 615 cm^{-1} 'deki pik ise C-Br titreşimlerine ait karakteristik pikler olarak gözlemlenmiştir (Şekil A3).

Maddenin dötoro $CHCl_3$ 'de alınan 1H -NMR spektumu öngörülen yapı ile uyum içindedir. Tosil grubundaki CH_3 gruba ait 6 proton 2,41 ppm'da singlet olarak, S- CH_2 ve O- CH_2 gruplarına ait 8 proton 3,15-4,55 ppm'de multiplet olarak, Ar- CH_2 N grubuna ait 4 proton 4,82 ppm'de singlet olarak, aromatik protonlara ait 18 proton 6,70-7,70 ppm arasında multiplet olarak gözlemlenmiştir (Şekil A12).

5.4. (5,6, (13,14) - Dibenzo - (9, 10) - (4', 5'-disiyanobenzo) - 7, 12 - Ditosil - 1, 7, 12, 4, 15 - oksadiazasülfonilsokleheptadeka - 5, 9, 14 - trien [dinitrilmonooksadiazaditiya makro halkası](4)

Simetrik ftalosiyeninler genel olarak dibrom, dinitril türevleri üzerinden sentezlendiğinden, dibrom türevi olan 3 bileşiği üzerinden Bakır (I) siyanür ($CuCN$) ile Rosenmand von Brown reaksiyonu ile dinitril türevine geçilmiştir [31]. Ancak bu reaksiyonda dinitril türevine geçilmesi için sıcaklık ayarının çok dikkatli yapılması gereklidir. Zira eğer sıcaklık düşük olursa reaksiyon mononitril kademesinde kalabilmekte ve bu da daha sonra istediğimiz Pc türevlerine ulaşmamıza engel olmaktadır. Optimum verim için 180 °C'nin uygun bir temperatur olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta bir süre sonra çözelti renginin de yeşil olması, dinitril aşamasının tamamlanıp, ftalosiyanine dönüşümün başladığını gösterir. Reaksiyon bu yeşil renk oluşumundan önce kesilirse, ürün karışımının ağırlıklı olarak, mono ve di-nitril ürünlerinin bir karışımı olduğu tespit edilmiş ve bu iki ürünün birbirinden ayrılmasının çok güç olduğu görülmüştür. Zira TLC'de birbirlerine çok yakın yürümektedirler. Oysa dinitril, Pc karışımını kolon kromatografisi yoluyla ayırmak mümkün olabildi.

Reaksiyona N₂ altında 12 saat boyunca kontrollü devam edilir. Madde kolondan % 41 verimle elde edilir. Bulunan neticeler öngörülen yapı ile gayet iyi uyum içindedir.

Maddenin IR spektrumunda 3020 cm⁻¹'de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2210 cm⁻¹'de C ≡ N (nitril) gruplarına ait titreşimler ve 1310-1150 cm⁻¹'de ise SO₂ gruplarına ait titreşimler görülmüştür. Ayrıca DiBr (3) kademesinde 615 cm⁻¹'de görünen C-Br'ye ait titreşim dinitril (4) kademesinde görülmemektedir (Şekil A4).

Maddenin dötero kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda, tosil grubundaki CH₃ grubuna ait 6 proton 2,42 ppm'de singlet olarak, -S-CH₂ ve -O-CH₂ gruplarına ait 8 proton 3,25-3,93 ppm'de broad multiplet olarak Ar-CH₂-N grubuna ait 4 proton 4,76'da singlet olarak aromatik halkadaki 18 proton 6,76 - 7,85 ppm aralığında multiplet olarak görülmüştür (Şekil A13).

5.5. 1,6,7,9,10,15,21,26,27,29,30,35,41,46,47,49,50,55,61,66,67,69,70,75

**tetrakosa hidro-tetrakis [(5,11)-ditiya-(2,14)-diaza (2,14)-ditosil 8 oksa]
sikloheptadesino[5,6-b: 5',6'-k: 5'',6''-t: 5''',6'''- c₁]] ftalosiyanatobakır
(II) (5)**

Bu metalli ftalosiyanin azot atmosferinde, kuru tetrametilüre içerisinde dibrom türevinin 3 CuCN ile kapalı tüpte 190 °C'de 4 saat süreyle etkin karıştırma ile ısıtılması ile sentezlenmiştir. Elde edilen ürün yeşil renkte olup ilk başta kloroforda çözünürlüğü yok iken NaCN ile uzun süre geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra çözünür hale gelmiştir. Ayrıca maddenin DMF, DMSO ve THF'te gayet iyi çözünürlüğü vardır. Madde % 31 verim ile elde edilmiştir.

Maddenin IR spekturumunda 3060 cm⁻¹'de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler 1330-1150 cm⁻¹'de SO₂ gruplarına ait piller görülmüştür. Dibrom türevi 3 üzerindeki C-Br titreşimleri bakır ftalosiyaninde görülmemiştir (Şekil A5).

Bakır ftalosiyanin molekülünün paramagnetik karakterde olmasından dolayı NMR spektrumu alınamamıştır.

5.6. 1,6,7,9,10,15,21,26,27,29,30,35,41,46,47,49,50,55,61,66,67,69,70,75

**tetrakosa hidro-tetrakis [(5,11)-ditiya-(2,14)-diaza (2,14)-ditosil 8 oksa]
sikloheptadesino[5,6-b: 5',6'-k: 5'',6''-t: 5''',6'''- c₁]] ftalosiyanatonikel
(II) (6)**

Bu ftalosiyanin sentezi dinitril türevi 4 ile susuz NiCl₂'in azot altında kinolin içerisinde 180 °C'de 3 saat süreyle ısıtılması ile gerçekleştirildi. Elde edilen ham ürün

sıcak etanol ile yıkandıktan sonra DMF'te çözülüp eterle çöktürülerek reaksiyona girmemiş anorganik maddelerden temizlendi. Daha sonra nötral alüminyum oksit üzerinden kloroform kullanılarak saf olarak elde edildi. Nikel ftalosiyanın (6) kloroform, tetrahidrofuran ve DMF'te çözünürlüğü vardır.

Maddenin IR spektrumunda 1310-1230 cm⁻¹'de SO₂ gruplarına ait titreşimler görülürken Nikel ftalosiyaninde 6 dinitril türevine ait olan ve 2210 cm⁻¹'de görülen C ≡ N (Nitril) piklerinin kaybolduğu görülmüştür (Şekil A6).

5.7 1,6,7,9,10,15,21,26,27,29,30,35,41,46,47,49,50,55,61,66,67,69,70,75

tetrakosa hidro-tetrakis [[[5,11)-ditiya-(2,14)-diaza (2,14)-ditosil 8 oksa] sikloheptadesino[5,6-b: 5',6'-k: 5'',6''-t: 5''',6'''- c₁]] ftalosiyanoçinko (II) (7)

Bu ftalosiyanın sentezi dinitril türevi 4 ile susuz Zn (OAc)₂'nin azot altında kinolin içerisinde 180°de 3 saat süreyle kaynatılması ile gerçekleştirildi. Elde edilen ürün sıcak etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu ve Al₂O₃ üzerinden kloroform ile kolon kromatografisi yöntemiyle saf olarak elde edildi. Verim % 4,5 olarak tespit edildi. Maddenin CHCl₃, DMF ve DMSO'da çözünürlüğü vardır.

Maddenin IR spektrumunda 1330-1150 cm⁻¹'de SO₂ gruplarına ait titreşimler görülürken Çinko ftalosiyaninde 7 dinitril türevine ait alan ve 2210 cm⁻¹'de gözlenen C≡N (nitril) pikinin kaybolduğu görülmüştür (Şekil A7).

Maddenin kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda; tosil grubundaki CH₃ grubuna ait 6 proton 2,40 keskin singlet olarak, -S-CH₂ ve -O-CH₂ grubuna ait 8 proton 3,38-4,10 ppm'de multipler olarak, Ar-CH₂-N grubuna ait 4 proton 5,10 ppm'de singlet olarak aromatik gruplara ait 18 proton 6, 82 ile 7, 62 arasında multipler olarak, görülmüştür (Şekil A14).

5.8 Bakır Ftalosiyanın Ag (I) ve Pd (II) iyonları ile etkileşimi

Diazoditiamonooksa donör grupları taşıyan makrohalka süstitüe ftalosiyanınlerde söz konusu donör gruplarının çeşitli metal iyonları ile etkileşimleri incelenmiştir. Bilindiği gibi sadece O-donör grup taşıyan taç eterler alkali ve toprak alkali metal iyonları ile katılma bileşiği oluşturmaya yatkınlık gösterirken, sadece N veya S donör grup içerenler geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar [82,89,90,21,105,106]. Bu çalışmada sentezi başarılan ftalosiyanınler üzerindeki makrohalkalar, O, N ve S

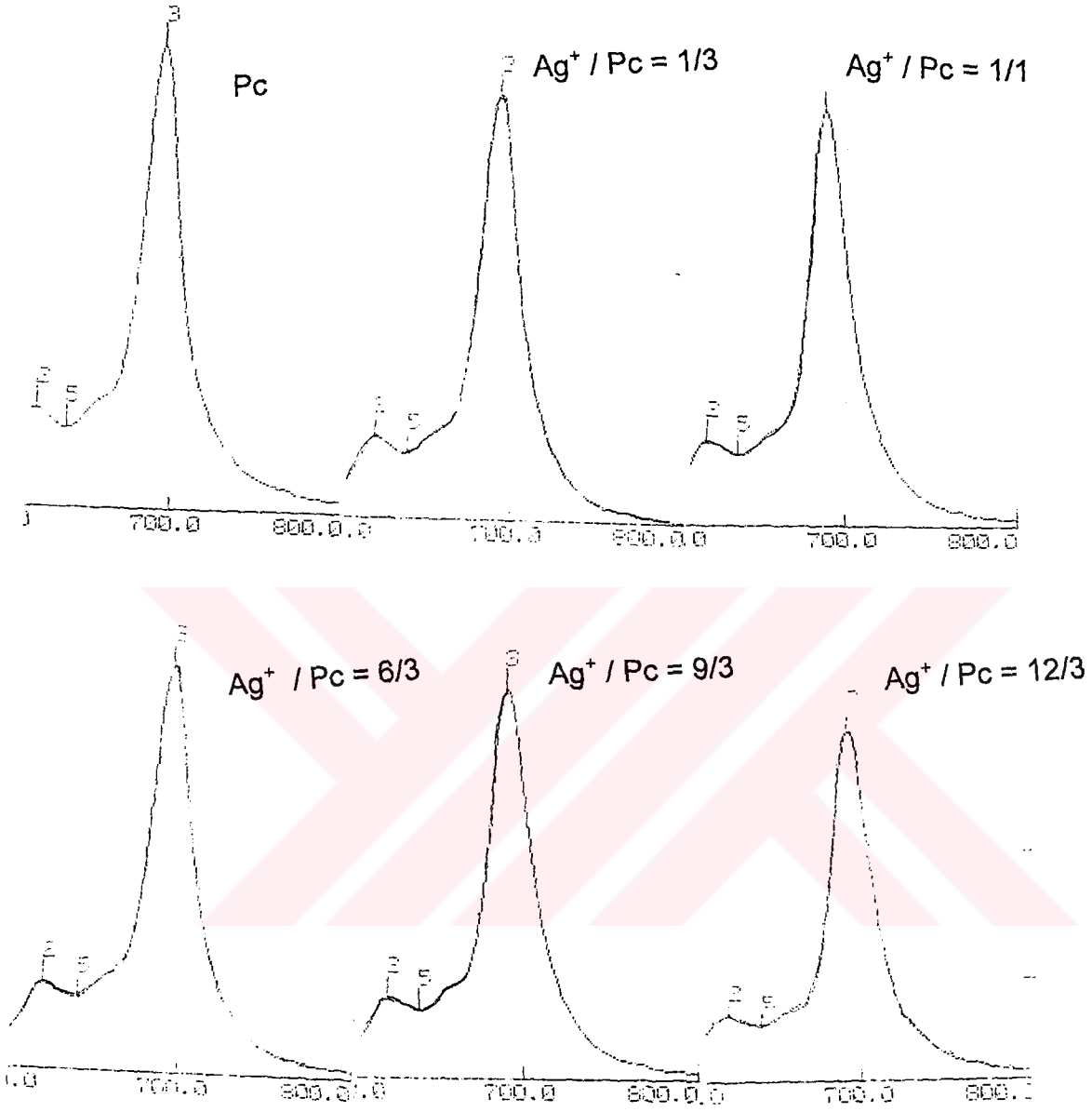
heteroatomlarının hepsini birden içermektedirler. Bu yönleriyle ne tür metal iyonları ile katılma bileşikleri vereceklerinin araştırılması önem kazanmaktadır.

