

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE
ÖNCÜ BİLEŞİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Şennur ÖZÇELİK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ŞUBAT 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE
ÖNCÜ BİLEŞİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

**Şennur ÖZÇELİK
(509072210)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

ŞUBAT 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509072210 numaralı Doktora Öğrencisi **Şennur ÖZÇELİK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“BOR SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER ve ÖNCÜ BİLEŞİKLERİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Ocak 2013**
Savunma Tarihi : **13 Şubat 2013**

Canım Anneme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında engin bilgisi, tecrübesi ve sabrıyla bana yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Gerek tez çalışmalarında gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN'a;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. İlgin NAR ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a; sevgi ve destekleri için sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Demet GÖEN ÇOLAK ve Araş. Gör. Özlem CANDAN'a; zor zamanlarımda yanımda olan, dostluğu ile bana güç veren sevgili oda arkadaşım Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye;

Tezimin yazımı sırasında göstermiş olduğu özveri ve sabır için canım kardeşim Şenol Öksüz'e; sevgi ve destekleri için kardeşlerim İlknur DURDU ve Mehmet ÖKSÜZ'e; hayatıma mutluluk ve umut katan yeğenlerim Eslem DURDU, M. Alperen DURDU ve Enes ÖKSÜZ'e;

Hayatımın her anında sevgisinden güç aldığım, mutluluk ve huzur kaynağım sevgili eşim Evrim ÖZÇELİK'e;

Aramızdan çok erken ayrılmasına rağmen sevgisi ve hatırası her an benimle olan canım babam Mustafa ÖKSÜZ'e;

Bugünlere gelmemi sağlayan, herşeyimi borçlu olduğum canım annem Zümriye ÖKSÜZ'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ve TÜBİTAK (proje no: 110T833) tarafından desteklenmiştir.

Şubat 2013

Şennur ÖZÇELİK
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanınlar	3
2.2 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3 Ftalosiyanınların Absorpsiyon Spektral Özellikleri.....	7
2.4 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	8
2.4.1 Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınların sentezi	10
2.5 Ftalosiyanınların Modifikasyonları.....	12
2.5.1 Amonyaklama / ftalik asit türevlerinin dehidratasyonu	14
2.5.2 Rosenmund-von Braun reaksiyonu	16
2.5.3 Aril triflatların palladyum-katalizörlüğünde siyanasyonu	17
2.5.4 Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonları	17
2.6 Süstitüe Ftalonitrillerin Modifikasyonları.....	19
2.6.1 Nükleofilik aromatik süstitüsyon	19
2.6.1.1 Ayrılan grup olarak nitro grubu	19
2.6.1.2 Ayrılan grup olarak N_2^+	21
2.6.1.3 Ayrılan grup olarak halojenler	22
2.6.2 Palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar	22
2.6.2.1 Heck reaksiyonu	23
2.6.2.2 Suzuki reaksiyonu	23
2.6.2.3 Stille kenetlenmesi	24
2.6.3 Halojenasyon	24
2.7 Simetrik Olmayan Ftalosiyanınların Sentezi	25
2.7.1 A_3B tipi ftalosiyanınların sentezi	25
2.7.1.1 İstatistiksel kondenzasyon metodu.....	25
2.7.1.2 Subftalosiyanın yöntemi	26
2.7.1.3 Polimerizasyon yaklaşımıyla sentezleri	27
2.7.2 A_2B_2 -tipi ftalosiyanınların sentezi	28
2.8 Ftalosiyanınların Başlıca Kullanım Alanları.....	29
2.8.1 Geleneksel kullanımları	29
2.8.2 Ink jet baskı	30
2.8.3 Elektrofotografi	30
2.8.4 Optik filtreler.....	30
2.8.5 Non-lineer optik cihazlar	31

2.8.6 Organik alan etkili transistörler.....	32
2.8.7 Sensörler, ışık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı.....	32
2.8.8 Düşük band aralığına sahip moleküler güneş pilleri	33
2.8.9 Fotodinamik terapi	33
2.9 Bor Elementi	34
2.10 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	35
2.11 Türkiye Açısından Bor Sektörünün Önemi.....	38
2.12 Borlu Bileşikler	40
2.13 Boronik Asit Türevlerinin Yapısı ve Özellikleri	41
2.14 Boronik Asitler	42
2.14.1 Yapı ve bağlanma.....	42
2.14.2 Fiziksel özellikleri	43
2.14.3 Asidik karakterleri.....	44
2.14.4 Kimyasal kararlılıkları.....	45
2.15 Boroksinler	45
2.16 Boronik Esterler.....	46
2.16.1 Boronik esterlerin sentez yöntemleri.....	46
2.16.2 Halkalı boronik esterlerin parçalanması.....	47
2.17 Borun Etkileşimleri	48
2.17.1 Bor-diol etkileşimi	48
2.17.2 Bor-azot etkileşimi	50
2.17.3 Bor-anyon etkileşimi	51
2.18 Boronik Asit Ve Esterlerinin Sentezleri	52
2.18.1 Arilmetal arabileşiklerinin boratlarla elektrofilik yakalanmaları.....	52
2.18.1.1 Aril halojenürlerle gerçekleştirilen metal-halojen değişimi.....	52
2.18.1.2 Yönlendirilmiş orto-metalasyon ile eldesi	53
2.18.2 Aril silanlar ve stannanların transmetalasyonu	54
2.18.3 Aril halojenürlerin diboronil reaktiflerle kenetlenmesi.....	54
2.18.4 Geçiş metali katalizli aromatik C-H fonksiyonallizasyonu ile gerçekleştirilen direkt boronilasyon.....	55
2.19 Boronik Asit Ve Esterlerinin Kullanım Alanları.....	56
2.19.1 Karbon-karbon bağ oluşum prosesleri	56
2.19.1.1 Karbon halojenürlerle palladyum-katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları (Suzuki kenetlenmesi)	56
2.19.1.2 Karbonil bileşiklerinin allilasyonu	58
2.19.1.3 Alken ve alkinlere Heck-tipi kenetlenme.....	58
2.19.1.4 Aldehit ve alkenlere rodyum-katalizörü ile gerçekleştirilen katılma reaksiyonları	59
2.19.1.5 Nükleofilik oksijen ve azot atomu içeren bileşiklerin bakır-katalizörü ile gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonları.....	60
2.19.1.6 Halkalaşma reaksiyonları	60
2.19.2 Koruma vasıtası olarak kullanımları	62
2.19.3 Sensör olarak kullanımları	64
2.19.4 Biyolojik ve medikal uygulamaları	64
2.20 Bor Nötron Yakalama Terapisi (Bnct)	66
2.20.1 Birinci nesil BNCT ajanları: borat, aromatik boronik asitler ve borilfenilalanin	68
2.20.2 İkinci nesil BNCT ajanları: polihedral boranlar.....	68
2.20.3 Üçüncü nesil BNCT ajanları; hedefe yönlendirilmiş bor tanecikleri	69
2.21 Bor İçeren Tetrapirrol Türevi Makrosiklik Halkalara Genel Bir Bakış.....	70

2.21.1 Merkezde bor içeren pirol türevi makrosiklik halkalar.....	70
2.21.1.1 Subftalosiyeninler	70
2.21.1.2 Merkezde bor içeren porfirinler	72
2.21.1.3 Subporfirazinler.....	73
2.21.2 Sübstitüent olarak bor içeren pirol türevi makrosiklik halkalar.....	74
2.21.2.1 Karboran kafesi içeren porfirinler.....	74
2.21.2.2 Boran sübstitüe porfirazinler.....	76
2.21.3 Karboran sübstitüe ftalosiyeninler	77
2.21.3.1 Karboran bağlı dinitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile elde edilen ftalosiyeninler.....	77
2.21.3.2 Karboran sübstitüentlerinin sonradan eklendiği ftalosiyeninler	80
2.21.4 Bor sübstitüentleri içeren ftalosiyeninlerin Suzuki-kenetlenme reaksiyonlarında kullanımı	81
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	85
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	89
4.1 Kullanılan Cihazlar	89
4.2 Kullanılan Maddeler.....	89
5. DENEYSEL KISIM	91
5.1 Salisilaldimin Grubu İçeren Ftalonitril ve Boronik Asit Esterinin Sentezi.....	91
5.1.1 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (1) sentezi.....	91
5.1.2 4-(3-hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril (2) sentezi.....	92
5.1.3 4-[3-hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi]ftalonitrilin boronik asit esterinin (3) sentezi	92
5.2 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyenin Boronik Asit Esterinin Sentezi	93
5.2.1 2,9,16,23-Tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyeninato çinko(II) bileşiğinin boronik asit esterinin (4) sentezi.....	93
5.3 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyenin Bileşiğinin Difenilboronik Asit Esterinin Sentezi	94
5.3.1 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)ftalosiyeninato çinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit esterinin (5) sentezi	94
5.4 Dietanolamin Sübstitüe Ftalonitril ve Ftalosiyeninlerin Fenilboronik Asit Esterlerinin Sentezi	96
5.4.1 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) sentezi	96
5.4.2 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesterinin (7) sentezi.....	96
5.4.3 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyeninato çinko(II) (8) sentezi	97
5.4.4 Fenilboronik azaester sübstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyeninato çinko(II) (9) sentezi	98
6. SONUÇLAR	101
6.1 Salisilaldimin Grubu İçeren Ftalonitril ve Boronik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	101
6.2 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyenin Bileşiğinin Boronik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	109
6.3 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyenin Bileşiğinin Difenilboronik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu	113
6.3.1 Floresans ölçümleri	115
6.3.2 Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri.....	117

6.3.3 Benzokinon [BQ] ile floresans sönümlenmesi.....	118
6.3.4 Singlet oksijen kuantum verimleri	120
6.3.5 Fotobozunma kuantum verimleri	120
6.4 Dietanolamin Sübstitüe Ftalonitril Ve Ftalosiyanınların Fenilboronik Asit Esterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	121
KAYNAKLAR.....	131
EKLER.....	151
ÖZGEÇMİŞ.....	169

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
LDA	: Lityum diizopropilamid
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Superftalosiyanin
CNS	: Merkezi sinir sistemi
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
BNCT	: Bor Nötron Yakalama Terapisi
FT-IR	: Fourier transform infra-red
¹H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
¹¹B NMR	: Bor nükleer manyetik rezonans
¹³C NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
PDT	: Foto dinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
MLCT	: Metalden liganda yük geçisi
LMCT	: Ligandan metale yük geçisi
PIN	: Pinakolat
dba	: Dibenzilidenaseton
acac	: Asetilasetonat
dppf	: 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferrosen
NCT	: Nötron yakalama terapisi
BPA	: 4-dihidroksiborilfenilalanin
mAb	: Monoklonal antikorlar
ttp	: p-tolilporfirin
BOPP	: 2,4-(dihidroksietil)dötoroporfirin IX tetrakis karboran karboksilat esteri
NEM	: N-etilmorfilin
DPBF	: 1,3-difenilizobenzofuran
OLED	: Organik ışık yayıcı diyod

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	91
Çizelge 5.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	92
Çizelge 5.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	93
Çizelge 5.4 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	94
Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	95
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	96
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	97
Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	98
Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ftalosiyaninlerde gözlenebilen koordinasyon geometrileri.	5
Şekil 2.2 : Süperftalosiyanin yapısı.	6
Şekil 2.3 : Lantanit sandviç tipi ftalosiyaninin yapısı.....	6
Şekil 2.4 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.	8
Şekil 2.5 : Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyanin öncü bileşikleri.....	9
Şekil 2.6 : Ftalosiyanin halkasının numaralandırılması.....	11
Şekil 2.7 : Tetra sübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.....	12
Şekil 2.8 : 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin ftalik asit türevinden sentezi.....	14
Şekil 2.9 : Rosenmund-von Braun reaksiyonu için önerilen π kompleks mekanizması.....	16
Şekil 2.10 : Aryl triflattan ftalonitril eldesi.	17
Şekil 2.11 : Tiyofenlerin Diels-Alder reaksiyonlarıyla 3,6-dialkilftalonitrillerin sentezi.....	18
Şekil 2.12 : Diels-Alder kimyasıyla asetilenik ftalonitrillerin sentezi.....	19
Şekil 2.13 : 4-nitroftalonitrilinin ftalimid bileşiğinden sentezi.	20
Şekil 2.14 : Dendritik ftalonitril sentezi.	20
Şekil 2.15 : p-tiyotolil, p-tolilsulfinil, p-tolilsulfonyl içeren ftalonitrillerin sentezi...	21
Şekil 2.16 : 3- ve 4-iyodoftalonitril bileşiklerinin sentezi.	21
Şekil 2.17 : Heck reaksiyonu ile sübstitüe ftalonitril sentezi.....	23
Şekil 2.18 : Fenil sübstitüe ftalonitrillerin Suzuki reaksiyonu ile sentezi.	24
Şekil 2.19 : Stille kenetlenme reaksiyonu ile sübstitüe ftalonitril sentezi.	24
Şekil 2.20 : Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sınıflandırılması.	25
Şekil 2.21 : İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile elde edilen ftalosiyaninler.....	26
Şekil 2.22 : Subftalosiyanin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	27
Şekil 2.23 : Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	27
Şekil 2.24 : cis-A ₂ B ₂ türü ftalosiyanin sentezi.	28
Şekil 2.25 : trans-A ₂ B ₂ türü ftalosiyanin sentezi.	28
Şekil 2.26 : Organobor bileşikler.....	41
Şekil 2.27 : X-ışını kristalografisi ile analiz edilen boronik asit türevleri.....	42
Şekil 2.28 : Boronik asidin sudaki iyonizasyon dengesi.	44
Şekil 2.29 : Boronik esterlerin sentezi.....	46
Şekil 2.30 : Halkalı boronik esterlerin parçalanması.....	48
Şekil 2.31 : Fenilboronik asit ve diol arasındaki bağlanma prosesi.	49
Şekil 2.32 : Fenilboronik asit ve diol arasındaki toplam bağlanma prosesi.	49
Şekil 2.33 : Boş p orbitaline nükleofil atağı sonucu bor merkezinde oluşan geometri değişiminin gösterimi.....	51
Şekil 2.34 : Arilmetal arabileşiklerinin boratlarla elektrofilik yakalanmaları.....	52
Şekil 2.35 : Arilmetal arabileşiği ve boratlar arasındaki denge reaksiyonu.	52