Sadece bir adet O-donör grup taşıyan bu sistemin alkali ve toprak alkali metalleri ile herhangi bir etkileşime girmediği, söz konusu metal iyonları ilavesi neticesinde Q ve B bandlarında hiçbir belirgin değişikliğin olmaması ile anlaşılmıştır. Makrohalkalarda yer alan N-grupları aynı zamanda tosil gruplarına da komşu oldukları için donör özellik taşımamaktadırlar. Bu durumda da donör grup olarak S üzerinde yoğunlaşmak gerektiğinden, tiyoeter birimleri ile kompleks vermeye daha yatkın olan Ag^+ ve Pd^{2+} 'nin ftalosiyanin spektrumları üzerinde etkisi incelenmiştir [21, 105].

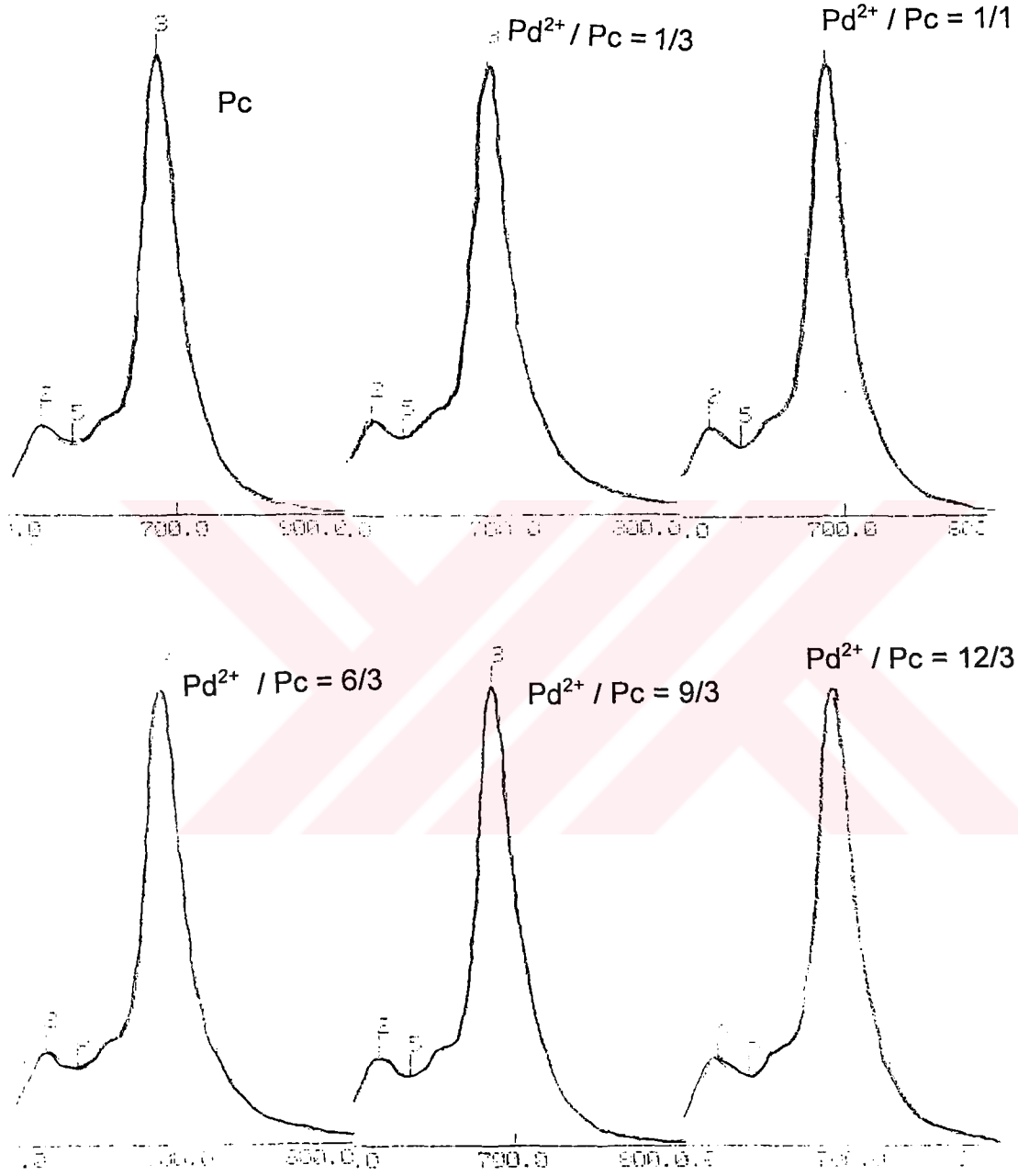
CuPc'nin THF:su (99:1) karışımındaki çözeltisi Pd^{2+} ve Ag^+ iyonlarının aynı çözücü içerisindeki çözeltisi ile ayrı ayrı muamele edilerek, spektrofotometrik olarak incelenmiştir. $10^{-5}M$ CuPc çözeltisine $AgNO_3$ ve Na_2PdCl_4 çözeltilerinin metal/Pc oranı 1:3'den başlanarak 6:1'e kadar adım adım artırılması sonucunda ftalosiyanin spektrumundaki değişimler izlenmiştir. Ftalosiyanin B bandı bölgesinde her iki metal takdirinde de önemli bir farklılık görülmezken, Ag^+ iyonu ilavesinde Q bandı şiddetinde belirgin bir azalma ortaya çıkmıştır.

Şekil 5.8.1 ve 5.8.2 her iki metal iyonunun ftalosiyanin çözeltisine eklenmesi sonucunda Q bandı absorbans değerinde ortaya çıkan değişme, sadece solvent eklenerek seyrelme etkisini gösteren “şahit” deneme ile karşılaştırılmıştır. Bunlardan Pd^{2+} takdirinde şahit eğri ile metal iyonu ilavesi sonucunda elde edilen grafik, deney şartlarına bağlı olabilecek küçük sapmalar dışında tamamen birbiriyle örtüşmektedir. Bu durumda $PdCl_4^{2-}$ iyonlarının oda sıcaklığında THF içerisinde herhangi bir kompleks oluşumuna yol açmadığı sonucu çıkarılabilir.

Ag^+ iyonları ile etkileşim ele alındığında ise söz konusu metal iyonlarının Q bandı absorbansında belirgin bir azalmaya yol açtığı, şekil A15-16'daki şahit ve metal iyonu ilavesine tekabül eden iki grafiğin incelenmesinden açıkça görülmektedir. Ag^+/Pc oranı 1:1 olduğunda bile önemli bir farklanma gerçekleşmiştir. Söz konusu oran 4:1 oluncaya kadar azalma devam etmekte, bundan sonraki değişimin bir ölçüde seyrelmeden kaynaklandığı sonucu çıkarılabilmektedir. Bu durumda ftalosiyanin üzerindeki herbir halkanın bir Ag^+ iyonuna bağlandığı söylenebilmektedir, yani makrohalkalardaki iki tiyoeter donor grubu bir Ag^+ iyonu ile etkileşmektedir.



Şekil 5.8.1: Artan miktarda AgNO_3 çözeltisi (10^{-3} mol/l) ilavesiyle 4'ün (3ml, 10^{-5} mol/l) Q bandlarında görülen spektral değişimler.



Şekil 5.8.2. Artan miktarda Pd (II) çözeltisi (10^{-3} mol/l) ilavesiyle 4'ün (3ml, 10^{-5} mol/l) Q bandlarında görülen spektral değişmeler.

5.9. Ftalosiyenin Komplekslerinin (5,6,7) UV/VIS Spektrumlarının Değerlendirilmesi:

Ftalosiyeninlerde görünür bölgede ortaya çıkan iki şiddetli absorpsiyon, $18-\pi$ elektron sisteminin karakteristik bir sonucudur. Daha düşük enerjili olan ve a_{1u} simetrisinde HOMO düzeyinden eg simetrisindeki LUMO düzeyine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine tekabül eden Q bandı, N_2S_2O makrohalkası ile süstitüe olmuş bakır ftalosiyenin (5) türevinde 691 nm’de çıkmıştır. Monomerik yapılara ait olan bu geçişin biraz daha yüksek enerjili bölgesinde 626 nm’de bir omuz şeklinde ortaya çıkan absorpsiyon, dimer, trimer, v.s. gibi aggrege olmuş türlerine aittir. Ayrıca UV-Görünür bölge sınırında ortaya çıkan 365 nm’deki şiddetli absorpsiyon, a_{2u} simetrisindeki π orbitalinden eg simetrisindeki π^* orbitaline geçişe karşılık gelmektedir. Bu absorpsiyon Sorett bandı veya B bandı olarak adlandırılır. Nikel ftalosiyenin türevinde (6) söz konusu iki absorpsiyon bandı 682 ve 339 nm’de ortaya çıkmıştır. Bu iki pikin şiddetleri yani molar absorplama katsayıları (Σ) karşılaştırıldığında Q bandının şiddeti, B bandının şiddetinden yaklaşık 2.5 katı büyüklüğündedir. Aynı karşılaştırma CuPc’de hemen hemen 1:1 oranını vermiştir. Çinko ftalosiyenin türevinde (7) 692 nm’de ortaya çıkan Q bandı ile 349 nm’deki B bandı molar absorblama katsayıları açısından 3:2 oranına tekabül etmektedir. Özellikle daha düşük enerjili geçişe tekabül eden Q bandı, periferel süstitüentlerden çok etkilenmekte ve S, O gibi elektron verici gruplar doğrudan periferel konumlarda yer aldığıda daha uzun dalga boyuna, NO_2 , COOR gibi elektron çekici gruplar bulunduğunda da kısa dalga boyuna kaymaktadır. Bu çalışmada her ne kadar makrosiklik süstitüentlerde donör gruplar yer almış olsa da, bunlar doğrudan ftalosiyenin periferel konumlarında bulunmadığından bu çalışmada sentez edilen bütün ftalosiyeninlerde önemli bir batokromik kaymaya yol açmamıştır (Şekil A15).

KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. and Tcherniac, J.**,1907.Über die producte der einwirkung von auf acetanhydrid phtalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesselschaft* **40**, 2709-2714.
- [2] **De Diesbach, H. and von der Weid,E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chem. Acta*, **10**,886-887.
- [3] **Byrne,G.T., Linstead, R.P and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part I.A.New type of synthetic colouring matter, *Journal Of The Chemical Society*, 1016-1017.
- [4] **Linstead, R.P and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part III.Preliminary experiments on the preperation of phthalocyanines from phthalonitrile, *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- [5] **Dent, C.E. and Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines Part IV. Copper Phthalocyanine , *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031.
- [6] **Dent, C.E. and Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines Part VI. .The Structure of the phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society*, 1033-1037.
- [7] **Robertson, J.M.**,1935. An X-Ray study of the structure of phthalocyanine Part I..The metal-free , nickel,copper and platinum complexes, *Journal of the Chemical Society*,615-621.
- [8] **Arnott, S. and Robertson, J.M.**, 1994. Synthesis of a new phthalocyanine, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, **39**,351-352.
- [9] **Robertson, J.M.**, 1936. X-Ray study of The phthalocyanines (II). Structure, determination of the metal free compound , *J.Chem. Soc.*,1195.
- [10] **Leznoff,C.C., Lever,A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines properties and applications Vol:1, VCH, Weinheim.

- [11] **Gregory, P.**, 1991. High technology applications of Organic colourants, Plenum Press, New York.
- [12] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, *Properties*, Boca Raton, CRC Press, Florida.
- [13] **Leznoff, C.C., Lever A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines properties and applications Vol: 2 VCH Weinheim.
- [14] **Ziola, R.F., Extine, M.**, 1981, New alkali metal phthalocyanine complexes. structure of the quasi-multimacrocyclic $K_2Pc(DMF)_4$ and the K_2Pc template, *Inorg. Chem.* **20**, 2709-2711.
- [15] **Ziola, R.F., Günther, W.H.H. and Troup, J.M.**, 1981. Planar, plated and saddle-shaped structures of the phthalocyanine dianion in two novel multidentate oxygen donor complexes of dipotassium phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **103**, 4629-4630.
- [16] **Pedersen, C.J.**, 1992. The discovery of crown ethers, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **12**, 7-10.
- [17] **Pedersen, C.J.**, 1971. Macrocyclic polyether sulphides, *J Org. Chem.*, **36**, 254 – 257.
- [18] **Snow, A.W., Griffith, J.R.**, 1984. Synthesis and Characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds, *Macromolecules*, **17**, 1614-1624.
- [19] **Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Knothe, G.**, 1992. Efficient synthesis of Phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases, **18**, 91-102.
- [20] **Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four 13-membered tetrathiamacrocycles, *Helv. Chim. Acta*, **77**, 1616-1622.
- [21] **Gürol, İ., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 497.
- [22] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines properties and applications, Vol:4, pp 6, VCH, New York.

- [23] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine materials:synthesis,structure and function.Cambridge University Press,Cambridge.
- [24] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines properties and applications Vol:3 ,VCH, New York.
- [25] **Linstead, R.P.**,1934.Phthalocyanines.Part III. Preliminary experiments on the preperation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*,1022-1027.
- [26] **Uyeda.N., Kobayashi T.and Suito,E.**,1972. Molecular image resolution in electron microscopy, *J. Appl.Phys.***43**,5181-5189.
- [27] **Eley. D.D.**, 1948. The discrimination and investigation of some electronic and semi-conductor products, *Nature*, **162**,819.
- [28] **Schramm, C.J., Stojakovic, D.R., Hoffmann, B.M.**, 1978. Charge transfer in Phthalocyanine molecules, *Synthesis*, **200**,47-48 .
- [29] **Bott, B., Jones, T.A.**, 1984. A highly sensitive NO₂ sensors based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films. *Sens and Actuat*, 43-53.
- [30] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. and Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors, *Appl. Orgmet. Chem.*, **10**,557-577.
- [31] **Pavlowski, G. and Hannack, M.**, 1980. A convenient synthesis of octa substituted phthalocyanines, *Synthesis*, 932-933.
- [32] **Joyner, J.D., Linck, R.G. Esposito, J.N. and Kenney, M.E.**, 1962. Dichloro- and siloxygermanium Phthalocyanines, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 299-302.
- [33] **Cook, M.J., Dunn, An, J., Howe, S.D. and Thomson, A.J.**, 1988. Octa-alkoxy phthalocyanineand naphtalocyanine derivatives:Dyes with Q-band Absorpstion in the far red or near red infrared., *J. Chem. Soc.*, 2453-2458.
- [34] **Cammdige, A.N., Chambrier, I., Cook, M.J., Garland,A.D., Heeney, M.J. and Welford, K.**, 1997. Octaalkyl and Octaalkoxy-2,3-naphtalocyanines, *Phthalocyanines and porphyrins*, **1**, 77-86.

- [35] Kobayashi, N., Ohya, T., Sato, M. and Nakajima, S., 1993. Synthesis and spectroscopic properties of symmetrically tetrasubstituted phthalocyanines with four alkyl or aryl chain or porphyrin; adamantane, crown or quinone units attached, 32, *Inorg. Chem.*, 1803-1808.
- [36] Duro, J.A. and Torres, T., 1993. Synthesis and aggregation properties in solution of a new octasubstituted copper phthalocyanines {2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-(dioctylaminocarbonyl)ethoxy}phthalocyaninato} *Chem. Ber.*, 126, 269-271.
- [37] Parton, R.F., Jin, Z., Shirk, J.S., 1994. The characterization of some zeolite cells corresponding phthalocyanine molecules, *Nature*, 370-544.
- [38] Bruce, N.O., Tomatsu, I., Narendra, K.J., Lyding, J.W., Schneider, O., Hannack, M., Kannedorf, C.R., Marks, T.J., 1984. Cofacial assembly of metallomacrocycles as an approach to controlling lattice architecture in low dimensional molecular solids. Chemical, structural, oxidation-state, transport and optical properties of the coordination polymer [Fe(phthalocyanine)(-Pyrazine)]_n and consequence of halogen doping., *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3207- 3214.
- [39] Hannack, M., Metz, J. and Pawlowski, G., 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl und poly-trans-ethinyl (tetraalkyl phthalocyaninato) metal IV B derivative, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2853.
- [40] Hannack, M., Metz, J. and Schneider, O., 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato) iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorg. Chem.*, **23**, 1065-1071.
- [41] McKeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M. J., 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1169-1177.
- [42] Clarkson, G.J., Hassan, B.M., Maloney, D.R. and McKeown, N.B., 1996. Thermotropic and lyotropic mesophase behaviour of some novel Phthalocyanine Centered poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, **29**, 1854- 1856.
- [43] Kobayashi, N., 1998. Optically active adjacent type non-centrosymmetrically substituted Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, 487-488.

- [44] **Piechocki, C. and Simon, J.**, 1985. Synthesis of new Phthalocyanines. *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 259-260.
- [45] **Cook, M., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J., and Harrison, K.J.**, 1988. Octaalkoxyphthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: Dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 1*, 3053-3058.
- [46] **Cambridge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J. and McKeown, N.B.**, 1998. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl) phthalocyanines: a new series of discotic liquid crystals, *J. of Chem. Soc., Perkin Transaction 1*, 3053-3058.
- [47] **Nolte, R.J., Cornelius, F.N., Picken, S.J.**, 1994. Construction of multiwired molecular cable of micrometer length by a self-assembly process, *Angew. Chem.*, **33**, 2173-2175.
- [48] **Thompson, M.C. and Bush, D.H.**, 1964. Reactions of coordinated ligands(VI) metal ion control in the synthesis of planar Ni (II) complexes of α -diketo bis(merkaptoimines), *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651.
- [49] **Urbach, F.L., and Bush, H.**, 1973. Identification of some chain sulfides, *Inorg. Chem.* **12**, 408.
- [50] **Black, D., and McLean, I.A.**, 1971. Metal template reactions. Benzilic acid rearrangement of dipyrindinylgioxal compounds promoted by Ni(II) and Co (II) ions. *Aust. J. Chem.*, **24**, 1401.
- [51] **Shinkai, S.K., Shigematsu, K., Honda, Y. and Monabe, O.**, 1984. A crown ether flavin mimic: Synthesis and properties of a flavin bearing a crown ring as a recognition site., *Bull. Chem. Soc., Jpn*, **57**, 2879.
- [52] **Lemaire, M., Viriesema, B.K. and Keollog, R.M.**, 1985. Control of the selectivity of chlorination of aromatic methyl ketones by means of donor- acceptor interactions, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3499.
- [53] **Pavlishchuk, V.V. and Strizhak, P.E.**, 1989. Method of producing 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 660.

- [54] Drew, M.G.B., Rice, A.D. and Richards, K.M., 1980. Alkaline earth lead(II) and Ni (II) complexes of a nitrogen analog [18] annulene X-Ray crystal of the lead and Nickel complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2075.
- [55] Bradshaw, J. S. K., Krakowiak, K. E. and Izatt, R. M., 1990. Solvent extraction studies of new bis sulfonamide group containing Podants., *J. Hetcycl. Chem.* 27, 2113.
- [56] Ishii, F., Usagawa, Y. and Sakamoto, H., 1988. Photographic sensitizer comprising ring structure which 3 or more sulfur atoms are incorporated, *Jpn. Kokai Tokyo Koho*, 259.
- [57] Cynkier, I., Gronowitz, S., Hope, H., Ldert, Z., 1979. Some electrophilic substitution reactions of benzo(1,2-b;4,3-b')ditiyophen and benzo(2,1-b;3,4-b') dithiophen, *J. Org. Chem.*, 44, 4699.
- [58] Owen, T.C. and Fayadh, J.M., 1970. Ten-membered- ring cyclic disulfides [N, N'-ethylene-S, S'-bis(thioglicalamide)], *J. Org. Chem.*, 35, 3198.
- [59] Owen, T.C., Fayadh, J.M. and Chen, J.S., 1973. Large ring cyclic disulfide and diamides, *J. Org. Chem.*, 38, 937.
- [60] Alberts, A. H., Lehn, J.M., Annunziyata, R., 1977. Synthesis and binding characteristics of macrocyclic systems containing 1 to 3 β -diketone units, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8502.
- [61] Dietrich, B., Lehn, J.M. and Sauvage, J.P., 1970. Oxalthia Macrobicyclic diamines and their cryptates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1055.
- [62] Lehn, J.M., Wu, C., and Plumere, P., 1983. Design of synthetic carrier molecules, *Huaxue Xuebao*, 41, 730.
- [63] Agnus, Y., Louis, R., Gisselbrecht, J.P., Weiss, R., 1984. Dicopper (II) chloro and azido inclusion complexes of the [24-ane- N₂S₄] binucleating macrocycle *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 93.
- [64] Siegfried, L. and Kaden, T.A., 1984. Synthesis and metal complexes of aza macrocycles with pendant arms having additional ligating groups, *Helv. Chim. Acta.*, 67, 29.

- [65] Kimura, E., Machida, R. and Kodama, M., 1984. The first X-Ray crystal structure of the Pt(II) in and out of complexes with dioxo cyclams, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5197.
- [66] Voronkov, M.G., Mirskov, R.G., Platonova, A.T., Malkova, T.I., Minkina, O.I., 1979. Synthesis and biological activity of oxygen and sulfur containing organotin compounds, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1474.
- [67] Voronkov, M.G., Kurpichenko, A.H., Abrossimava, A.I., Albanov, I. and Lavrentiev, V.I., 1982. Chlorine substituted poli(naphthalene sulphides) *Zh. Obsch. Khimii.*, 2055.
- [68] Kimura, E., Kodama, M., Koike, T., Hoshida, N., Machida, R., 1984. Macrocyclic polichains as calculi solubilizer, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **106**, 5497.
- [69] Baldwin, D., Duckworth, P.A., Ericson, G.R., 1987. Crystals and molecular structure of bis(μ chloro), bis[chloro(1,1'-dimethyl-2,2'-diimidazolyl sulfide) copper(II)], *Aust. J. Chem.*, **40**, 1861.
- [70] Lindoy, L.F., Smith, J.R., 1981. Dynamic – Hydrogen – 1 NMR line – broadening study of adduct of formation between azidocobalt(III) complexes containing organic ligands and lanthanide shift reagents, *Inorg. Chem.*, **20**, 1314.
- [71] Gahan, L.R., Lawrance, G.A. and Sargeson, A.M., 1982. Synthesis, resolution and spectral properties of Co(III) complexes of the hexadentate ligand 2,2',2''-[(cyclohexane-1,3,5-triyl)thio]tris(ethanamine), *Aust. J. Chem.*, **35**, 1119.
- [72] Boeyens, J.C.A., Dobson, A.S.M. and Hancock, R.D., 1985. Molecular mechanics of low bond order interaction in tetraazadithia macrocycles, *Inorg. Chem.*, **24**, 3073.
- [73] Craig, A.S., Katoky, R., Parker, D., Adams, H., Bailey, N. and Schneider, H., 1989. The solution and the solid state structure of a macrocycle silver(I) complex with 6,9,12-trioxa-3,15, dithia -21 - azabicyclo [15.3.1]henicosa-1,17,19-triene, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1870.
- [74] Tanaka, S., Hashimoto, K. and Watanabe, H., 1973. The reaction of organic disulfides and cleavage of them, *Chem. Abstr.*, **93**, 991.