Şekil 2.36 : Yönlendirilmiş orto-metalasyon ile orto-karboksilik arilboronik esterlerin sentezi.	54
Şekil 2.37 : Aril silanlar transmetalasyonu ile arilboronik asitlerin sentezi.	54
Şekil 2.38 : Aril halojenürlerin diboronil reaktiflerle kenetlenmesi yöntemiyle boronik asit sentezi.	55
Şekil 2.39 : Arenlerin direkt borinilasyonu yöntemi.	55
Şekil 2.40 : Suzuki kenetlenmesi ile aril grubu taşıyan alkenlerin sentezi.	56
Şekil 2.41 : Suzuki kenetlenmesi ile benzofenon türevlerinin sentezi.	57
Şekil 2.42 : Sterik engelli aril klorürlerin Suzuki kenetlenmesi.	58
Şekil 2.43 : Allilboronatin aldehite katılma reaksiyonu.	58
Şekil 2.44 : Boronik asidin alkene katılma-dehidrojenasyon reaksiyonu.	58
Şekil 2.45 : Boroksinlerin doymamış ketonlara konjuge katılmaları.	59
Şekil 2.46 : Fenilboronik asidin benzaldehide katılma reaksiyonu.	59
Şekil 2.47 : Ariltrifloroboratin benzaldehide katılma reaksiyonu.	60
Şekil 2.48 : Boronik asitlerin nükleofilik oksijen ve azot içeren bileşiklere bakır-katalizörlü kenetlenme reaksiyonu.	60
Şekil 2.49 : Benzoinden fenantren-9,10-kinon bileşiğinin eldesi.	61
Şekil 2.50 : Bor-kalıplı makrohalka sentezi.	62
Şekil 2.51 : Fenilboronik asidin koruma ajanı olarak kullanımı.	63
Şekil 2.52 : Fenilboronik asidin aktivasyon ajanı olarak kullanımı.	63
Şekil 2.53 : 4-Dihidroksiborilfenilalanin (BPA) bileşiği.	68
Şekil 2.54 : Süstitüe ZnPcS ₃ bileşiklerinin trisulfolanmış subftalosiyaninden sentezi.	71
Şekil 2.55 : Alkinil subftalosiyaninlerin sentezi.	72
Şekil 2.56 : Merkezde bor içeren porfirinler.	73
Şekil 2.57 : Subftalosiyanin bileşiğinin hidroksi türevinin sentezi.	74
Şekil 2.58 : Ester bağları ile kloso-karboran kafeslerinin porfirin makrohalkasına bağlandığı porfirinler.	75
Şekil 2.59 : Karboran gruplarını içeren nikel tetrafenilporfirin bileşiğinin sentezi... 76	76
Şekil 2.60 : Bor içeren ftalosiyaninlerin hazırlanması için stratejiler.	77
Şekil 2.61 : o-karboran türü süstitüent içeren yeni tip ftalosiyanin.	78
Şekil 2.62 : o-karboran türünün amid ve ester bağlarıyla bağlandığı yeni tip ftalosiyaninler.	78
Şekil 2.63 : Dekaboran süstitüentler içeren ftalosiyaninlerin sentezi.	79
Şekil 2.64 : Karboran süstitüentlerinin sonradan eklendiği çinko ftalosiyanin bileşiğinin sentezi.	80
Şekil 2.65 : Borlu ftalosiyanin bileşiğinin Suzuki reaktifi olarak kullanılması.	82
Şekil 2.66 : Pc-pc heterodimerlerin sentezinde borlu ftalosiyanin bileşiğinin Suzuki reaktifi olarak kullanılması.	83
Şekil 2.67 : Pc-temelli triad bileşiğinin sentezi.	84
Şekil 5.1 : 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (1) sentezi.	91
Şekil 5.2 : 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)- fenoksi)ftalonitril (2) sentezi.	92
Şekil 5.3 : 4-[3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)- fenoksi]ftalonitrilin boronik asit esterinin(3) sentezi.	93
Şekil 5.4 : 2,9,16,23-Tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]- ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin boronik asit esterinin (4) sentezi.	94
Şekil 5.5 : 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit esterinin (5) sentezi.	95
Şekil 5.6 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) sentezi.	96

Şekil 5.7 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesterinin (7) sentezi.	97
Şekil 5.8 : 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]- ftalosiyanimato çinko(II) (8) sentezi.	98
Şekil 5.9 : Fenilboronik azaester süstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis (hidroksietil)- amino)etoksi]-ftalosiyanimato çinko(II) (9) sentezi.	99
Şekil 6.1 : 1-3 bileşiklerinin sentezi.	103
Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	104
Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	104
Şekil 6.4 : 1 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	105
Şekil 6.5 : 2 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	106
Şekil 6.6 : 3 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	107
Şekil 6.7 : 2,4-dihidroksibenzaldehit, 1, 2 ve 3 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.....	108
Şekil 6.8 : 2,9,16,23-tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin fenilboronik asit ester (4).	110
Şekil 6.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	111
Şekil 6.10 : 2,9,16,23-tetra-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyanimatoçinko(II) ve 4 nolu ftalosiyanimato bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.	112
Şekil 6.11 : 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimin)-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit ester (5).	113
Şekil 6.12 : 5 bileşiğine ait ¹¹ B-NMR spektrumu.	114
Şekil 6.13 : Salisilaldimin süstitüe ftalosiyanimato (a) ve 5 (b) bileşiklerinin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları.	115
Şekil 6.14 : 5 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları. (2×10^{-6} (A), 4×10^{-6} (B), 6×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 10×10^{-6} (E), 12×10^{-6} (F) mol.dm ⁻³).....	116
Şekil 6.15 : 5 bileşiğine ait absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumları. (THF içerisinde 697 nm ile uyarılmıştır).	117
Şekil 6.16 : BQ bileşiğinin toluendeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin ilavesine karşı 5 bileşiğinin THF içerisindeki floresans emisyon spektrumunda meydana gelen değişiklikler (a), 5 bileşiğinin benzokinon (BQ) ile sönmülmesi için Stern-Volmer grafiği (b).	119
Şekil 6.17 : Salisilaldimin süstitüe ftalosiyanimato (a) ve 5 nolu kompleksin (b) singlet oksijen kuantum verimlerinin tayin spektrumları.	120
Şekil 6.18 : 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki Q bandının kaybolmasını beş dakika aralıklarla gösteren fotobozunma spektrumu.	121
Şekil 6.19 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) bileşiğinin eldesi.	122
Şekil 6.20 : 6 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	123
Şekil 6.21 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesteri (7).	123
Şekil 6.22 : 7 bileşiğine ait ¹¹ B-NMR Spektrumu.	124
Şekil 6.23 : 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]- ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin (8) eldesi.	125
Şekil 6.24 : 8 ve 9 nolu ftalosiyanimato bileşiklerinin THF içerisindeki UV-vis spektrumları.....	126
Şekil 6.25 : Fenilboronik azaester süstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis (hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiği (9).....	127

Şekil 6.26 : Arilboronik azaesterler için olası formlar: (a) B–N datif bağıny içeren kapalı form ve (b) B ve N atomları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı açık form.	128
Şekil A.1 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	152
Şekil A.2 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	152
Şekil A.3 : 1 bileşiğine ait bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	153
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	153
Şekil A.5 : 2 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	154
Şekil A.6 : 2 bileşiğine ait bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	154
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	155
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	155
Şekil A.9 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	156
Şekil A.10 : 3 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.	156
Şekil A.11 : 2,4-dihidroksibenzaldehit, 1,2 ve 3 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.....	157
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	157
Şekil A.13 : 4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	158
Şekil A.14 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	158
Şekil A.15 : 4 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.	159
Şekil A.16 : Tetra-(4-[4-salisilideniminofenoksi])-ftalosiyanınatoçinko(II) ve 4 bileşiğine ait UV-vis spektrumları.	159
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	160
Şekil A.18 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	160
Şekil A.19 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.	161
Şekil A.20 : Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanın (a) ve 5 (b) bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.....	161
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	162
Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	162
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	163
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	163
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	164
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.	164
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	165
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	165
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	166
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	166
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.	167
Şekil A.32 : 8 ve 9 ftalosiyanın bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.....	167

BOR SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE ÖNCÜ BİLEŞİKLERİ

ÖZET

Porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyaninler, birbirlerine mezo konumlardaki azot atomlarıyla bağlanan dört adet isoindol ünitesinden oluşan makroheterohalkalı bileşiklerdir. 2-boyutlu 18 adet π - elektronu içeren bu aromatik sistemler periyodik cetveldeki çoğu elementle koordinasyon kompleksi oluşturabilmektedirler.

Ftalosiyaninler; çok çeşitli uygulama alanında ihtiyaç duyulan spesifik özelliklerin yapıya kazandırılabilmesi için ftalosiyanin halkasının modifikasyonuna olanak sağlayan esnek kimyasal sistemlere sahiptirler. Yüksek termal kararlılık, kimyasal dayanıklılık, yüksek renklendirme özelliği, yarı-iletkenlik, fotoiletkenlik, katalitik aktivite gibi üstün özellikleri nedeniyle ftalosiyanin ve türevleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve çok farklı alanlardaki olası uygulamaları tespit edilmiştir.

Nötral bor atomunun Lewis yapısından kaynaklanan kendine has reaktifliği nedeniyle organobor kimyası; organik sentezler arasında özel bir yere sahiptir. Bor; azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarıyla düşük yük dağılımlı koordine bağlar oluşturmaktadır. Son zamanlarda boronik ve borinik asitlerin bağlanma ve şelat özellikleri sergileyen çok dişli Schiff Bazı ligandlarıyla kondenzasyonlarından elde edilen imin ve ilgili substratların bor ürünleri oldukça fazla miktarda ilgi çekmektedir. Bu bileşikler; koordine N-B ve kovalent B-O bağlarının (bor atomunun dörtlü koordinasyon oluşturması) varlığı nedeniyle hidrolitik ve oksidatif kararlılık sergilemişlerdir Bu bileşikler, çiftfonksiyonel kataliz, moleküler tanıma, floresant kemosensör, mantar ilave maddesi, çiral sensörler, elektrolüminesant cihazlar ve non-linear optik çalışmalar gibi çeşitli uygulamalara sahiptir.

Ftalosiyaninler konusunda çok fazla sayıda çalışma bulunmasına rağmen subftalosiyaninler ve karboran sübstitüe ftalosiyaninler dışında bor içeren ftalosiyanin ve türevlerine yoğun bir ilgi gösterilmemiştir.

Çalışmanın ilk kısmında; öncelikle 4-(4-formil-3- hidroksifenoksi)ftalonitril (1) bileşiği, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 2,4-dihidroksibenzaldehit ile baz-katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İkinci adımda 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril (2) bileşiği, 1 ve 2-aminofenolün etanol içerisindeki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. 2'nin fenilboronik asit ile THF içerisinde kaynatılmasıyla 3 nolu boronat sentezlenmiştir.

Dinitril bileşiğinin (1) FT-IR spektrumunda, $C\equiv N$ gerilim titreşimine ait şiddetli pikin 2233 cm^{-1} ortaya çıkması hedeflenen yapının oluştuğunu göstermiştir. $C=O$ piki 1738 cm^{-1} 'de ve O-H pikleri 3300 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Aromatik protonlar 8,06-6,45 ppm arasında ve $CH=O$ ve O-H protonları sırasıyla 11,00 ve 9,87 ppm'de gözlenmiştir. 1'in ^{13}C NMR spektrumunda nitril gruplarının varlığı 116,72 ve 115,65 ppm aralığında rastlanan sinyaller ile kanıtlanmıştır. 2 bileşiğindeki Schiff Bazı yapısı $CH=O$ absorpsiyon bandının (1738 cm^{-1}) kaybolması ve $CH=N$ grubuna ait şiddetli bir pikin 1585 cm^{-1} 'de ortaya çıkmasıyla kanıtlanmıştır. Bu imin protonu,

¹H NMR spektrumunda 8,73 ppm'deki singlet pik ile de karakterize edilmiştir. 3'ün FT-IR spektrumunda B-N ve B-O pikleri sırasıyla 1440 cm⁻¹ ve 1344-1312 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1601 cm⁻¹'de gözlenen CH=N gerilim bandı; B-N intramoleküler koordinasyonu nedeniyle daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. 2 ve 3 nolu bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarının arasındaki en belirgin fark; 7 nolu bileşikteki OH kimyasal kaymalarının kaybolması ve aromatik bölgede yeni kimyasal kaymaların ortaya çıkmasıdır. Fenilboronik asit grubunun karbon atomlarına ait 135,78-127,33 ppm'deki sinyaller, fenilboronik asitin yapıya bağlandığını kanıtlamıştır. ¹¹B NMR spektrumunda, tetrakoordine bor atomunun karakteristik pikinin 7,44 ppm'de gözlenmesi, 3 bileşiğindeki N→B bağının varlığını kanıtlamıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında; 2,9,16,23-tetra-(4-[4-salisilideniminofenoksi])-ftalosiyanınato çinko(II) bileşiğinin fenilboronik asit ile etanol/toluen (1/8) karışımı içerisinde 12 saat süre ile kaynatılmasıyla periferik konumlarında 4 adet Schiff bazı gruplarının benzenboronik asit esterlerini taşıyan ftalosiyanın bileşiği (4) elde edilmiştir.

4 bileşiğinin IR spektrumu, HC=N grubunun gerilme bandı için 1603cm⁻¹'de kuvvetli bir absorpsiyon piki vermiştir. 2956-2845cm⁻¹'deki alifatik CH gerilme titreşimleri, B-OH gruplarının B-OR gruplarına dönüştüğü göstermiştir. İmin protonu singlet bir sinyal olarak 8.15 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bor atomuna bağlı fenil grubunun karbon atomları 135,51; 132,45 ve 127,98 ppm'de ortaya çıkmıştır. Ester oluşumunu destekleyen diğer bir veri de 58,17 ve 23,21 ppm değerlerinde etoksi grubunun karbon sinyallerinin gözlenmesidir. 4 nolu ftalosiyanınin DMSO-d₆ içinde çekilen ¹¹B-NMR spektrumu 2,3 ppm'de geniş bir pik göstermiştir. 2.3 ppm'deki bu sinyal fenilboronik esterlerin azot atomuyla koordinasyon verdiğini kanıtlamıştır. 4 bileşiğinin UV-vis spektrumunda Q and B bandları sırasıyla 677 nm and 279 nm'lerde görülmüştür.

Çalışmanın üçüncü kısmında; 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit esteri (5), 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiğinin trifenilboran ile kaynatılmasıyla hazırlanmıştır.

5 ftalosiyanınin IR spektrumunda, HC=N grubunun 1606 cm⁻¹'deki gerilme bandı, Schiff bazı süstitüe ftalosiyanindekine (1619 cm⁻¹) kıyasla daha düşük dalgasayısına kaymıştır. B-N ve B-O pikleri sırasıyla 1489 cm⁻¹ ve 1305 cm⁻¹'lerde gözlenmiştir. 5 ftalosiyanınin ¹H-NMR spektrumunda, fenolik OH proton sinyallerinin gözlenmemesi kompleksin oluştuğunu ispatlamıştır. 5 bileşiğinin ¹¹B NMR spektrumu; 3 ppm'de bor atomunun sp³ hibrid yapısında olduğunu gösteren tek bir pik vermiştir. 5 bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Bileşiğin Q bandının; salisilaldimin süstitüe başlangıç ftalosiyaninine kıyasla kıvıla kaydığı görülmüştür.

Çalışmanın son aşamasında; öncelikle 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) bileşiğı; 4-nitroftalonitrilin trietanol amin ile potasyum karbonat varlığındaki aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu üzerinden elde edilmiştir. 6 nolu bileşik ve fenilboronik asidin etil asetat içerisindeki kompleksleşme reaksiyonuyla hedeflenen dioksazaborakan (7) elde edilmiştir

2,9,16,23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyanınato çinko (II) (8); 6 bileşiğinin çinko (II) asetat ve DBU varlığında 135 °C'de 15 dakika süreyle 2-(dimetilamino)etanol içerisinde mikrodalga ışımasına mahruz bırakılmasıyla

gerçekleştirilen siklotetramerizasyonuyla hazırlanmıştır. **8** bileşiğinin, fenilboronik asid ile 24 saat süreyle DMSO/Toluen (1/20) karışımı içerisinde kaynatılmasıyla dioksazaborakan süstitüe çinko ftalosiyanin (**9**) bileşiği elde edilmiştir.

6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3368 cm^{-1} 'de geniş -OH gerilme bandının bulunması ve $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri için 2230 cm^{-1} 'deki şiddetli pikin varlığı hedeflenen yapının oluştuğunu açık bir şekilde kanıtlamıştır. **6** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda -OH grubunun protonlarından kaynaklı geniş pik $4,34\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. **7** bileşiğinin IR spektrumu B-N ve B-O piklerini sırasıyla $1457\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ ve 1320 cm^{-1} 'de göstermiştir. **7** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH protonları gözlenmemiştir ve aromatik bölgede **6** bileşiğine kondanze olan benzen grubunun protonlarından kaynaklanan ilave kimyasal kaymalara rastlanmıştır. Heterobisiklik esteri oluşturan NCH_2 gruplarının protonları; diastereotopik sinyallere ayrılarak $3,47\text{ ppm}$ ve $3,16\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Fenilboronik asit grubunun fenolik karbon atomları ^{13}C NMR spektrumunda $133,74\text{-}128,69\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. **8** ftalosiyanin ile **6** nolu öncü bileşiğinin FT-IR spektrumuna benzerdir. Tanısal fark ise nitril grubunun gerilme titreşimlerinin **8** nolu ftalosiyaninin FT IR spektrumunda gözlenmemesidir. **8** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda -OH protonları 4.41 ppm 'de singlet olarak gözlenmiştir. **8** bileşiğinin DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda Q ve B bandları sırasıyla 677 nm ve 341 nm 'de gözlenmiştir. **8** ve **9** nolu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen temel fark, **9** nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda OH kimyasal kaymalarına rastlanmamasıdır. **9** bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda Q bandı 678 nm 'de, B bandı 346 nm 'de ortaya çıkmıştır. $^{11}\text{B-NMR}$ verileri (**7** için 14 ppm ve **9** için 20 ppm) **7** ftalonitrilindeki bor atomunun tetrakoordine yapıda olduğunu belirtirken, düzlemsel ftalosiyanin türlerinin sterik engellemesi nedeniyle **9** durumunda trikoordine bor atomunun tercih edildiğini göstermiştir.

BORON SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND THEIR PRECURSORS

SUMMARY

Phthalocyanines, the synthetic porphyrin analogues, are macroheterocyclic compounds which comprise four isoindole units linked by nitrogen atoms at the meso position. These tetrapyrrolic macrocycles containing, a two-dimensional 18 π -electron aromatic system can form coordination complexes with most elements of the periodic table. Phthalocyanines have a versatile chemical system that is necessary to modify the phthalocyanine core for a broad range of applications in order to meet specific qualities suitable for their applications. Phthalocyanines and their derivatives have been extensively studied and found numerous applications in widely different areas due to their distinct properties like high thermal stability, chemical resistance, high colouring property, semiconductivity, photoconductivity, catalytic activity, etc.

Organoboron chemistry holds a very specific place in organic synthesis due to the very unique reactivity offered by the particular Lewis structure of the neutral boron. Boron forms coordinative bonds with nitrogen, oxygen, sulphur or phosphorus atoms with small charge separations. There has been a great attention for boron products of imines and related substrates prepared from the condensation of boronic or borinic acid with polydentate Schiff base ligands which can function in both bridging and chelating capacities. These compounds showed high hydrolytic and oxidative stability due to the presence of coordinative N-B and covalent B-O bonds (the tetracoordination of the boron atoms). They have a number of applications, including their use in bifunctional catalysis, molecular recognition, fluorescent chemosensors, fungicidal additives, chiral sensors, electroluminescent devices, and non-linear optical studies.

Although phthalocyanines have been extensively studied, not much attention has been paid to the boron containing phthalocyanine derivatives except for sub-phthalocyanines and carborane substituted ones.

In the first part of this study; firstly, 4-(4-formyl-3-hydroxyphenoxy)phthalonitrile (**1**) was prepared by a base-catalyzed nucleophilic aromatic displacement of 4-nitrophthalonitrile with 2,4-dihydroxybenzaldehyde. In the second step; 4-(3-hydroxy-4-(((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenoxy)phthalonitrile (**2**) was prepared through a condensation reaction between **1** and 2-aminophenol in ethanol. The subsequent reaction of compound **2** with phenylboronic acid in THF under reflux gave boronate **3**.

The FT-IR spectrum of dinitrile **1** confirmed the proposed structure by the appearance of an intense peak at (2233 cm^{-1}) for $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching vibrations. $\text{C}=\text{O}$ peak came out at 1738 cm^{-1} and O-H peaks appeared around 3300 cm^{-1} . The aromatic protons appeared at 8.06-6.45 ppm and $\text{CH}=\text{O}$ and O-H protons were observed at 11.00 and 9.87 ppm respectively. The presence of nitrile groups was also evidenced by signals at 116.72 and 115.65 ppm in the ^{13}C NMR of **1**. Schiff base

structure of **2** was confirmed by the disappearance of CH=O absorption band (1738 cm^{-1}) and appearance of an intense band attributed to the CH=N group at 1585 cm^{-1} . This imine proton was also well characterized by the singlet peak at 8.73 ppm in ^1H NMR spectrum. In the FT-IR spectrum of **3**; B-N and B-O peaks appeared at 1440 cm^{-1} and $1344\text{--}1312\text{ cm}^{-1}$ respectively. CH=N stretching band was observed at 1601 cm^{-1} shifting to higher wavenumbers due to the B-N intramolecular coordination. Most identical differences between ^1H NMR spectra of compounds **2** and **3** are the disappearance of OH chemical shifts in the latter and appearance of new chemical shifts in the aromatic region. The signals of carbon atoms of phenylboronic acid moiety at 135.78–127.33 ppm also confirmed the binding of phenylboronic acid. The existence of the N-B bond in **3** was also established by ^{11}B NMR which showed a signal at 7.44 ppm, characteristic for the tetracoordinated boron atom.

In the second part of this work; 2,9,16,23-tetra-(4-[4-aminophenoxy])-phthalocyaninato zinc (II) was treated with benzenboronic acid in ethanol/toluene mixture at reflux temperature for 12 h. This reaction afforded the phthalocyanine **4** substituted peripherally with 4 phenyl boronic acid esters of Schiff base groups.

The FT-IR spectrum of **4** exhibited a strong adsorption band at 1603 cm^{-1} for the HC=N group. Aliphatic CH stretching vibrations at $2956\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ confirm the alcoholysis of the B-OH groups to B-OR. A singlet signal appeared at 8.15 ppm for the imine proton. The ^{11}B spectrum of **4** showed a broad signal at 2.3 ppm attributable to benzenboronic esters coordinated with the nitrogen atom. UV-vis spectrum of **4** exhibited Q and B bands at 677 nm and 279 nm, respectively.

At the third step of this work, diphenylborinic acid ester of 2,9,16,23-tetra(salicylaldimino)-phthalocyaninatozinc(II) phthalocyanine (**5**) was prepared by treatment of 2,9,16,23-tetra(salicylaldimino)-phthalocyaninatozinc(II) phthalocyanine with triphenylborane in refluxing THF.

In the FT-IR spectrum of **5**, the stretching band for the HC=N group at 1606 cm^{-1} is shifted to lower wavenumber compared to the Schiff base substituted phthalocyanine (1619 cm^{-1}). B-N and B-O peaks appeared at 1489 cm^{-1} and 1305 cm^{-1} , respectively. The absence of the phenolic-OH proton signals in the ^1H -NMR spectrum of **5** demonstrated the complex formation. ^{11}B NMR spectrum of **5** exhibited one peak at 3 ppm indicating the presence of sp^3 hybridized boron atom. After its synthesis, photophysical and photochemical properties of phthalocyanine **5** have been investigated. The Q band of the phthalocyanine complex (**5**) at 699 nm was red-shifted when compared to the parent salicylaldimino substituted phthalocyanine.

In the last part of this work, firstly, 4-[2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethoxy]phthalonitrile (**6**) was obtained via aromatic substitution reaction of 4-nitrophthalonitrile with triethanolamine. Complexation of **6** and phenylboronic acid in ethyl acetate under reflux condition yielded the desired dioxazaborocane (**7**).

2,9,16,23-tetrakis-[2-(bis(hydroxyethyl)amino)ethoxy]-phthalocyaninato zinc (II) phthalocyanine (**8**) was prepared from cyclotetramerization of **6** by microwave irradiation in the presence of zinc(II) acetate and DBU at $135\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min in 2-(dimethylamino) ethanol. Treatment of phthalocyanine **8** with phenylboronic acid in boiling DMSO / toluene (1/20, v/v) mixture, for 24 hours afforded dioxazaborocane substituted zinc phthalocyanine (**9**).

The FT-IR spectrum of **6** clearly indicated the formation of proposed structure by the broad -OH stretching band at around 3368 cm^{-1} and an intense peak at 2230 cm^{-1} for $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching vibrations. The ^1H -NMR spectrum of **6** showed a broad peak at 4.34 ppm for protons of OH groups. The IR spectra for compound **7**, showed the B-N and B-O peaks appeared at $1457\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ and 1320 cm^{-1} respectively. In the ^1H NMR spectrum of the **7** OH protons completely disappeared and additional chemical shifts arising from the protons of benzene group condensed on to **6** appeared in the aromatic region. The protons of NCH_2 groups forming the heterobicycle ester splitted in diastereotopic signals at 3.47 ppm and 3.16 ppm. Carbon atoms of phenylboronic acid moiety appeared at $133.74\text{-}127.69$ ppm in the ^{13}C NMR spectrum. FT-IR spectra of phthalocyanine **8** and its precursor **6** are very similar. The diagnostic difference was the disappearance of $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching vibration on the FT-IR spectrum of **8**. In ^1H NMR spectrum of compound **8**, OH protons were observed as a singlet at 4.41 ppm. The absorption spectrum of phthalocyanine **8** in DMF showed Q and B bands at 677 nm and 341 nm, respectively. The most significant difference between ^1H NMR spectra of compounds **8** and **9** is the disappearance of OH chemical shifts in the latter. The Q-and B-bands absorption peak of phthalocyanine **9** appeared at 678 nm and 346 nm respectively. ^{11}B -NMR data (14 ppm for **7** and 20 ppm for **9**) indicated that the boron atom of phthalonitrile **7** is in tetracoordinated state while in the case of phthalocyanine **9** a tricoordinated B atom was favoured due to the steric hinderance of planar phthalocyanine moieties.

1. GİRİŞ

Biyolojik sistemlerde hücrelere oksijen taşınması ve ışığın bitkilerde kullanılabilir enerjiye dönüştürülmesi gibi hayati görevler üstlenen tetrapiröl türevi hemoglobin ve klorofil bileşikler, yaşam döngüsünün devamı açısından oldukça büyük öneme sahiptirler. Tetrapiröl türevi bileşikler ayrıca mitokondrideki enerji taşınımında ve hücrelerin oksidatif bozunmalara karşı korunmalarında da görev almaktadırlar. Kendilerine has fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri ile birlikte yapısal özelliklerinde gözlenen çeşitlilik tetrapiröl türevi bileşiklerin doğadaki dağılımlarını ve çeşitli uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini arttırmaktadır [1].

Yapısal benzerlikleri nedeniyle ftalosiyanin gibi sentetik tetrapiröller, doğada bulunan tetrapirölik makrohalkaların fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin yapısal benzerlik gösterdiği bir diğer makrohalka bileşik sınıfı da porfirazin (tetraazoporfirin)lerdir. Porfirin ve sentetik analogları olan porfirazin ve ftalosiyanin bileşikler 4 adet pirol alt ünitesinden oluşmaktadır. Ftalosiyaninler, pirol halkalarına kondanze olmuş benzo halkalarının varlığıyla porfirazinlerden ayrılırlar [2].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler; 18 π elektrona sahip, birbirlerine 1,3-pozisyonlarından aza köprüleriyle bağlı 4 adet isoindol ünitesinden oluşan aromatik makrohalkalardır. Makrohalkaların sahip olduğu iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyaninlere çok çeşitli üstün özellikler kazandırmaktadır [2,3].

Sahip oldukları üstün spektroskopik ve koordinasyon özelliklerinin yanısıra sergiledikleri yüksek kararlılık ve sentez yöntemlerindeki esneklik ve çeşitlilik nedeniyle, ftalosiyaninler; makrosiklik ve koordinasyon bileşikleri arasında üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadır [4].

20. yüzyılın ilk yarısında boya ve pigment alanında en önemli keşif mavi ve yeşil organik pigmentlerin en önemli sınıfını oluşturan ftalosiyaninlerin keşfidir. İlk ftalosiyanin 1907 yılında 1,2-siyanobenzamid'in özelliklerinin incelendiği bir çalışma sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Benamid bileşiğinin alkol çözeltisinin ısıtılması sırasında, çözünürlüğü oldukça düşük olan mavi renkli ürün reaksiyon ortamından çökmüştür [5].