- [75] **Voronkov, M.G., Knutov, V.I. and Butin, M.K.**, 1989. New method for calculation of formation enthalpies of organic and mixed organic compound tetra and trialkyl derivatives of the group IV A elements of the periodic system, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 688.
- [76] **Comba, P., Lawrence, G. A., White, A.W.**, 1988. Synthesis of a 13-membered tetraaza macrocycle employing formaldehyde and nitroalkanes directed by metal ions, *Aust. J. Chem.*, **41**, 773.
- [77] **Knöllmüller, M.**, 1971. Cyclic and bicyclic sulphamide 1H-2,1,3-benzothiadiazine-2,2-dioxides, *Monatsch. Chem.*, **102**, 1055.
- [78] **Biernat, J.F., Bochenska, M., Bradshaw, J.S., Koyama, H., Lindh, G., Lamb, J.D., Christensen, J.J. and Izatt, R.M.**, 1987. Synthesis and structural studies of new crown compounds containing sulphonamide groups, *J. Incl. Phenom*, **5**, 729.
- [79] **Dziomko, V. M., Markovich, I. S., Tsirkina, O. A. and Platova, M.P.**, 1989. Reduction of 5-nitro-2 (carbetoxymethyl)-1,3- isoindolindione, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 267.
- [80] **Formanovoski, A.A. and Murakhovskaya, A.S.**, 1985. The study of complexation of metal complexes with peroxides by high resolution NMR spectra, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 267.
- [81] **Lindoy, L. F. and Smith, R. J.**, 1981. Heavy metal chemistry of mixed donor macrocyclic ligands: Strategies for obtaining metal ion recognition, Chapter 2 dep. Of Chem., James Cook Univer., Townsville, Queensland, Australia.
- [82] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. and Bekaroğlu Ö.**, 1988. Synthesis and charecterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 401-406.
- [83] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A.G., Gül, A. and Bekaroğlu Ö.**, 1988. Synthesis and characterization of crown-ether-containing phthalocyanines with group-IV-A elements, *Helv. Chem. Acta*, **71**, 1616-1621.

- [84] Okur, A.İ., Cihan, A., Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1990. Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Synthesis and Reactivity in Inorg and Met - Organic Chemistry*, 20, 1399-1412.
- [85] Sarıgül, S., and Bekaroğlu, Ö., 1994. Phthalocyanines substituted with crown ether through sulfanyl bridges, *J. Chem. Soc., Chem. Res.*(S), 420(M) 2364.
- [86] Musluoğlu, E. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Phthalocyanine substituted with crown ether through sulphonyl bridge, *J. Chem. Soc. Chem. Res.* (S), 420: (M) 2364.
- [87] Hamuryudan, E. and Bekaroğlu, Ö., 1993, Synthesis and characterization of a novel copper(II) phthalocyanine substituted with four 16-membered diazadioxo acrocycles, *J. Chem. Soc., Chem. Res.*(S), 460-461.
- [88] Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1992. Synthesis, characterization and electrical properties of phthalocyanines substituted with 17-membered trioxadiaz macrocycles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2485-2489.
- [89] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ. and Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines substituted with four tetraaza macrocycles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 577-578.
- [90] Koçak, M., Gürek, A., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Characterization of phthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles *Chem. Ber.*, 127, 355-358.
- [91] Gürek, A. G. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four 13-membered tetrathia macrocycles, *Helv. Chem. Acta*, 77, 1616-1622.
- [92] Koçak, M., Okur, A. İ. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Novel, two-fold-macrocycle substituted phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 323-326.
- [93] Piechocki, C., Simon, J., 1984. Elaboration of molecular materials. Synthesis of octasubstituted phthalocyanine derivatives forming discotic mesophases, *Nouv. J. De Chim.*, 9, 159-165.

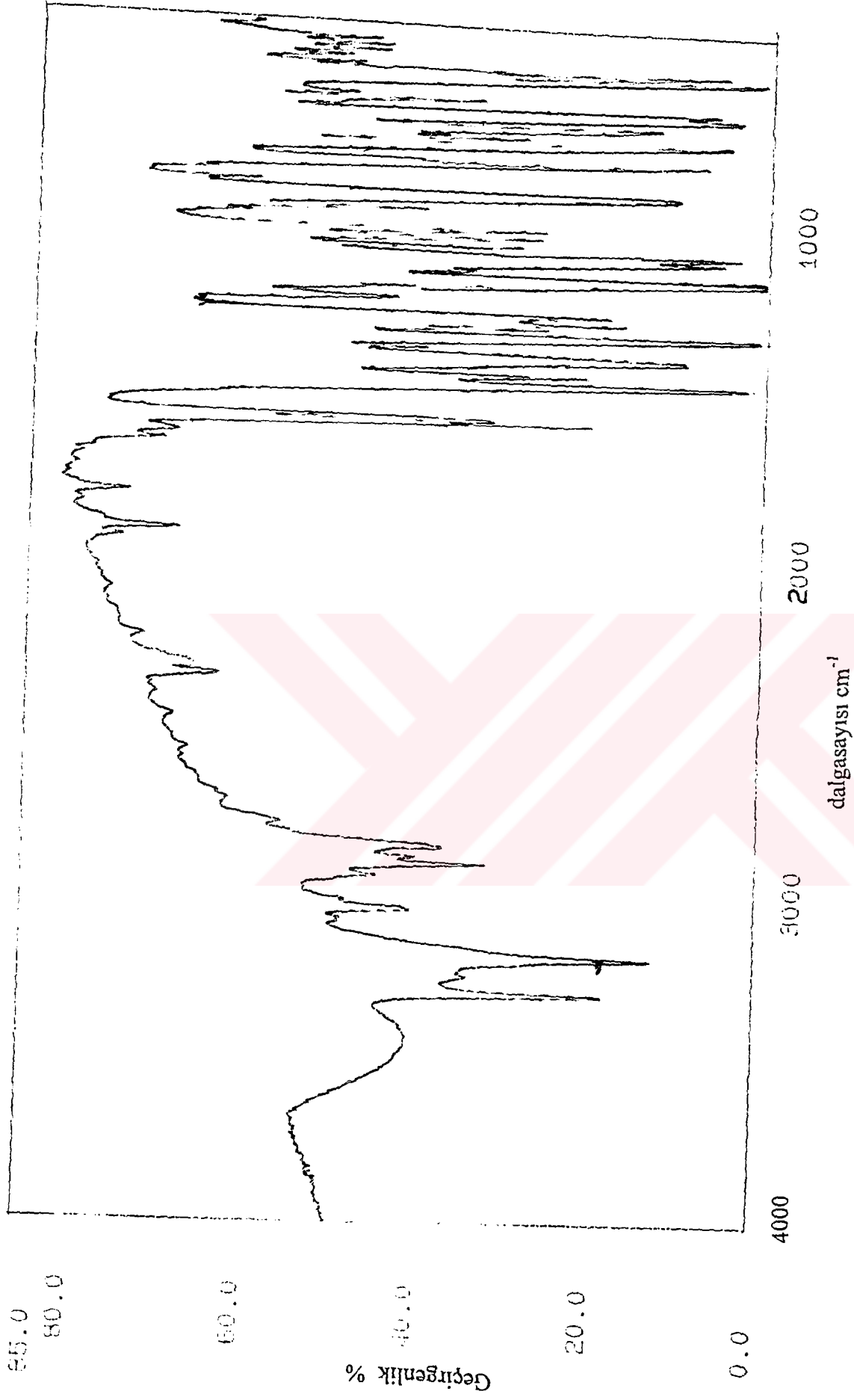
- [94] Sakamoto, K. and Okumura, E.O., 1998. Synthesis of octasubstituted cobalt phthalocyanines and their redox properties, *J. Porp. Phthalo.*, **3**, 634-642.
- [95] Pedersen, C. J., 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.
- [96] Sesalan, F.U., 1994. Yeni makrosiklik vic – dioksimlerin sentezi ve komplekslerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Izatt, R.M., 1998. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, John Wiley Press& Sons Press, New York.
- [98] Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1987. Synthesis of novel [10] ferrosenophanedioxime with bridge heteroatoms and of its Ni(II) complex, *J. Organomet. Chem.*, **105**, 335.
- [99] Bradshaw, J.S. and Hui, J.Y.K., 1974. Makrocyclic sulfide synthesis, *J. Hetero. Chem.*, **11**, 649-673.
- [100] Pedersen, C.J., 1970. Macrocyclic Polyether Sulphides, *J. Org Chem.*, **36**, 254-257.
- [101] Hope, D.B. and Horncastle, K.C., 1966. Synthesis of some dibasic sulphur-containing Amino-acids related to L- Lysine, *J. Chem. Soc.(C)*, 1098-1101.
- [102] Dietrich, B., Viout, P. and Lehn, J. M., 1993. Macrocyclic Chemistry VCH, Basel.
- [103] Gürek, A.G., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991, Synthesis and characterization of a new copper(II) phthalocyaninato substituted with four 15-membered tetraazamacrocycles and its water - soluble pentanuclear complexes, *J. Chem.Soc., Dalton trans.*, 3367.
- [104] Yılmaz, İ. and Bekaroğlu, Ö., 1996. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four 16-membered diazadithia macrocycles, *Chem. Ber.*, **129**, 967.

- [105] **Gürek, A.G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with Ag(I) and Pd(II), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1419.
- [106] **Lindoy, L. F.**, 1997. Heavy Metal Chemistry, VCH Press, Australia.