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde çalışan kimyagerler, Dandridge, Drescher, Dunworth ve Thomas, ftalik anhidridin amonyak ile reaksiyonundan ftalimid eldesi sırasında belli kısımlarda mavi renkli safsızlıkların oluştuğunu gözlemlemişlerdir [6]. Ftalimid ve ftalik anhidrid beyaz renkli bileşikler olduğundan dikkatlerini çeken bu mavi renkli bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar; bu mavi renkli bileşiğin demir içeren bir bileşik olduğunu göstermiştir. Emaye kaplamasında çatlaklar oluşan reaktörden reaksiyon ortamına karışan demir ile reaksiyona giren reaktantların bu bileşiği oluşturduğu anlaşılmıştır. Bu buluşun ardından, ftalosiyaninlerin oluşumu, kimyasal yapıları ve özellikleri konusundaki çalışmaları gerçekleştiren Imperial College profesörü Linstead ve çalışma arkadaşları gözlemlerini bir sistematığe oturtarak 1934 yılında ftalosiyanin yapısını aydınlatmışlar [7,8].

2.2 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyeninler; tekstilde, yazıcılarda ve boya endüstrisinde boya ve pigment olarak kullanılmaktadırlar. Bakır ftalosiyenin; parlak mavi rengi, mükemmel teknik performansı, ucuz başlangıç maddelerinden yüksek verimlerle eldesi ve üretim maliyetlerinin düşüklüğü nedeniyle mavi pigment olarak özellikle tercih edilmektedir [9]. Boya ve pigment olarak kullanımlarının yanısıra ftalosiyeninler; üstün fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle tıpta kanser tedavisinden ileri teknoloji malzemelerin üretimine kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler [7,8].

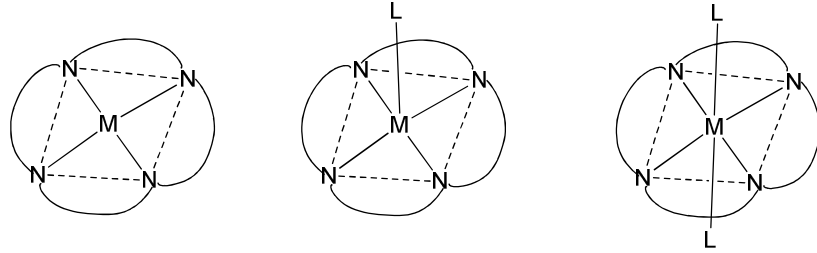
Ftalosiyeninlerin sahip olduğu özelliklerden bazıları;

- 1- Ftalosiyeninler kolaylıkla kristallendirilebilir ve sublimleştirilebilirler. Bu nedenle yüksek saflıkta malzeme üretiminde kullanılabilirler. Bu durum moleküler kimyada sıklıkla karşılaşılan bir olay değildir; genelde yüksek saflıkta malzeme üretimi için oldukça fazla sayıda farklı saflaştırma yönteminin uygulanması gerekmektedir [10].
- 2- Ftalosiyeninler; termal ve kimyasal kararlılığı muazzam derecede yüksek bileşiklerdir. Metalli ftalosiyeninler açık havada birkaç yüz °C'ye kadar önemli derecede bir bozulma sergilemezler; vakumda pek çok ftalosiyenin kompleksi 900 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bozunmazlar [11]. Kuvvetli bazlarda veya konsantre sülfirik asit gibi kuvvetli asitlerde ftalosiyeninler herhangi bir bozunma göstermezler. Sadece dikromat gibi kuvvetli oksitleyiciler; ftalosiyenin yapısının ftalimid veya ftalik aside ayrışmalarına neden olmaktadır [7,8,12].
- 3- Ftalosiyeninler; dikkat çekici optik özelliklere sahiptirler. Yapısında bulunan 18 elektron içeren konjüge π sistemi, görünür ve yakın UV bölgede 400 ve 700 nm civarında iki adet şiddetli absorpsiyon bandının oluşumuna neden olmaktadır. Çözelti içerisindeki bu absorpsiyonların molar absorpsiyon katsayıları; 2×10^5 gibi yüksek mertebeli değerlerdir [10].
- 4- Ftalosiyeninlerin bir diğer önemli özelliği de çok çeşitli kimyasal modifikasyonlara izin veren kimyasal yapılara sahip olmalarıdır. Periyodik cetveldeki 1A grubundan VB grubuna kadar birçok elementin ftalosiyenin

halkasına bağlanmasıyla 70 farklı iyonun ftalosiyanin çekirdeğinde yer aldığı kompleksler sentezlenebilmektedir.

Yapıdaki metal iyonu ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Örneğin ftalosiyanin kompleksinin fotokimyasal uyarılma düzeyinin yapısı, molekül ünitesinin yükseltgenme-indirgenme davranışı kompleksteki metal iyonunun değiştirilmesiyle farklılaştırılabilir [10].

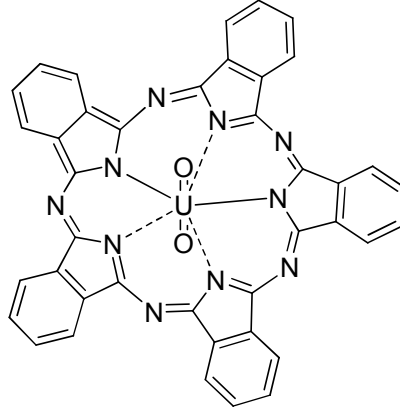
Birçok divalent geçiş metali 0,7-0,8 Å boyutunda iyonik çapa sahip olduğundan düzlemsel kompleksler oluşturabilirler. Metal yarıçapı veya makro halka boşluğu boyutunun aşıldığı durumlarda düzlem dışı metal kompleksler elde edilebilir. 1.20 Å iyonik yarıçapa sahip Pb^{+2} iyonunun ftalosiyanin ligandıyla oluşturduğu düzlem dışı kompleksler bu duruma örnek olarak gösterilebilir [13]. Çeşitli moleküllerin ftalosiyaninlerin aksenal konumlarına bağlanmasıyla altı koordinasyonlu oktahedral ve beş koordinasyonlu kare piramit kompleksler elde edilebilmektedir (Şekil 2.1) [14].



Şekil 2.1 : Ftalosiyaninlerde gözlenebilen koordinasyon geometrileri.

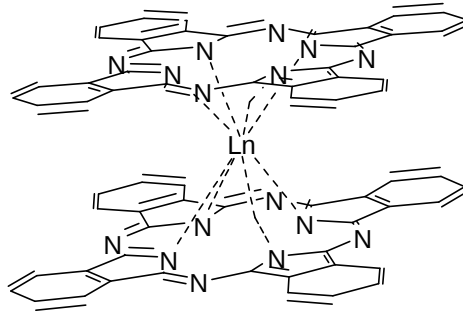
Ftalosiyaninlerin diğer bir türü de süperftalosiyaninler olarak adlandırılan uranil ftalosiyaninlerdir. Uranil iyonu; uzun U-N bağları oluşturarak pentagonal bipiramidal ya da hegzagonalbipiramidal koordinasyon geometrilerini oluşturma eğilimindedir (Şekil 2.2). X-ışını diffraksiyon analizleri; uranil süperftalosiyaninlerin 5 adet isoindolin ünitesinden oluştuğunu ve uranyum atomunun çevresinde pentagonal-bipiramidal koordinasyon geometrisinin bulunduğunu kanıtlamıştır [15]. Uranil grubunun etrafındaki 20 atomdan oluşan iç halkanın neden olduğu sterik gerginlikten dolayı yapının geri kalanının şiddetli ve düzensiz bir şekilde büküldüğü yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Yapıdaki bu gerilim bileşiğin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Demetalizasyon metodolojisi uygulandığında beklenen metalsiz süperftalosiyanin yapısı yerine ftalosiyanin yapısı elde edilmektedir [16]. Süperftalosiyaninin merkez çekirdeğinin 2,55 Å değerindeki yarıçapı, UO_2^{+} koordinasyonu için ideal olmakla birlikte, geçiş metallerinde gözlenen metal-N

örtüşmesinin kuvvetli olduğu kararlı, planar metal komplekslerin oluşumu için uygun değildir. Süperftalosiyaninlerin azot atomlarıyla örtüşmesi için gerekli büyüklüklerdeki iyon çaplarını Pb^{+2} ve Sn^{+2} gibi büyük iyonlar bile sağlayamamaktadır [17].



Şekil 2.2 : Süperftalosiyanin yapısı.

Oktakoordinasyonu tercih eden metal merkezi (nadir toprak elementleri, aktinitler, grup 4 geçiş metalleri ve Sn, In, As, Sb, Bi gibi çeşitli ana grup elementleri) varlığında katlı formlarda (ikili –ve üçlü-) sandviç-tipi ftalosiyanin kompleksleri oluşmaktadır (Şekil 2.3) [18,19].



Şekil 2.3 : Lantanit sandviç tipi ftalosiyaninin yapısı.

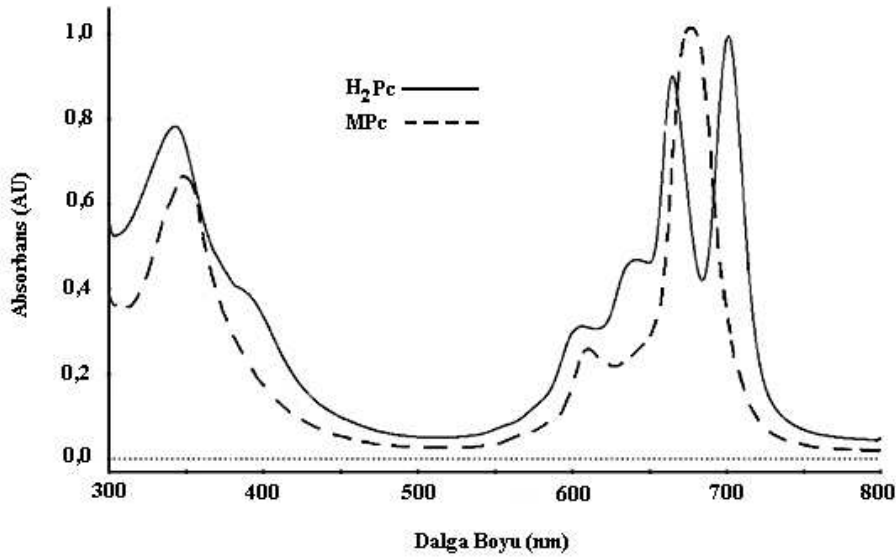
Sandviç tipi ftalosiyanin türevleri; metal merkezinin yapısı ve molekülü (intramoleküler) π - π etkileşimler nedeniyle diğer ftalosiyanin türevi bileşiklerinde gözlenmeyen spektroskopik, elektronik ve redoks özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri nedeniyle sandviç tipi ftalosiyaninler çeşitli uygulamalar için ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin lutesyum bisftalosiyanin, diğer nadir toprak elementlerinin komplekslerinde de olduğu gibi, monoftalosiyanin türevlerine göre çok daha kolay bir şekilde yükseltgenmekte veya indirgenmektedir [20]. Sentez koşullarındaki zorluklar nedeniyle bu tarz kompleksler hakkında oldukça az sayıda çalışma mevcuttur.

Süstitüe olmayan ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı; organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasıdır. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin DMSO, THF ve N-N-dimetilforamid (DMF) gibi organik çözücülerdeki çözünürlükleri ihmal edilebilecek kadar düşüktür [1]. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerden sadece alkali metal ftalosiyaninler asetonda çözünürler. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin alifatik ve klorlu hidrokarbonlar, alkoller ve aprotik polar çözücülerdeki çözünürlüğü 10^{-6} - 10^{-7} M'dan daha düşüktür [21]. Çözünürlüklerinin düşük olmasının nedeni olarak aromatik çekirdeğinin aşırı hidrofobik karakteri ve üst üste istiflenmeye sebep olan düzensizlikler gösterilebilir. İstiflenmeleri halinde ftalosiyaninler oldukça kararlı kristal yapılar oluşturmaktadırlar [1]. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılabilecek en uygun çözücü sülfirik asittir. Ancak pek çok ftalosiyanin için demetalizasyon reaksiyonlarına neden olabileceğinden sülfirik asidin kullanımı uygun değildir. Ayrıca sülfirik asidin kullanımı; ftalosiyanin çekirdeğindeki meso-azotların protonlanmasına yol açarak optik ve redoks özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır [22]. Ftalosiyaninlerin çözünürlüklerinin yanı sıra fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri de moleküle uygun süstitüent veya fonksiyonel grupların ilavesinden etkilenmektedir.

2.3 Ftalosiyaninlerin Absorpsiyon Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin merkezi spektral özellikleridir. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri en içteki 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerin spektrumları görünür bölgedeki yoğun absorpsiyon bandlarından oluşmaktadır. 670 nm civarındaki absorpsiyon bandı Q band olarak isimlendirilirken 340 nm yakınlarındaki genellikle daha zayıf şiddetli olan absorpsiyon bandları Soret ya da B bandı olarak isimlendirilir. Her iki band da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. B bandı B1 ve B2 olmak üzere iki geçişten oluşmaktadır. UV geçirgen çözücüler içinde alınan UV spektrumlarında; daha yüksek enerjilerde ilave $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (N, L₁ ve C; artan enerjilerine göre) gözlenebilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetrisindedir [23]. Metal iyonu elektron yoğunluğunu azalttığından metal iyonunun ftalosiyanin oyuğuna ilavesi Q bandında hafif bir hipsokromik kaymaya neden olur. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça oluşan maviye kayma miktarı da artmaktadır.

Q bandı; temel halden (A_{1g} simetrlili) E_u simetrisine sahip birinci uyarılmış düzeye geçişten kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanin ligandının HOMO ve LUMO seviyeleri arasında geçiş metalinin d orbitalleri bulunuyorsa, metalden liganda (MLCT) veya ligandtan metale (LMCT) yük transfer geçişler oluşabilir. Yük transfer geçişlerine ait absorpsiyon bandları genelde B ve Q bandları arasında ve yakın IR bölgesinde gözlenir. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon bandlarının özellikle Q bandının yeri merkez metal iyonunun yükseltgenme basamağındaki değişikliklerden, eksenel konumlarındaki ligand varlığından, çözücülerden, periferel ve periferel olmayan substitüsyonlardan, aggregasyondan ve konjugasyonun genişlemesinden etkilenmektedir. Aksiyel konumlara ligand katılması Q bandında sadece küçük bir miktar kaymaya neden olur. Ftalosiyanin ve diğer porfirazin moleküllerinin simetrisindeki azalma; Q bandının ayrılmasına ya da genişlemesine neden olur (Şekil 2.4) [24].