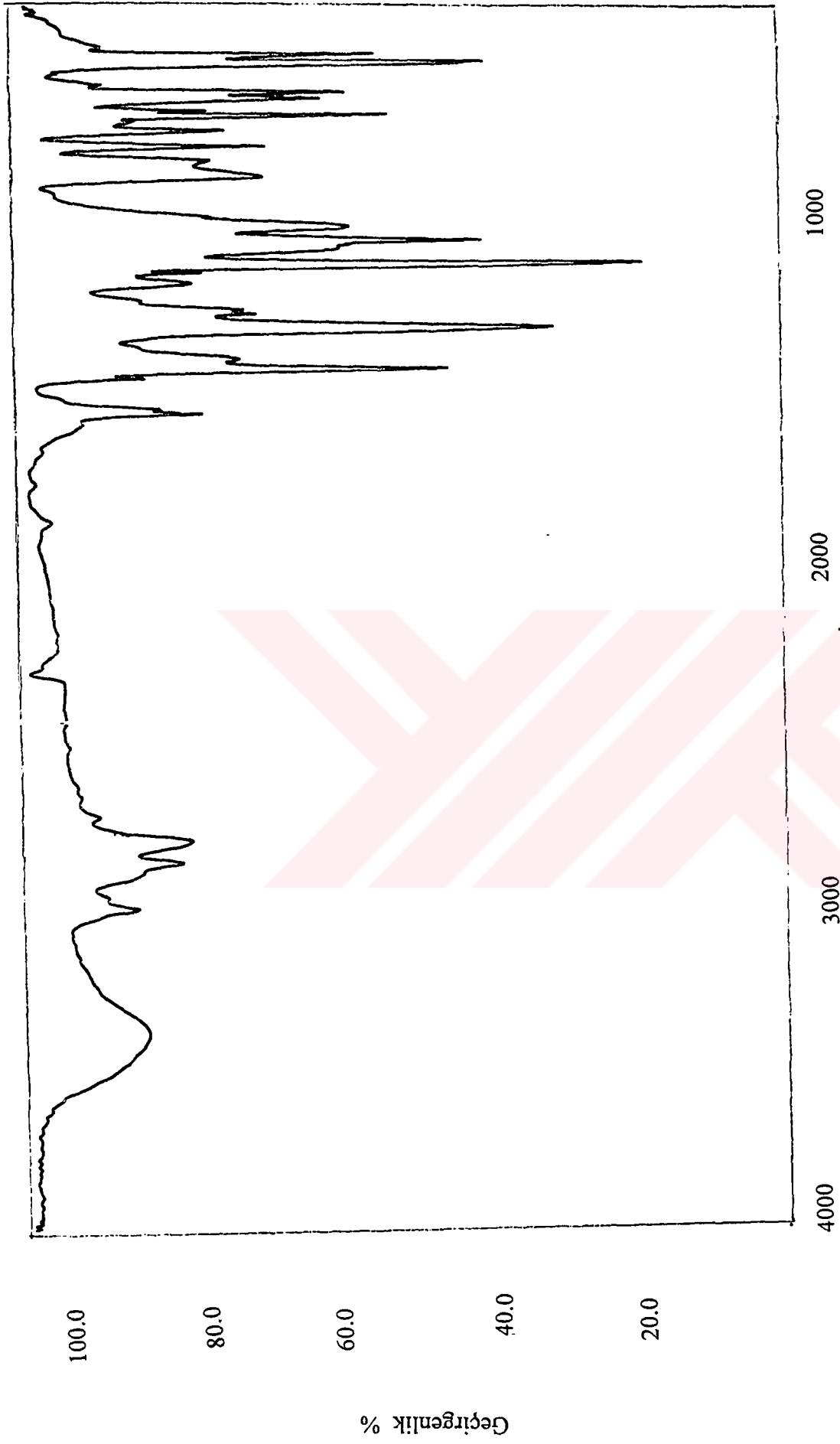




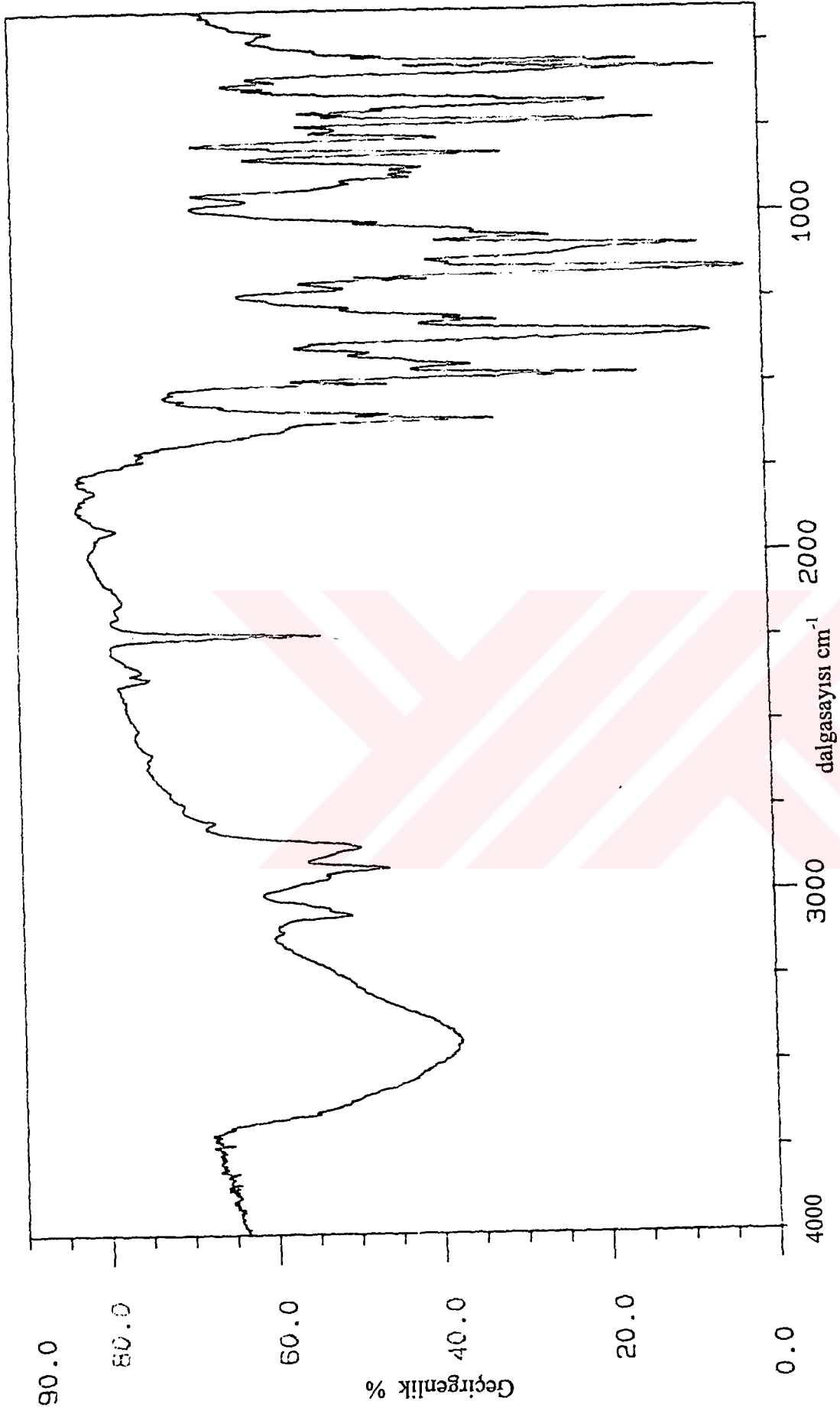
Şekil A1 (1) bileşiğine ait IR Spektrumu



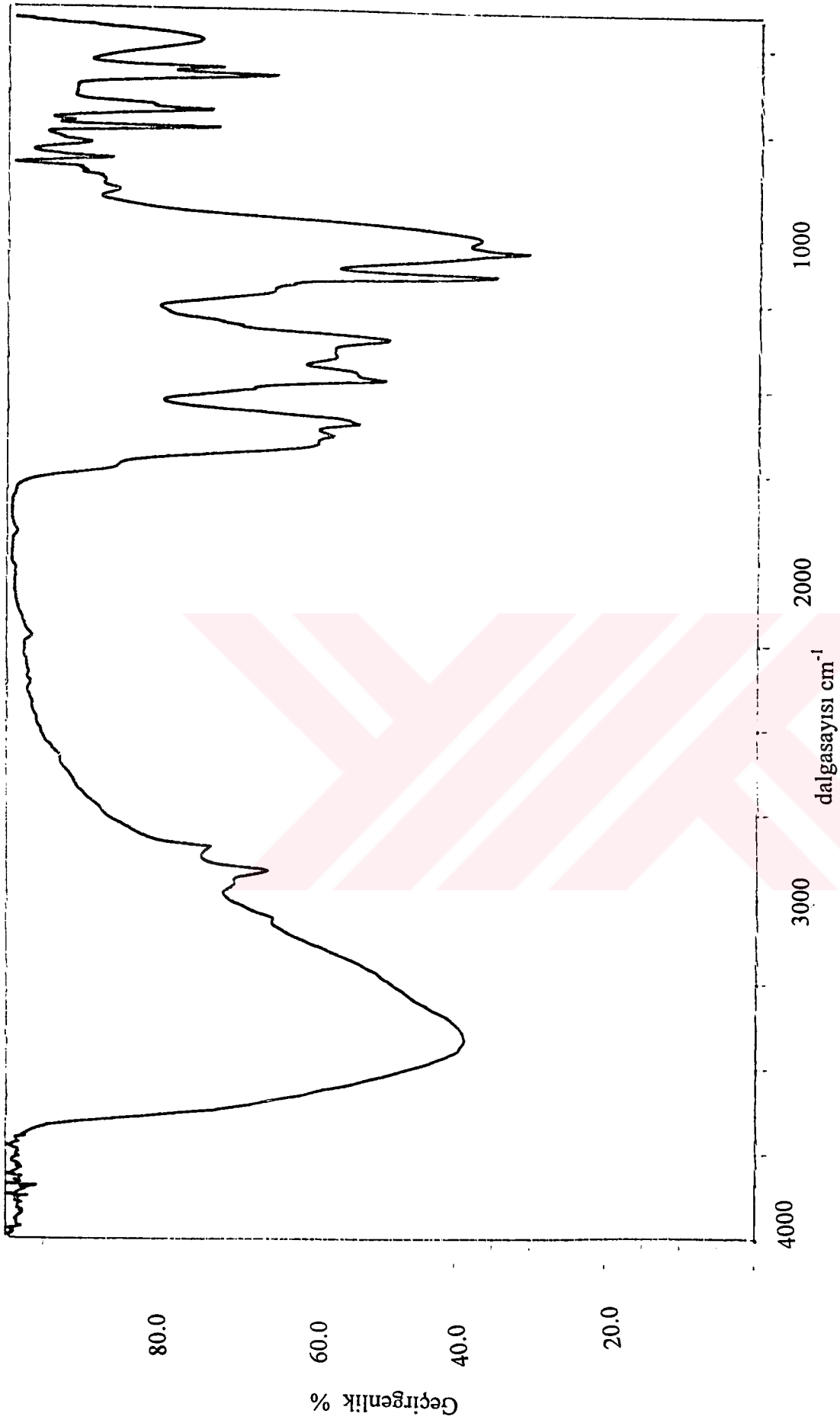
Şekil A2 (2) bileşiğine ait IR Spektrumu



Şekil A3 (3) bileşiğine ait IR Spektrumu



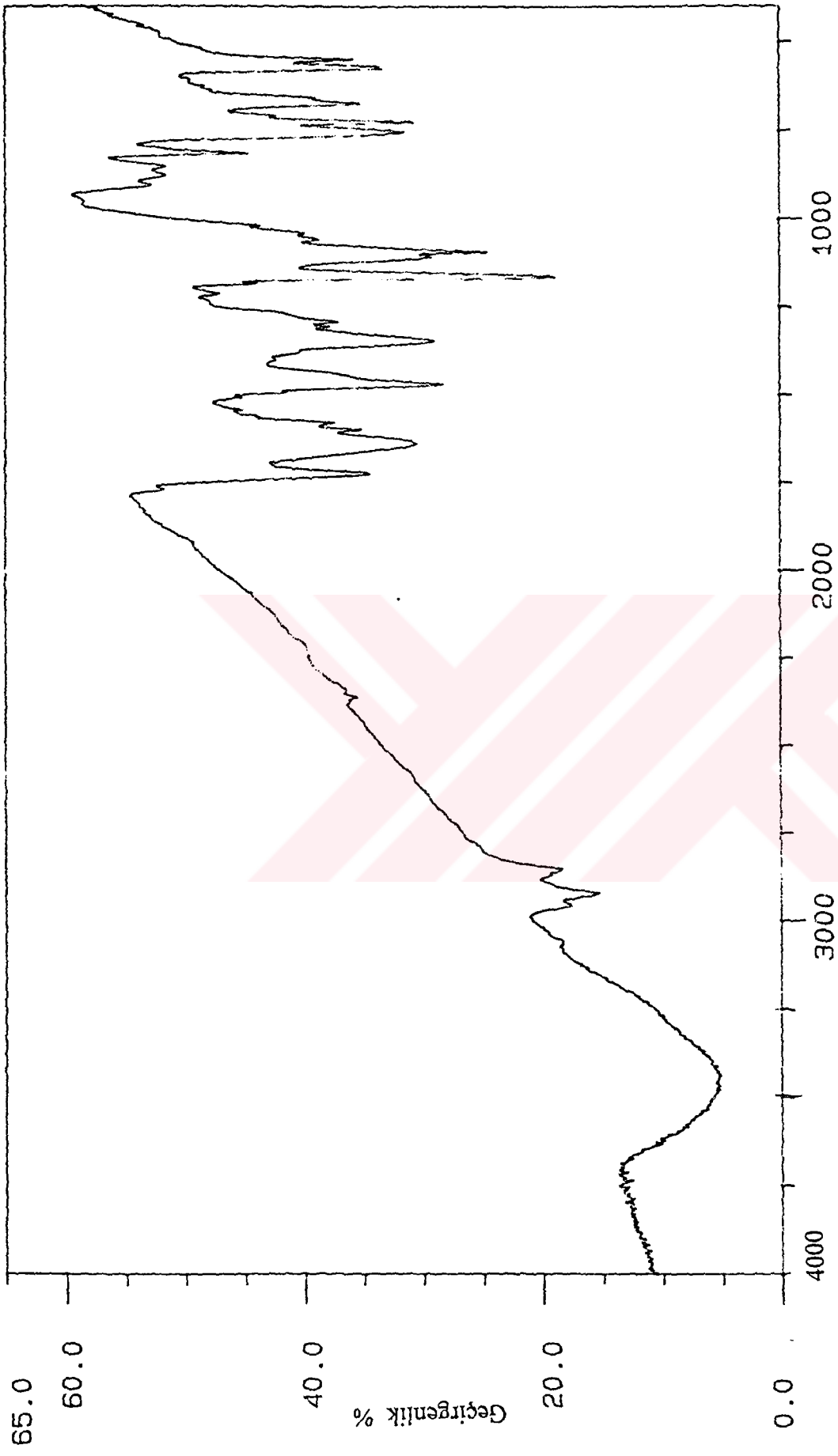
Şekil A 4 (4) bileşiğine ait IR Spektrumu



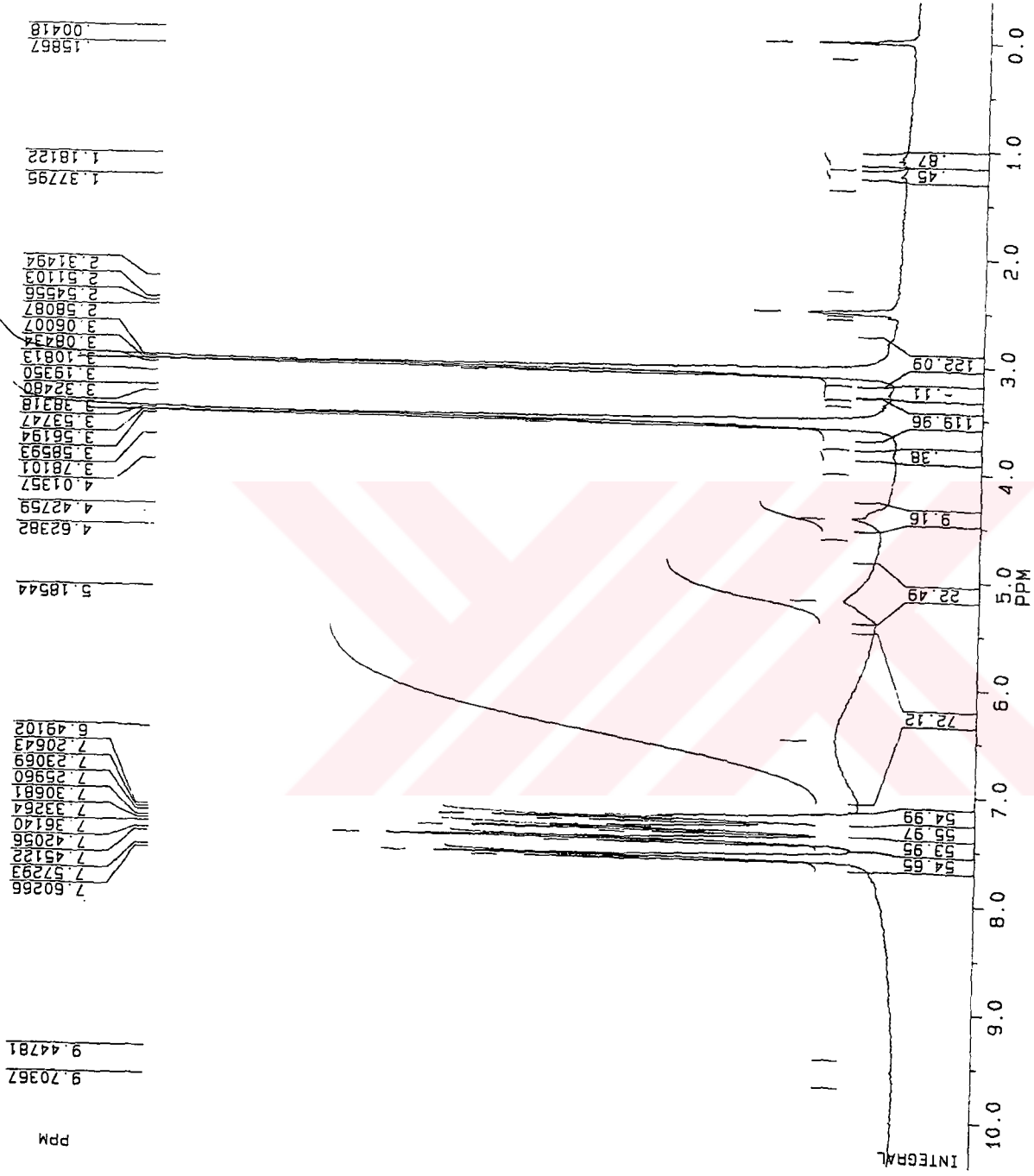
Şekil A5 (5) bileşiğine ait IR Spektrumu



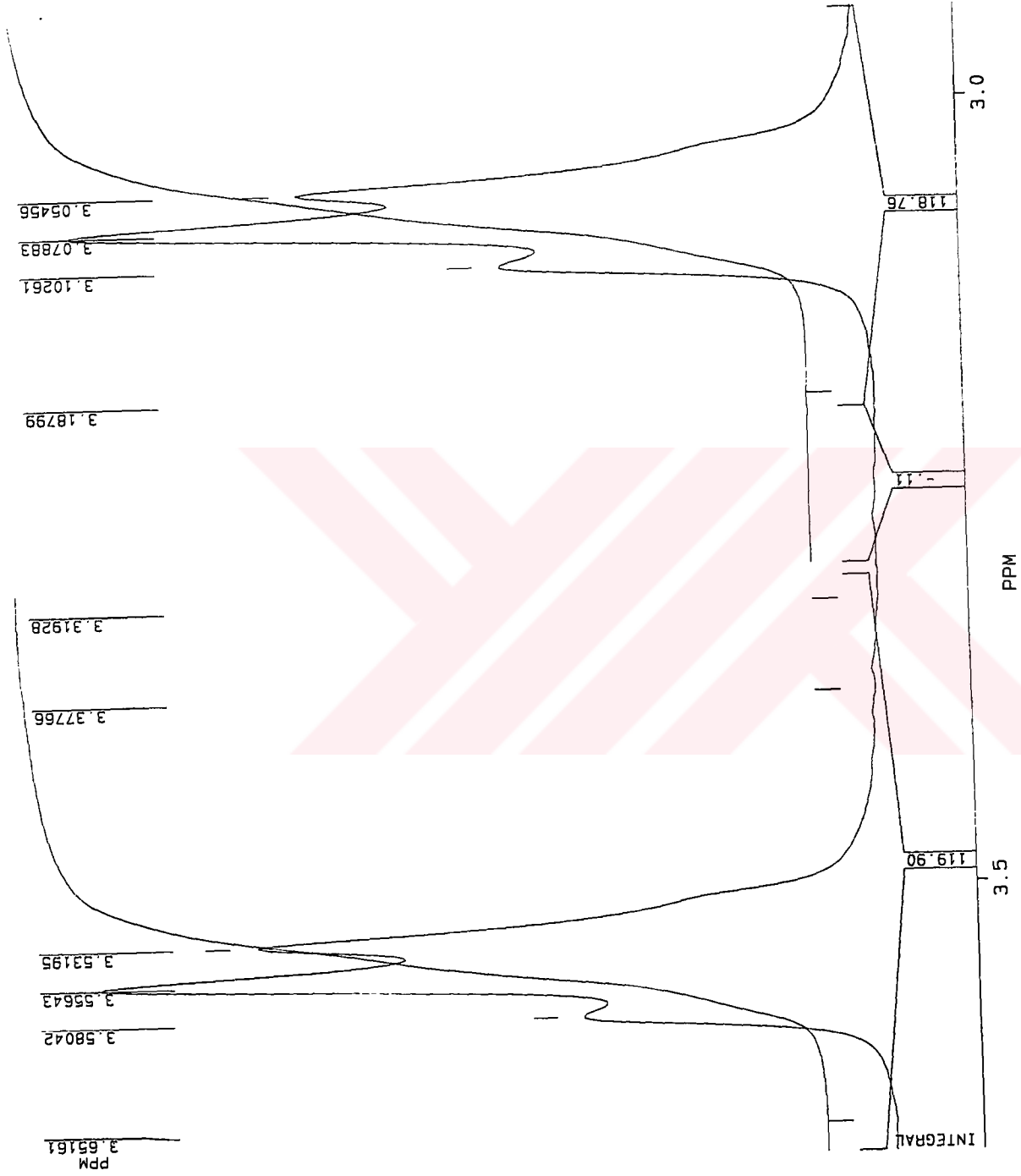
Şekil A6 (6) bileşiğine ait IR Spektrumu



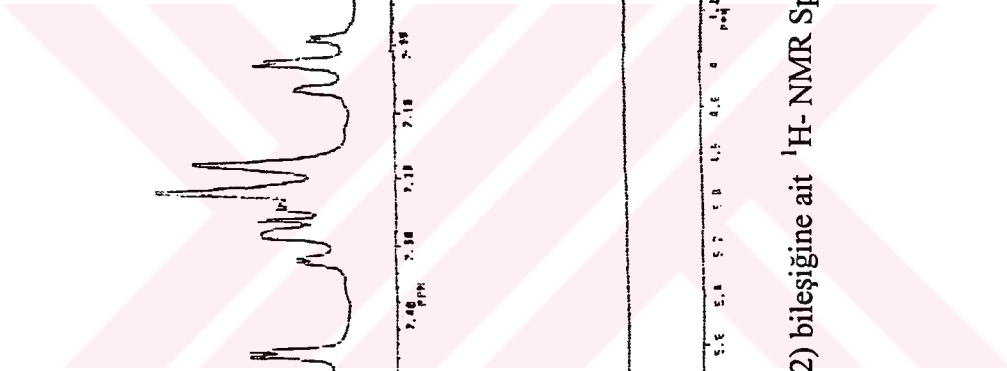
Şekil A7 (7) bileşiğine ait IR Spektrumu