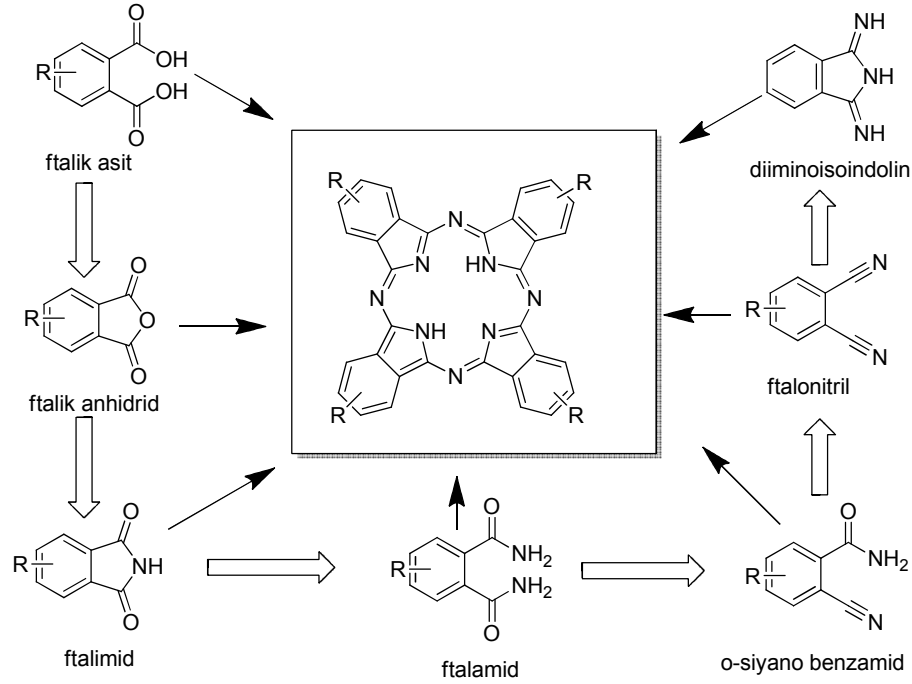


Şekil 2.4 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.

2.4 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyenin kompleksleri; ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrid, ftalimid, diiminoisindolin ve o-siyano benzamid gibi aromatik orto-dikarboksilik asit türevleri olan ftalosiyanin öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler (Şekil 2.5). Ftalosiyaninlerin öncü bileşiklerinin orto-süstitüe olmaları gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel gruplar aromatik sistemden doymuş bir atom

ya da doymamış bir yapı ile ayrılmamalıdır. Fonksiyonel grupları taşıyan atomların arasında çift bağ bulunmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağ oluşumunu sağlayacak yönde bir yeniden düzenlenme gerçekleşmelidir [1].



Şekil 2.5 : Sübstitüe ftalosiyanınların sentez yöntemleri ve ftalosiyanın öncü bileşikleri.

Ftalik asit türevlerinin yanısıra o-dihalobenzen ve o-halobenzonitriller de bakır siyanür varlığında ısıtıldığında ftalonitril oluşumu *in situ* bir şekilde gerçekleştiğinden ftalosiyanın oluşturabilirler [25]. Ftalosiyanın bileşiklerinin yapısından kaynaklanan sınırlamalar nedeniyle ftalosiyanınların modifikasyonları konusunda çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Ftalonitril bileşikleri gümüş ve civa dışında pek çok metal ile yüksek verimlerde ftalosiyanın kompleksi oluşturabilmektedirler [22]. Ftalonitrillerin reaksiyonu bir metal iyonu kaynağı varlığında uygun bir yüksek kaynama noktalı çözücü içinde basit ısıtma işlemini içermektedir. Ftalik anhidrit ve ftalimid yöntemini kullanarak ftalosiyanın oluşturabilmek için üre gibi bir azot kaynağına ve borik asit veya amonyummolibdat gibi bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca kondenzasyon reaksiyonuna uygun fonksiyonel grupların ilavesi konusunda sergiledikleri uyumsuzluklar nedeniyle ftalimid ve ftalik anhidrit türevi bileşiklerin kullanımları uygun bir yöntem değildir. Buna rağmen; üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle büyük miktardaki endüstriyel ftalosiyanın üretiminde yaygın olarak ftalik anhidrit kullanılmaktadır [26]. Yüksek saflıkta ürün vermelerine rağmen daha pahalı bileşikler olduklarından ftalonitriller; daha çok

yüksek-teknoloji uygulamalarında ve küçük ölçekli üretimlerde tercih edilmektedirler. Üretimlerinin pek çok farklı sentetik yöntemle gerçekleştirilebilmesi, kondenzasyon reaksiyonlarında %30-50 gibi yüksek verimlere ulaşılabilmesi nedeniyle diğer o-ftalik asit türevlerine kıyasla ftalonitriller daha fazla tercih edilmektedirler.

2.4.1 Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınların sentezi

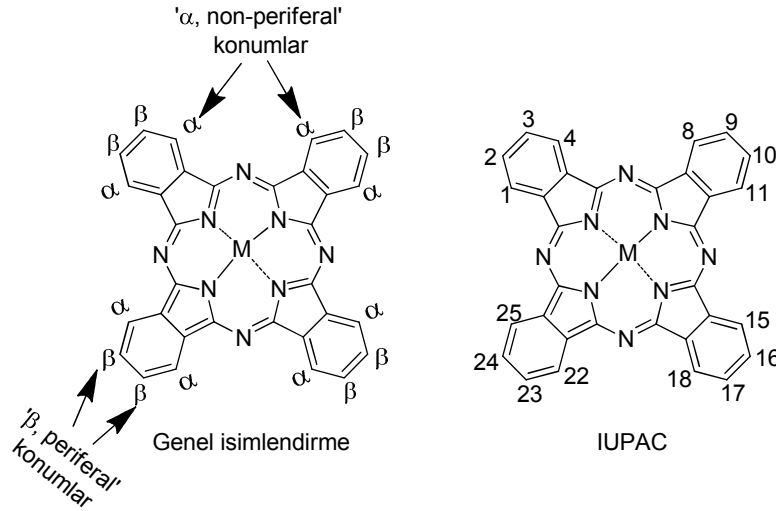
Ftalosiyanınlar; ftalosiyanın öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları genelde yüksek sıcaklıklarda ve klorobenzen, kinolin, nitrobenzen, 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyanın makrohalka oluşumu; DBU, piperidin veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında 1-pentanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatma yöntemiyle de gerçekleştirilebilir [1,4,27]. Bu durumda kuvvetli organik baz elektron akseptör gibi davranarak alkolat oluşumunu tetiklediğinden ftalosiyanın oluşumu daha ılımlı reaksiyon koşullarında elde edilebilir.

Metalsiz ftalosiyanınlar; ftalonitril veya başka bir ftalosiyanınin öncü bileşiğinin metal alkolatlarla verdiği reaksiyon sonucu oluşturulan alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin demetalizasyonu yöntemiyle elde edilmektedir. Metalsiz ftalosiyanınlar ftalosiyanın öncü bileşiklerinin metal iyonu kaynağının bulunmadığı koşullar altındaki kondenzasyon reaksiyonuyla da sentezlenebilmektedirler. Metalsiz ftalosiyanınlar; ftalonitrillerin dioksan içerisinde hidrojen ile veya N,N-dimetilaminoetanol içerisinde amonyak ile verdikleri reaksiyonlarla da elde edilebilmektedirler [1,27].

Ftalosiyanın komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanan bu kondenzasyon yöntemleri incelendiğinde; ftalosiyanın öncü bileşiklerinin veya reaktif ara kademe bileşiklerinin basamaklı polimerizasyonunu takip eden merkez metal iyonunun koordinasyonu ve halka kapanması kademelerini içeren bir mekanizmayla ftalosiyanınların oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir [28]. Halka kapanmasını sağlayan yalnızca metal iyonunun yönlendirme etkisi değil aynı zamanda termodinamik stabilizasyon ve ftalosiyanın makrohalkasının oluşumuyla ortaya çıkan ilave aromatikliktir [29].

Monosüstitüe ftalonitrillerin kondenzasyonu ile tetrasüstitüe ftalosiyaniinler elde edilirken 4,5-disüstitüe ftalonitriller gibi disüstitüe ftalonitriller ise oktasüstitüe ftalosiyaniinleri oluşturmaktadır.

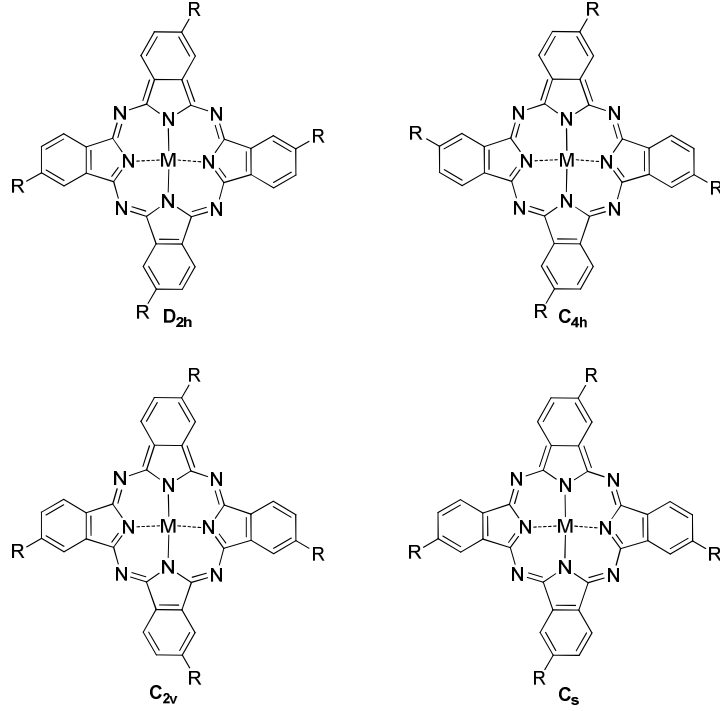
Ftalosiyaniin molekülleri üzerinde 16 adet süstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyaniin halkasındaki 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 numaralı non-periferol konumlardaki süstitüentler α -süstitüentler; 2,3,9,10,16,17,23 ve 24 numaralı periferol konumlarındaki süstitüentler β -süstitüentler olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Ftalosiyaniin halkasının numaralandırılması.

3-süstitüe ftalik asit türevinin siklotetramerizasyonu ile 1,8(11), 15(18), 22(25) tetrasüstitüe ftalosiyaniinler oluşurken, 4-konumundan süstitüe olan ftalik asit türevlerinden 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrasüstitüe ftalosiyaniinler elde edilmektedir.

Tetrasüstitüe ftalosiyaniinlerin dört farklı yapısal izomer (C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h}) karışımı halinde bulunmaktadır. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmakla birlikte çok fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir (Şekil 2.7) [30].



Şekil 2.7 : Tetra sübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri.

Disübstitüe ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu ile okta sübstitüe ftalosiyenler elde edilmektedir. Bu oktasübstitüe ftalosiyenler simetrik nitelikleri nedeniyle tek bir izomer halinde bulunurlar. 4,5-konumlarında sübstitüent içeren ftalonitriller gibi simetrik öncü bileşiklerin varlığında tek bir izomer oluşurken 1,2-veya 3,4-konumlarında iki farklı sübstitüent taşıyan disübstitüe ftalonitriller, monosübstitüe ftalonitrillerde olduğu gibi, izomer karışımı oluşmaktadır [31].

Katı hal düzenlenme derecelerinin düşük olması ve çözücü molekülleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşimleri nedeniyle oktasübstitüe ftalosiyenlere kıyasla tetrasübstitüe ftalosiyenler daha yüksek çözünürlük sergilemektedirler. Ayrıca makrohalkanın periferik konumlarındaki sübstitüentlerin asimetrik düzenlenmeleri nedeniyle simetrisi daha düşük olan izomerler daha yüksek dipol momentlere sahiptirler [32].

2.5 Ftalosiyenlerin Modifikasyonları

Ftalosiyenlerin ileri teknoloji malzemelerde kullanımını sağlamak amacıyla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için modifiye edilmektedir. Ftalosiyenlerin modifikasyonu için temelde 2 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; (i)

Ftalosiyenin halkasındaki N-H protonlarının metal iyonu veya yarımetal elementi ile değiştirilmesi (ii) ftalosiyenin halkasının periferik modifikasyonu [33].

İlk modifikasyon yönteminin sahip olduğu bazı sınırlamalar nedeniyle ftalosiyenlerin modifikasyonları için daha çok ftalosiyenlerin benzoid halkalarına süstituent eklenmesi yöntemi tercih edilmektedir [34].

Çeşitli süstituentlerin periferik konumlara katılmasıyla hedef ftalosiyenin sudaki veya genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir ve spesifik yüksek teknoloji uygulamaları için gerekli redoks özellikleri ftalosiyenin yapısına kazandırılabilir [2-4,34].