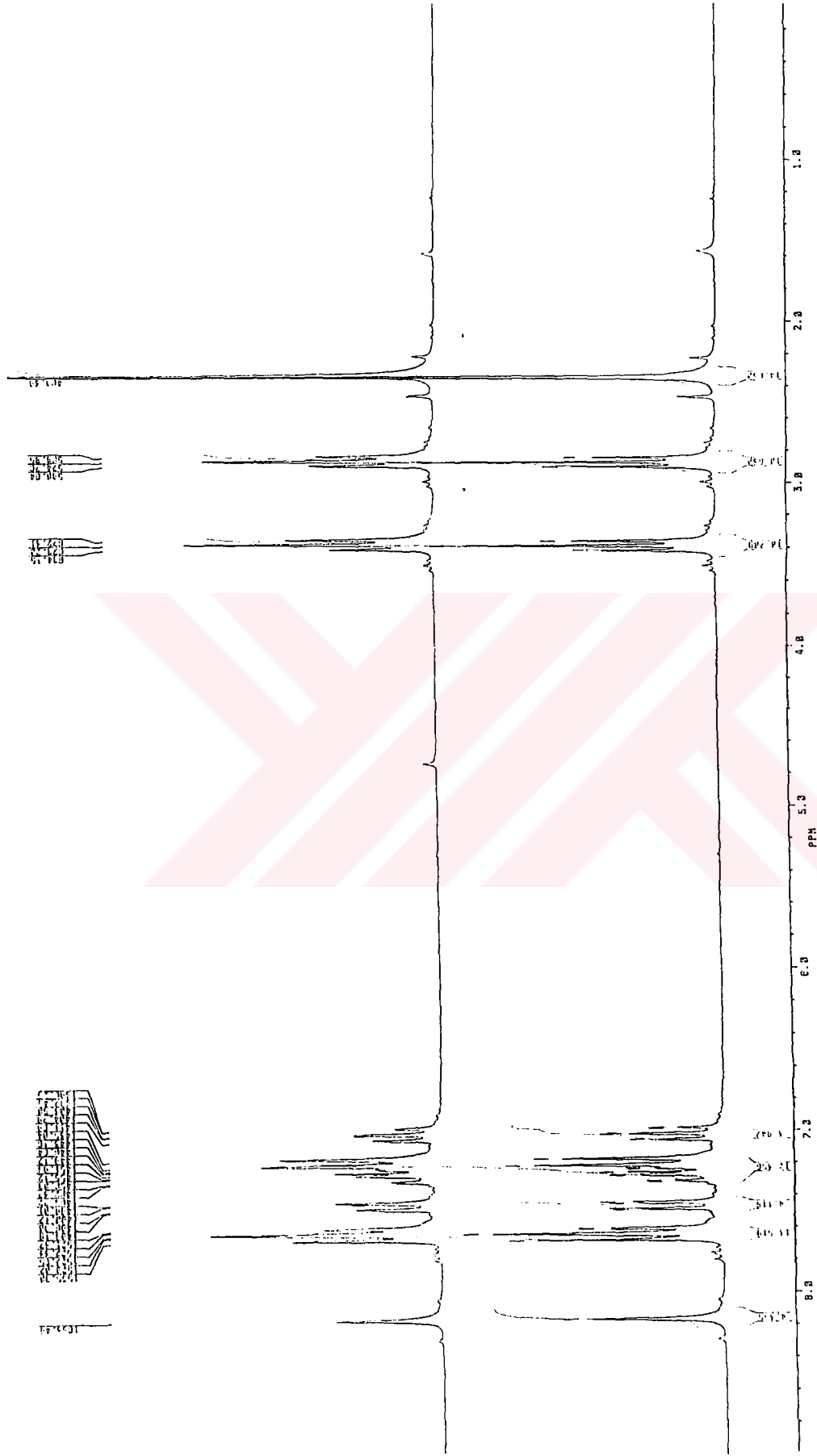
Şekil A8 (1) bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



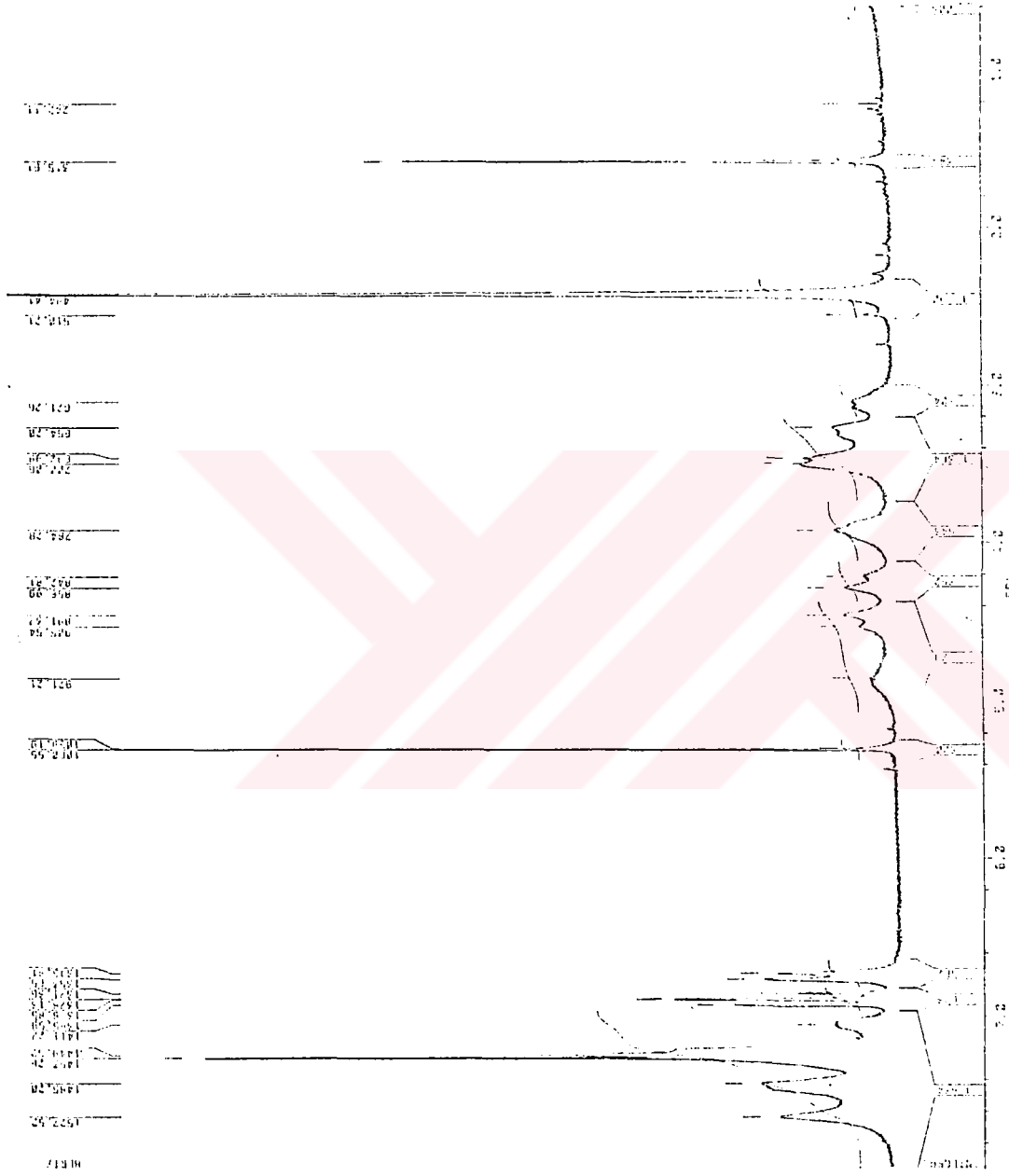
Şekil A9 (1) bileşiğine ait genişletilmiş ^1H -NMR Spektrumu



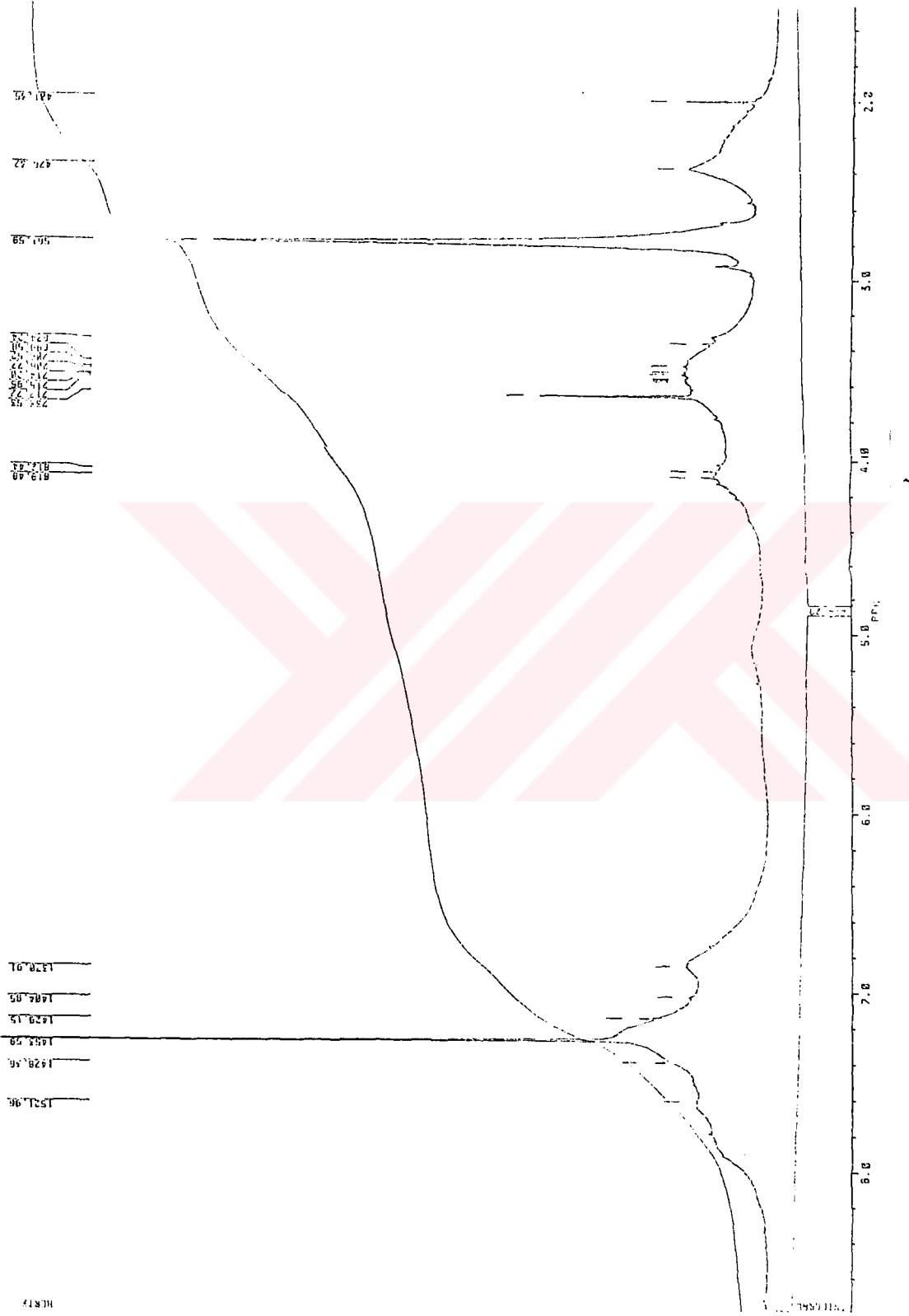
Şekil A10 (2) bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