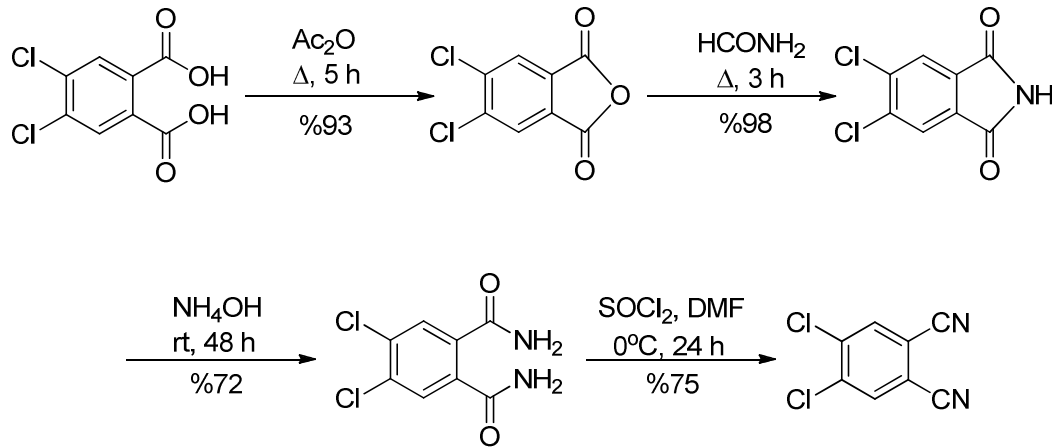
Ftalosiyenin halkasına periferik süstituentlerin ilavesi için iki ana yöntem bulunmaktadır. İlk yaklaşım; önceden sentezlenmiş olan ftalosiyenin halkasına süstituentlerin aromatik elektrofilik süstitüsyon veya halka katılımı reaksiyonlarıyla katılmasını içermektedir [1,35,36]. Bu yöntemle örnek olarak boya endüstrisinde sıklıkla kullanılan ftalosiyenlerin sülfolanması reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda; ftalosiyenin makrohalkası % 20-30 serbest SO₃ içeren dumanlı sülfirik asit içerisinde ısıtılmaktadır. Sert reaksiyon koşullarının kullanıldığı bu yöntemle ürün makrohalka tek bir izomer halinde değil bir izomer karışımı halinde elde edilmektedir. Ayrıca ürünlerin izolasyonu ve saflaştırılması oldukça fazla çaba gerektirmektedir [37].

İkinci yöntem; süstitüe ftalosiyenin öncü bileşiklerinin kondenzasyonu ile kontrollü sayıda süstituent içeren ftalosiyenlerin elde edilmesini içermektedir. Bu yöntemde kullanılan öncü bileşikler; orto- ftalik asit türevleri (anhidritler, imidler, amidler ve nitriller) özellikle süstitüe ftalonitrillerdir. Süstituentlerin bağlı oldukları konum önceden bilindiğinden istenen yapıdaki ftalosiyenlerin kontrollü elde edilmesi mümkündür. Örneğin monosüstitüe öncü bileşiklerin tetramerizasyonu ile tetra-süstitüe ftalosiyenler sentezlenmektedir [1,4,19,21].

Süstitüe ftalosiyenlerin sentezinde en çok kullanılan öncü bileşik türü ftalonitrillerdir. Ftalonitriller diğer ftalik asit türevlerinden basamaklı sentez yöntemiyle elde edilmektedirler. Ftalonitriller elde edilmesinde karboksilik asitler sırasıyla anhidrit, imid ve diamidlere dönüştürülmekte ve son basamakta istenen ftalonitril türevleri sentezlenmektedir.

2.5.1 Amonyaklama / ftalik asit türevlerinin dehidratasyonu

Bu yöntemde dikarboksilik asit bileşiğinin amonyaklanmasıyla elde edilen diamidlerden su çekilerek nitriller sentezlenmektedir. Ftalonitril sentezi için kullanılan yöntemlerden ilki ftalik asit transformasyonudur. Bu sentez yöntemi asit anhidrid-imid-amid-nitril sıralamasının olduğu “asidik” yöntem olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.8). Asidik yöntem için verilebilecek en iyi örnek 1,2-dikloro-3,4-benzendikarboksilik asitten 4,5-dikloroftalnitritlerin sentezidir [1].



Şekil 2.8 : 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin ftalik asit türevinden sentezi.

Ftalik asidin, asetik anhidrit içerisinde kaynatılmasıyla ftalik anhidrid yüksek verimlerle elde edilir [38]. Bu dehidratasyon reaksiyonunda diskloheksil karbodimid veya difosforpentoksit gibi dehidratasyon ajanları da kullanılabilir ancak asetik anhidritin kullanıldığı yöntem reaksiyon hızlarının ve verimlerinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Ftalik anhidritten ftalimid eldesi; formamid içerisinde kaynatma yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Formamid 180°C 'de ayrışarak karbonmonoksit ve amonyak oluşturduğundan reaksiyonda hem çözücü hem de amonyak kaynağı olarak görev almaktadır . Azot kaynakları olarak amonyum hidroksit, amonyum karbonat, amonyum siyonat veya amonyak gazının kullanıldığı reaksiyonlar da mevcut olmakla birlikte, bu reaksiyonların verimleri yüksek reaksiyon sıcaklığı ve sert reaksiyon koşullarında gerçekleştirildiklerinden oldukça düşüktür [39].

Ftalamide dönüştürülmesi için ftalimid konsantre sulu amonyum hidroksit veya amonyum karbonat içerisinde reaksiyona sokulur. Reaksiyon sıcaklığı kullanılan ftalimidin türüne göre değişiklik göstermektedir. Amonyum hidroksit hem ftalik anhidridlerin ftalimidlerden eldesi için hem de ftalimidlerden ftalamidlerin

hazırlanmasında kullanılmakla birlikte bu iki reaksiyon birbirlerinden tamamen farklı özelliktedir. Ftalamid sentezinde sulu amonyum hidroksit kullanılır ve reaksiyon sıcaklığı 20-60 °C aralığındadır. Ftalimid sentezi 290 °C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve sulu çözücünün ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ftalonitrillerin elde edildiği son kademe olan dehidratasyon işlemi reaksiyonunun en önemli basamağını oluşturmaktadır. Amidlerin dehidratasyonu ile nitrillerin eldesinde fosfor pentaoksit gibi dehidratasyon ajanları kullanılmaktadır [39,40]. Ftalonitrillerin sentezi için değişik reaksiyon koşulları uygulanmaktadır. Bunların arasında en popüler olanlar; kuru dioksan/piridin içerisindeki trifloroasetik anhidritin veya DMF içindeki tiyonil klorürün kullanıldığı yöntemleridir [41,42].

Dinitrillerin yüksek saflıkta ve yüksek verimlerle eldesine olanak sağlayan dimetil-formiminyum klorürün (Vilsmeier reaktifi) eldesi tiyonilklorür yöntemi için önemlidir [43]. 3- ve 4- nitroftalonitril gibi önemli bazı ftalonitriller; ftalimidlerin bu metod kullanılarak konsantre sülfirik asit içerisinde nitrik asit ile nitrolanmasıyla [41,44] ya da ticari olarak bulunan 3-nitroftalik anhidritlerden elde edilmektedirler [42]. Nitro gruplarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına karşı reaktivitelerinin yüksek olması ve diazonyum tuzlarına dönüştürülebilmeleri nedeniyle bu iki ftalonitril türevi bileşik; hedeflenen yapıda tetra-süstitüe ftalosiyanınların hazırlanmasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Ayrıca bu yöntem; okta süstitüe ftalosiyanınların sentezlendiği 4,5-dihaloftalonitrillerin eldesi için de kullanılmaktadır. 4,5-dihaloftalonitriller; ftalimidin %30 dumanlı sülfirik asit içindeki iyodizasyonu ya da bromlanmasıyla hazırlanan başlangıç malzemelerinden [45,46] veya 1,2-dikloro-4,5-benzendikarboksilik asit bileşiğinden sentezlenmektedirler [38].

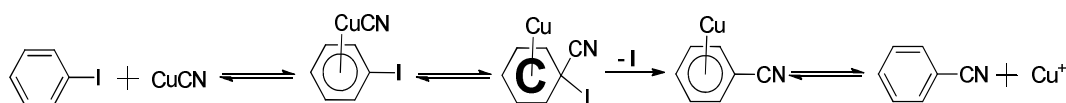
Bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Basamaklı reaksiyon olması nedeniyle her ne kadar her bir basamağın verimi görece yüksek olsa da toplam verim oldukça düşüktür. Yapıya ilave edilebilecek fonksiyonel grupların sayısı ve türü ftalonitrillerin elde edildiği dehidratasyon reaksiyonunun oldukça sert koşulları tarafından sınırlandırılmaktadır.

Ftalonitriller endüstriyel olarak ftalimidlerin veya amonyum ftalatın katalitik dehidratasyonu ile elde edilebilirler. Bu yöntemde bazik alüminyum fosfat katalizörü 300-550 °C sıcaklıkta kullanılmaktadır [47].

2.5.2 Rosenmund-von Braun reaksiyonu

İtalonitrillerin sentezleri için en popüler metodlardan biri de Rosenmund-von Braun reaksiyonu olarak isimlendirilen siyano-dehalojenasyon reaksiyonudur. Bu yöntemde aril halojenürler CuCN kullanılarak arilnitrillerine dönüştürülmektedir. Aynı reaksiyon koşullarında KCN veya NaCN gibi diğer siyanürler; aril halojenürlerle reaksiyon vermemektedirler ancak belirli bazı nikel, kobalt ve paladyum kompleksleri varlığında alkali siyanürler; arilhalojenürleri nitrillerine dönüştürülebilmektedirler. Bu potansiyel yöntem; o-siyano ya da o-halojen grubu arilhalojenürlerin, geçiş-metal-katalizörlü reaksiyonlara karşı reaktivitelerini azalmasına neden olmaktadır

CuCN'ün kullanıldığı siyanodehalojenasyon reaksiyonunun mekanizması tam olarak anlaşılamamakla birlikte mekanizmanın elektron-transfer prosesini ve ya bakır(I) siyanür ile arilhalojenür arasında oluşan π kompleksini içerdiği düşünülmektedir (Şekil 2.9). Oluşan kompleksler kararsız yapılardır ve hedeflenen italonitriller diklorometan ile ekstrasyon yöntemiyle elde edilebilir [39,48].



Şekil 2.9 : Rosenmund-von Braun reaksiyonu için önerilen π kompleks mekanizması.

Bu yöntem kullanılarak alkil, alkoksi, alkiltiyo, hidroksi, açıl, formil, karboksi, karboksi ester, nitro ve amin gibi çok çeşitli fonksiyonel grupları ihtiva eden italonitriller sentezlenebilmektedir. Ancak arilhalojenürün reaktivitesi ve Rosenmund-von Braun reaksiyonunun verimi ortamda bulunan süstitüentlerden etkilenmektedir [49]. Bununla birlikte oksidatif işlemler fonksiyonel grupların çeşitliliğini kısıtlamaktadır. Ayrıca reaksiyondan yüksek sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonu kaynağı olan CuCN varlığında gerçekleştirildiğinden bazen yan ürün olarak bakır ftalosiyanimler oluşabilmektedir [44,50].

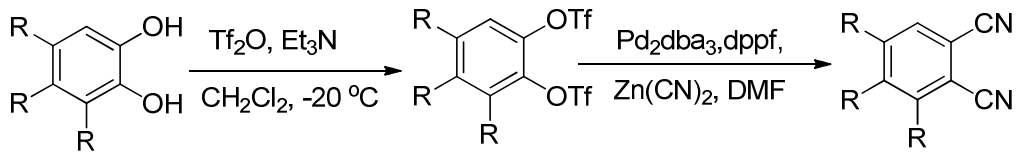
Rosenmund-von Braun reaksiyon ürünlerinin reaksiyon karışımından saf olarak eldeleri oldukça güçtür ve reaksiyon verimleri oldukça düşüktür [51]. Birden fazla sayıda halojen ihtiva eden süstratların reaksiyonuyla polikarbonitriller elde edilebilir ancak bu reaksiyon koşullarında bir halojenür reaksiyondan

etkilenmeyebilir. Bu durum ftalonitrillerin eldesinin tamamlanamamasına neden olabilmektedir [48].

2.5.3 Aril triflatların palladyum-katalizörlüğünde siyanasyonu

Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile oldukça fazla sayıda ftalonitril türevi özellikle 4,5-disüstitüe türevleri sentezlenebilmektedir. Bu yöntemin bazı dezavantajlara sahip olması nedeniyle orto-dinitril fonksiyonalliklerinin eldesi için farklı prosedürler geliştirmiştir. Bu prosedürler arasında son zamanlarda en popüler olan yöntem; aril triflatların ve aril nonaflatların geçiş metal-katalizli siyanasyonudur. Halojenürler nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları için iyi birer ayrılan grup olmalarına rağmen baz durumlarda alkollerin kullanımı daha uygundur. Hidroksil gruplarının zayıf ayrılan grup olmaları nedeniyle daha iyi ayrılan grupları ihtiva eden türevlerine dönüştürülmeleri gerekmektedir. Bu türevler arasında sulfonik ester türevleri daha çok tercih edilmektedirler. Sülfonik esterlerle genelde tosilat kullanılmaktadır, ancak ayrılan grup olarak perfluroalkansülfonik esterlerin kullanıldığı durumlar da gayet yaygındır [52].

Kolay bulunmaları ve triflatlarına çevrilmelerinin pratik olması nedeniyle kateholler; çok sayıda aril triflat ve arilnanoflatlar ftalonitril sentezinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Katalizör sistemi olarak tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] tercih edilmektedir. Reaksiyonlar DMF içinde gerçekleştirilmekte ve serbest siyanür miktarının minimumda tutulması için $\text{Zn}(\text{CN})_2$ damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmektedir (Şekil 2.10) [53].



Şekil 2.10 : Aryl triflattan ftalonitril eldesi.

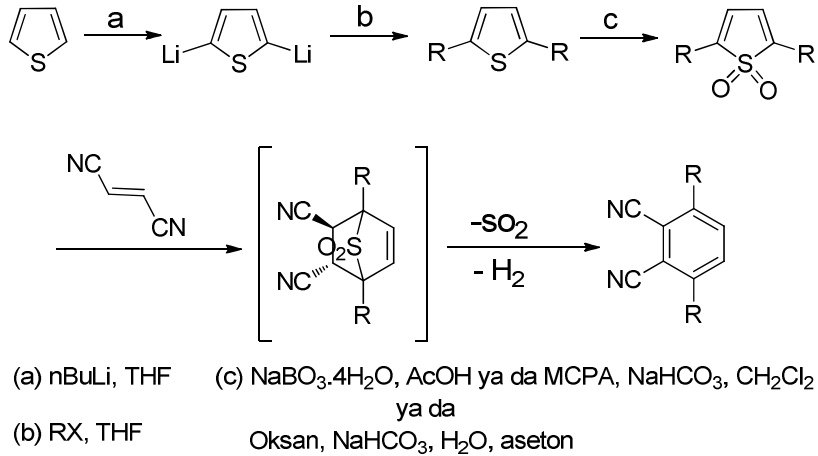
2.5.4 Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonları

Ftalonitril, naftalonitril ve diğer yüksek dereceli aromatik orto dinitrillerin sentezi için kullanılan bir diğer yöntem de Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonlarıdır. Diels-Alder reaksiyonları; ftalonitril sentezleri için oldukça yararlı özellikler sağlamaktadırlar. Ayrıca; ftalonitriller gibi altı üyeli halkaların çoklu süstitüsyonu ve çok çeşitli süstitüentlerin moleküle kontrollü ve tahmin edilebilir

şekilde ilavesi için uygun özellikteki reaksiyonlardır. Bu 4+2 halka katılımı reaksiyonu; bir dien ve bir dienofil arasında σ bağlarının kendiliğinden oluşmalarını sağlayacak yöndeki reaksiyon mekanizmaları üzerinden yürümektedir.

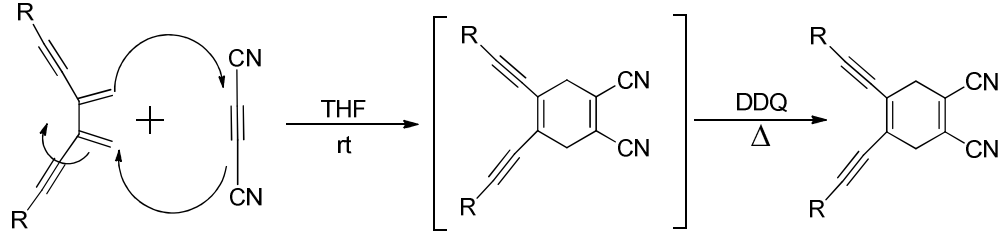
Hemen hemen bütün konjuge dienler halka katılımı reaksiyonlarını vermekle birlikte etilen ve basit olefinler zayıf dienofilleri oluşturmaktadırlar. Bu durumun üstesinden gelebilmek için moleküle elektron çekici fonksiyonel gruplar ilave edilmektedir. Elektron çekici gruplar; reaktif karbon merkezleri üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak dienofili aktive etmektedirler. Ftalonitrillerde bu görevi yerine getiren en önemli fonksiyonel grup CN grubudur. Ftalonitril sentezinde kullanılan dienofillerden en önemlilerinden biri olan fumaronitril (NCCH=CHCN).

Önemli fonksiyonaliteler ihtiva eden ftalonitrillerin Diels-Alder reaksiyonlarıyla eldesine örnek olarak 3,6-dialkil grupları taşıyan ftalonitril bileşiğinin sentezi verilebilir. Bu reaksiyonda dienofil olarak fumaronitril; dien olarak da 2,5-dialkiltiöfen-1,1-dioksit kullanılmıştır. Bu başlangıç maddeleri tiyofenin dilityumlanmış türevi üzerinden dialkillenmesinin ardından gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Fumaronitrilin halka katılımının ardından sülfür dioksit reaksiyon ortamından *in situ* olarak uzaklaştırılır ve dehidrojenasyonla hedeflenen 3,6-dialkilftalonitril bileşiği elde edilir (Şekil 2.11) [54].



Şekil 2.11 : Tiyofenlerin Diels-Alder reaksiyonlarıyla 3,6-dialkilftalonitrillerin sentezi.

Asetilenik ftalonitrillerin; disiyanoasetilenin dienofil, çapraz konjuge dimetilenheksadienenin dien olarak kullanıldığı reaksiyonlarla sentezleri Diels-Alder kimyası içermektedir (Şekil 2.12) [55].



Şekil 2.12 : Diels-Alder kimyasıyla asetilenik ftalonitrillerin sentezi.

2.6 Sübstitüe Ftalonitrillerin Modifikasyonları

Ftalonitrillere ortodinitril fonksiyonaltelerinin ilavesi için kullanılan yöntemler; ftalosiyanın öncü bileşiklerinin uzak konumlarına önemli fonksiyonel grupların katılması için uygun değildir. Ayrıca bir kaç basamaktan oluşan bu yöntemlerin verimleri düşüktür. Sübstitüe ftalosiyanın hazırlanması için daha basit bir yöntem olan önceden hazırlanmış ftalonitril molekülünün modifikasyonu kullanılabilir.

2.6.1 Nükleofilik aromatik sübstitüsyon

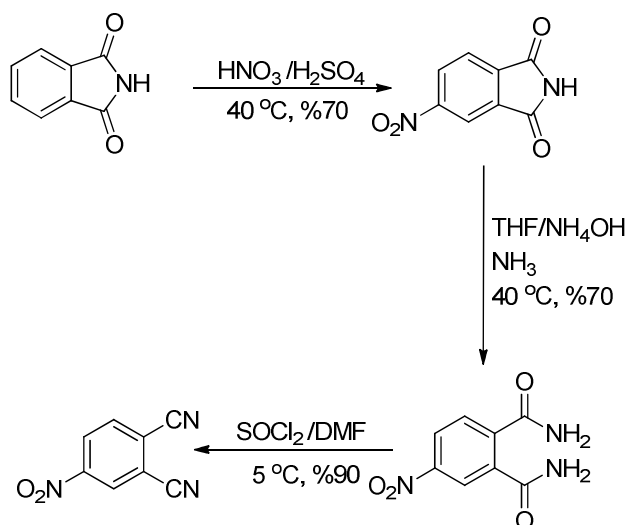
Sübstitüe ftalosiyanın modifikasyonu için en yaygın şekilde kullanılan yöntem nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle aromatik sistem pozitif türleri çekmekte ve elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına eğilim göstermektedir. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları başarılı olabilmesi için molekülde uygun bir ayrılan grubun bulunması gerekmektedir. Yapısında kuvvetli elektron çekici bir grup olan dinitril fonksiyonaltelerinin bulunması ftalonitrillerde nükleofilik atağın gerçekleşmesini sağlamaktadır.

2.6.1.1 Ayrılan grup olarak nitro grubu

Nitro grubunun nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları için etkin bir ayrılan grup olmasına rağmen belirli bazı nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları için, pikrik asit sentezinde olduğu gibi, ayrılan gruplar olarak halojenler tercih edilmektedir. Ayrılan grup etkinliğinin sıralaması şu şekildedir; $F > NO_2 > OTs > SPh > Cl, Br, I > N_3 > NR_3^+ > OAr, OR, SR, NH_2$ [39]. Ancak bu sıralama reaksiyonda kullanılan nükleofilin yapısından etkilenmektedir.

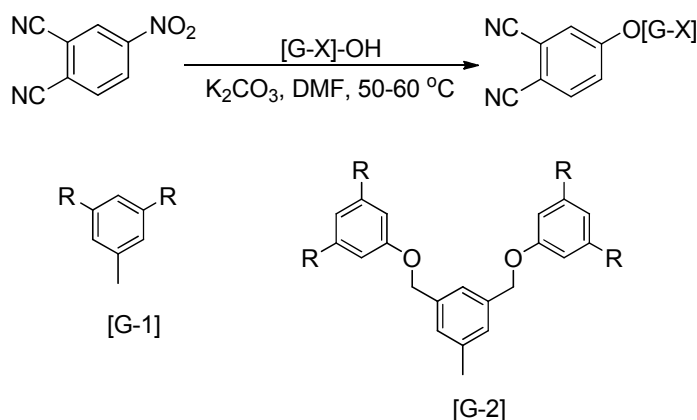
3- ve 4-nitroftalonitrillerin bulunurluklarının yüksek olması ve ftalimidin nitronlanmasının ardından kolaylıkla sentezlenebilmeleri nedeniyle monosübstitüe

ftalonitrillerin hazırlanmasında NO₂ grubu sıklıkla tercih edilmektedir (Şekil 2.13) [41,44].



Şekil 2.13 : 4-nitroftalonitrilinin ftalimid bileşiğinden sentezi.

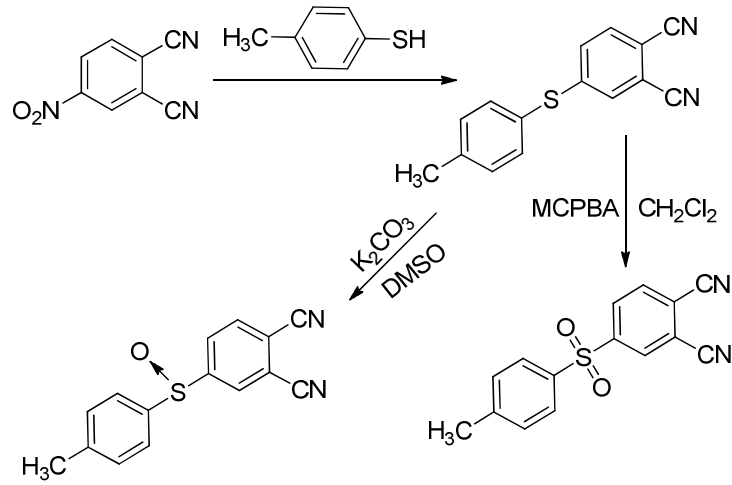
4- ve 3-nitro ftalonitrildeki NO₂ grubunun ayrılan grup olarak, çeşitli alifatik ve fenolik alkollerin ise nükleofil olarak kullanıldığı çok sayıda reaksiyon mevcuttur. Reaksiyon DMSO veya DMF gibi kuru polar aprotik çözücü içerisinde gerçekleştirilirken sodyum veya potasyum karbonat baz olarak kullanılmaktadır. Genelde kuru potasyum karbonat reaksiyon ortamına porsiyonlar halinde uzun bir zaman zarfında ilave edilir [1,41,56-58]. Nükleofilik karakteri zayıf olan alkoller durumunda reaksiyon koşulları modifiye edilmekte; reaksiyonlar daha polar çözücüler içinde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve daha kuvvetli bazlar kullanılmaktadır. Nitro grubunun nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonundan poly(arileter) dendrimerler gibi oldukça farklı ftalonitril türevlerinin sentezleri gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.14) [59,60].



Şekil 2.14 : Dendritik ftalonitril sentezi.

4-nitroftalonitrillerin polyalkollerle olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından bis- ve tetranükleer ftalonitriller elde edilmektedir. Bu polinükleer ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile hedeflenen geometrilere sahip polynükleer ftalosiyanimler sentezlenmektedir.

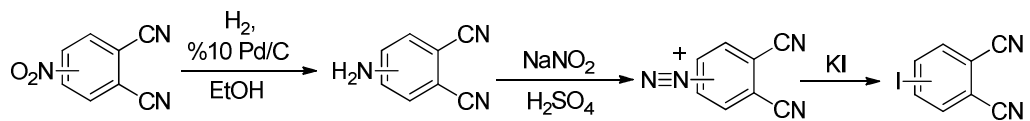
Monosüstitüe ftalonitrillerin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında nükleofil olarak özellikle tiyoller kullanılmaktadırlar. Uzun zincir tiyoller [61] ve tiyofenoller [62] nitroftalonitril türevleriyle olan reaksiyonlarında nükleofil olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : p-tiyotolil, p-tolilsulfinil, p-tolilsulfonyl içeren ftalonitrillerin sentezi.

2.6.1.2 Ayrılan grup olarak N₂⁺

Diazonyum grubu; mükemmel bir ayrılan grup çeşididir ve çok çeşitli süstitüent ile yer değıştirebilmektedir. Diazonyum tuzu üzerinden yürütölen reaksiyonlarla ftalonitril molekülüne ilave edilen ilgi çekici gruplardan biri de ferrosenlerdir [63]. Diazonyum tuzu reaksiyonlarının süstitüe ftalonitril sentezindeki temel işlevi; diazonyum tuzu ile potasyum iyodürün sudaki reaksiyonuyla molekül yapısına iyot ilavesini gerçekleştirmesidir (Şekil 2.16) [64]. Elde edilen aril iyodürler; paladyum katalizli reaksiyonlar üzerinden çok farklı süstitüent türlerinin yapıya bağlanmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.16 : 3- ve 4-iyodoftalonitril bileşiklerinin sentezi.

2.6.1.3 Ayrılan grup olarak halojenler

Dinitro bileşikleri; monosübstitüe ftalonitril sentezlerinde sıklıkla kullanılan 3- ve 4-nitroftalonitriller kadar yaygın değildir. Ancak, 4,5-dikloroftalonitril gibi dihalojenli öncü bileşik türevleri kolaylıkla hazırlanabilmektedirler. Halojen ihtiva eden öncü bileşikler; sübstitüe ftalonitrillerin ve ftalonitril türevlerinin farklı türlerinin sentezlerinde kullanılabilirler. Reaksiyon koşulları ayrılan grup olarak nitronun kullanıldığı reaksiyonlardakine benzemekle birlikte bu tür reaksiyonlarda çözücü olarak THF ve dimetil asetamid de kullanılmaktadır. Halojen sübstitüsyon reaksiyonlarında alkol ve aminlerin her ikisi de nükleofil olarak kullanılmaktadır [65]. Nitronun ayrılan grup olduğu reaksiyonlardan farklı olarak bu reaksiyonlarda nükleofil olarak alkoller yaygın bir şekilde kullanılmamaktadırlar. Alkollere ve aminlere kıyasla daha kuvvetli nükleofil olmaları ve reaksiyonlarının verimlerinin yüksek olması nedeniyle nükleofil olarak daha çok tiyoller tercih edilmektedir [66].

Sübstitüe ftalosiyanınların sentezinde ağırlıkla 4,5-dikloroftalonitriller kullanılırken tetrasübstitüe türevlerinin sentezi tetrafloroftalonitriller üzerinden gerçekleştirilmektedir. Ayrılan grup olarak etkinliği en yüksek halojen florudur. Ayrıca 4 adet kuvvetli elektron çekici flor grubu; aromatik ftalonitril sistemini nükleofilik atağa karşı aktive etmektedir. Azot, oksijen, kükürt ve fosfor nükleofilleri; florür iyonunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunu etkilemekte böylece mono-, di- ve tetra- sübstitüe ftalonitril türevlerinin sentezine neden olmaktadır [67].

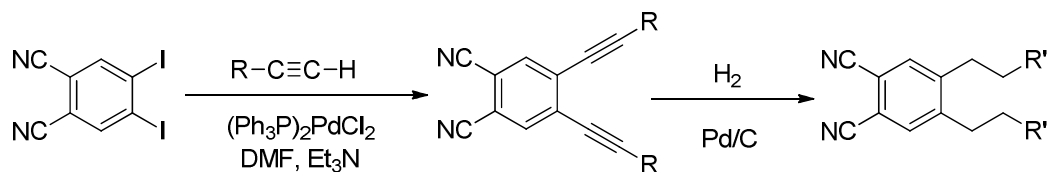
2.6.2 Palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar

Heck, Stille, Suzuki gibi palladyum katalizörlü reaksiyonlar organik kimya için önemli sentez yöntemleridir. Palladyum karbon-karbon bağ oluşumu ve moleküle yeni fonksiyonel grupların ilavesi için birçok fırsat sağlamaktadır. ılımlı reaksiyon koşullarının yanısıra çok çeşitli ve farklı özelliklere sahip fonksiyonel grupların yapıya ilavesindeki yüksek toleransları nedeniyle palladyum katalizli reaksiyonlar sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu reaksiyonların diğer önemli avantajları arasında; yüksek kimyasal verim, basit reaksiyon prosedürleri ve kısa sentetik yöntemlerin varlığı sayılabilir. Uygun başlangıç maddeleri ve çok geniş çeşitlilikleri nedeniyle sübstitüe ftalonitril ve ftalosiyanınların sentezi için palladyum katalizli reaksiyonlar tercih edilmektedirler [68].