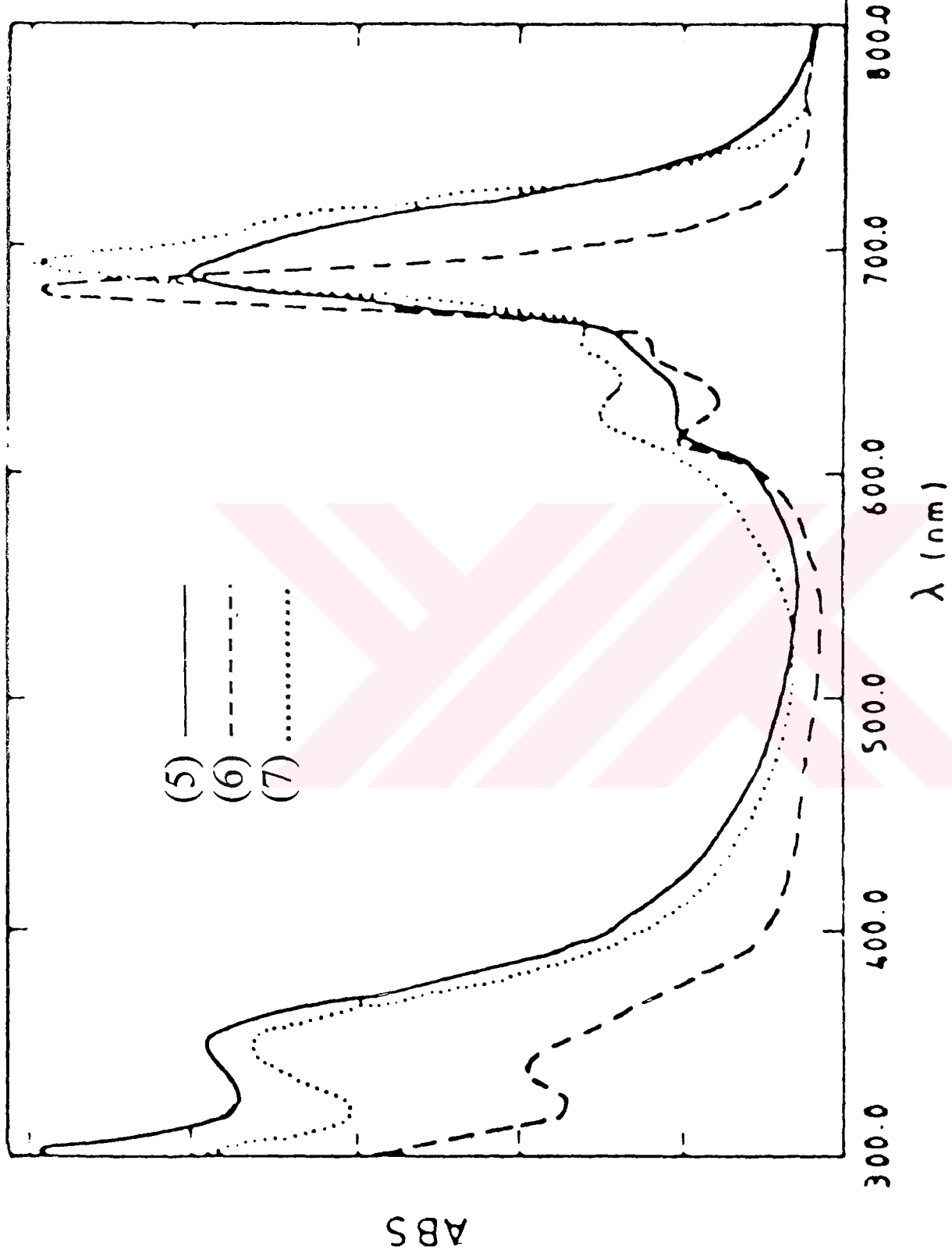
Şekil A11 (2) bileşiğine ait D₂O exchange spektrumu



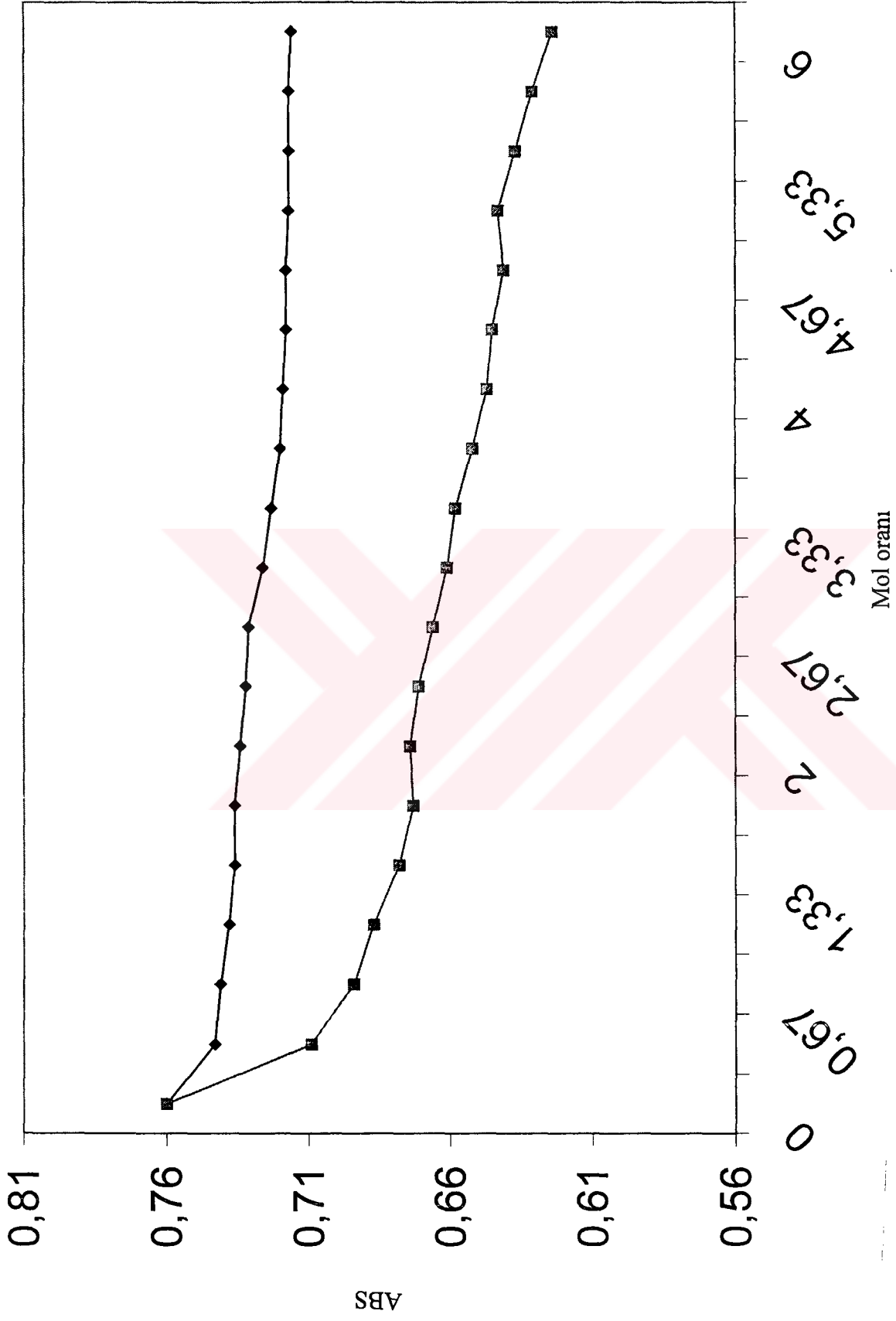
Şekil A12 (3) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



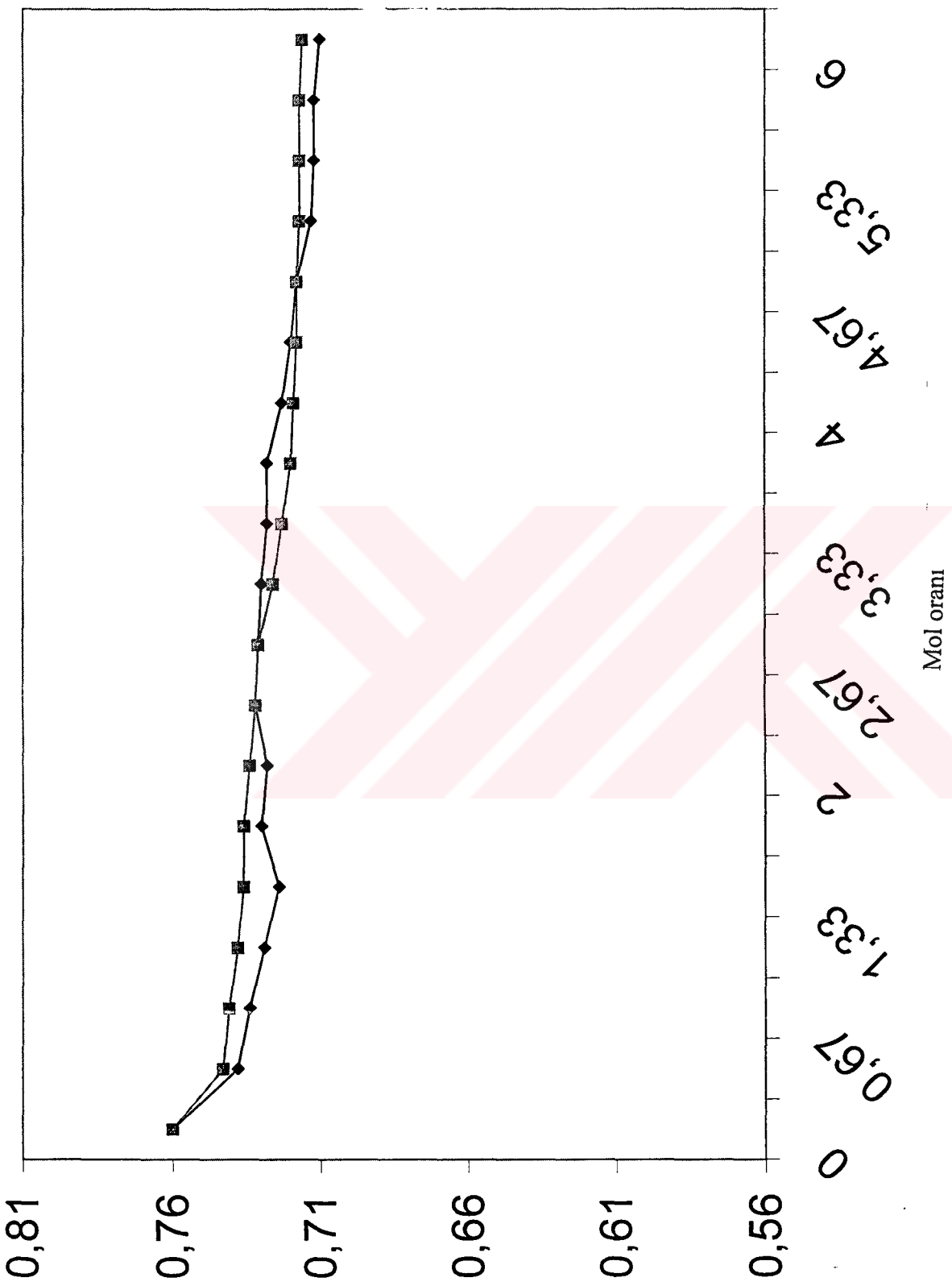
Şekil A14 (7) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil A15 (5,6,7) bileşiklerine ait UV/VIS Spektrumu



Şekil A16 Ag(I) ve şahit çözeltisinin ftalosiyanın çözeltisine ilavesi



Şekil A17 Pd (II) ve şahit çözeltisinin ftalosiyanın çözeltisine ilavesi

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İstanbul'un Şişli ilçesinde doğdu. 1986 yılında İstanbul Kurtuluş Lisesi'nden mezun oldu. 1991 Haziran döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimyagerlik Bölümü'nden mezun oldu. 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'ndan Yüksek Kimyager ünvanını aldı. 1994 Haziran döneminde doktora çalışmalarına başladı. 1996'da doktora yeterlilik sınavını verdikten sonra 1996-1997 seneleri arasında askerlik görevini Jandarma Genel Komutanlığı'nda Teknik Hizmet Şube'de tamamladı. Temmuz 1992 tarihinden itibaren fiilen Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. Evlidir.