2.6.2.1 Heck reaksiyonu

Haloaren ve alkenlerin palladyum-katalizli kenetlenme reaksiyonları Heck reaksiyonları olarak isimlendirilmektedir. Temel prosedür; aril halojenürler ($I > Br \gg Cl$) ile terminal alken ya da alkinlerin $(Ph_3P)_4Pd$, $(Ph_3P)_2PdCl_2$ ve $Pd(OAc)_2$ gibi palladyum katalizörü varlığındaki reaksiyonlarını içermektedir [69].

Ftalonitril sentezinde Heck reaksiyonları, moleküle terminal alkinlerin ilavesi için kullanılmaktadır. 3- ve 4-iyodoftalonitril, 4,5-dikloro- ve 4,5-diiyodoftalonitril, 3,4-dibromoftalonitril gibi uygun halojenli başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Örnek olarak; bir seri alkinil süstitüe ftalonitril bileşiğinin 4,5-diiyodoftalonitril bileşiğinden bakır içermeyen palladyum (II) katalizörünün kullanıldığı Heck reaksiyonu ile elde edilebilir (Şekil 2.17) [45].

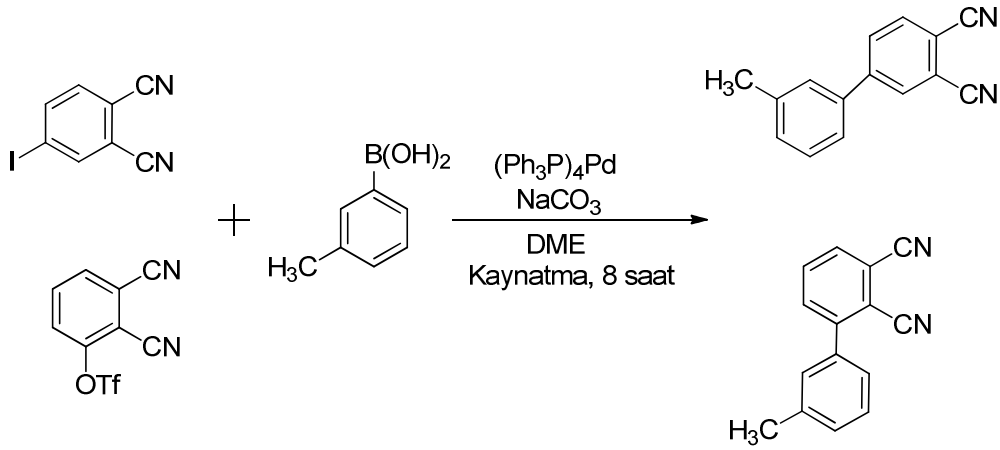


Şekil 2.17 : Heck reaksiyonu ile süstitüe ftalonitril sentezi.

2.6.2.2 Suzuki reaksiyonu

Organoboron bileşikleri ve organik halojenür veya triflatların palladyum katalizli çapraz kenetlenmelerini içeren Suzuki reaksiyonu veya Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları pek çok önemli organik molekülün sentezinde kullanılmaktadır. Bu tür reaksiyonlarda $(Ph_3P)_4Pd$ gibi palladyum(0) katalizörü ve baz olarak genelde potasyum ya da sodyum karbonat kullanılmaktadır [70].

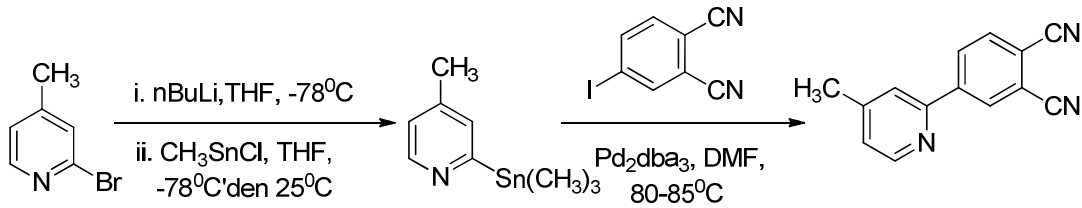
Son zamanlarda ftalonitrillere fonksiyonel grupların ilavesinde Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sentez yönteminin kullanıldığı çalışmalara örnek olarak 4-iyodoftalonitril ve 3-trimetilflorometansulfoniloksiftalonitril bileşiklerinden fenilsüstitüe ftalonitrilin yüksek verimle elde edilebilir (Şekil 2.18) [71].



Şekil 2.18 : Fenil sübstütüe ftalonitrillerin Suzuki reaksiyonu ile sentezi.

2.6.2.3 Stille kenetlenmesi

Stille kenetlenme reaksiyonlarında, organik elektrofiller ile organokalay reaktiflerinin arasında palladyum katalizörlerinin varlığında gerçekleşen reaksiyonlarıyla karbon-karbon bağları oluşmaktadır [72]. Diğer palladyum katalizli reaksiyonlarda olduğu gibi, Stille kenetlenmelerinde de reaksiyon koşulları ılımlıdır ve reaksiyonda pek çok farklı türdeki gruplar tolere edilebilmektedir. Ayrıca Stille reaksiyonu ile hedeflenen bileşik stereo- ve regioseçici olarak yüksek verimlerle elde edilebilir. Heck reaksiyonunda olduğu gibi palladyum(0) katalizörünün kullanıldığı Stille kenetlenme reaksiyonu oksidatif katılma/transmetalasyon/indirgen eliminasyon basamaklarından oluşmaktadır [73]. Yeni tür arıftalonitrillerin sentezinde Stille reaksiyonunun kullanımına örnek olarak 2-(3,4-disiyanofenil-4-metil)piridin bileşiğinin 4-iyodoftalonitril ve uygun bir organokalay reaktifinden yüksek verimle eldesi verilebilir (Şekil 2.19) [44].



Şekil 2.19 : Stille kenetlenme reaksiyonu ile sübstütüe ftalonitril sentezi.

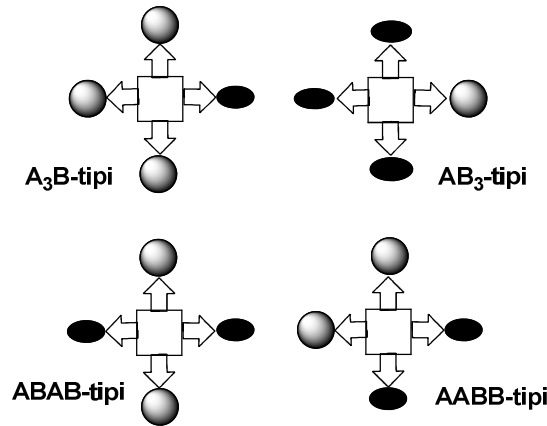
2.6.3 Halojenasyon

Nükleofilik sübstütüsyon ve palladyum katalizörlü reaksiyonlarla sübstütüe ftalonitril türevlerinin sentezi için halojenlenmiş ftalonitrillerin önemi büyüktür. Basit monohalojenürlü ftalonitrillerin sentezi; amino türevlerinden diazonyum tuzu

üzerinden gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.16). Polihalojenürlü ftalonitrillerin sentezi ise daha karmaşıktır ve genelde elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının uygulanmasını gerektirmektedirler; örneğin 4,5-diiyodoftalonitrilin sentezi için ftalimid dumanlı sülfürik asit içinde iyotlanır. Bu yöntem uygulandığında 4,5-diiyodoftalamid bileşiğinin yanısıra 3,4-diiyodoftalimid ve 4,5-diiyodoftalik asit bileşikleri de yan ürün olarak elde edilmektedir. Hedeflenen ürün ftalik asit olduğu durumda Soxhlet ekstrasyonu ile, 3,4- ve 4,5-diiyoda türevleri durumunda ise amonyaklama ve hidratasyon kademelerinin ardından reaksiyon karışımından ftalonitril bileşikleri halinde ayrılırlar [45].

2.7 Simetrik Olmayan Ftalosiyanın Sentezi

Son zamanlarda simetrik olmayan ftalosiyanın sentezi konusundaki çalışmalar bu tip ftalosiyanın sergiledikleri kendilerine has fizikokimyasal özellikleri ve ileri teknoloji malzemeler alanındaki olası kullanımları nedeniyle hız kazanmıştır. Simetrik olmayan ftalosiyanın iki farklı isoindol alt ünitesinin (A ve B) kodenzasyonu ile elde edilirler. Bugüne kadar 4 farklı simetrik olmayan ftalosiyanın bileşiği (A_3B , AB_3 , $ABAB$ ve $AABB$) bildirilmiştir (Şekil 2.20) [74].



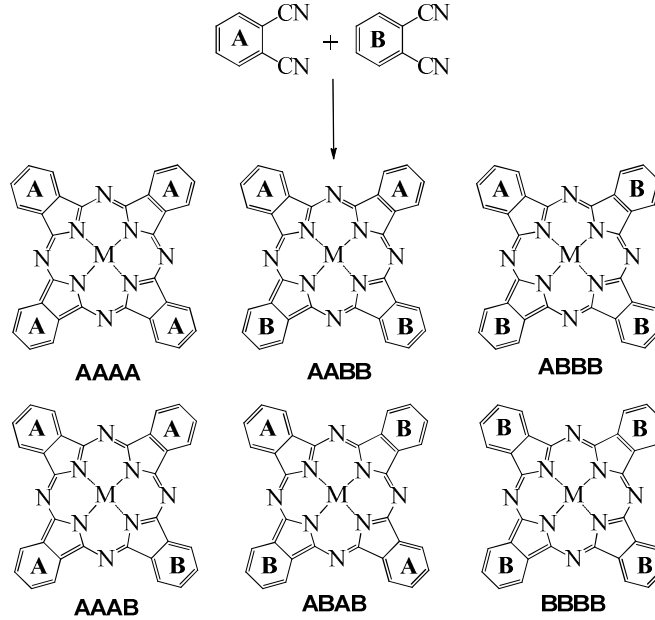
Şekil 2.20 : Simetrik olmayan ftalosiyanın sınıflandırılması.

2.7.1 A_3B tipi ftalosiyanın sentezi

2.7.1.1 İstatistiksel kondenzasyon metodu

A_3B tipi ftalosiyanın sentezinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel kondenzasyon yöntemidir. Bu yöntemle 6 farklı bileşikten oluşan bir karışım elde edilmektedir (Şekil 2.21). Bu yöntemle genelde 3:1'den 9:1'e kadar değişik

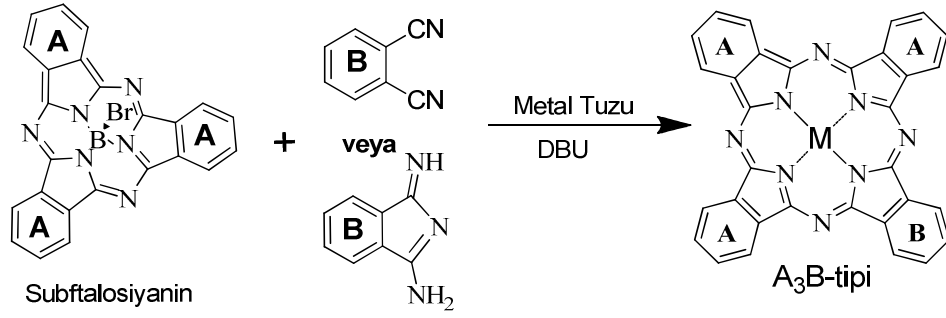
oranlarda A ve B isoindol üniteleri kullanılarak istenen A_3B bileşiğinin eldesi hedeflenmektedir. Bazı durumlarda sübstitüentlerin farklı etkileri göz önünde bulundurularak 10:1 hatta daha yüksek oranlar (örneğin 40:1) uygulanmaktadır [75]. Benzer polaritede kimyasal yapıların olduğu durumlarda hedeflenen asimetrik ftalosiyanın ayrılması güçleşmektedir.



Şekil 2.21 : İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile elde edilen ftalosiyaninler.

2.7.1.2 Subftalosiyanın yöntemi

Subftalosiyanınlar, düzlemsel olmayan koni- şekilli 14π elektronuna sahip trigonal geometrilili aromatik bileşiklerdir. Subftalosiyanın en önemli uygulama alanı; sübstitüe ftalonitril veya diiminoisoindolinlerin kullanıldığı halka genişlemesi yöntemiyle simetrik olmayan ftalosiyanın sentezidir (Şekil 2.22) [76]. Subftalosiyanınlar ftalonitril veya diiminoisoindolinlerle reaksiyonlarında ortamda DBU gibi kuvvetli bazın ve metal tuzunun bulunması halka genişlemesi reaksiyonunun verimini arttırmaktadır. İstatistiksel kondenzasyona kıyasla subftalosiyanın yönteminin bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bu avantajlar; (a) daha yüksek verim (b) yüksek seçicilik (c) yüksek etkinlik (d) basit saflaştırma yöntemlerinin yeterli olmasıdır [77].



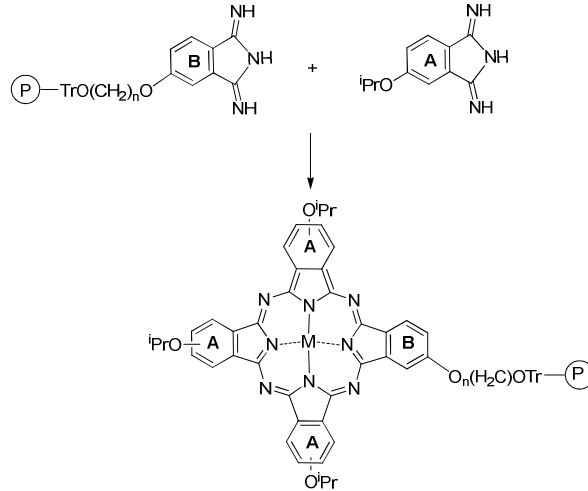
Şekil 2.22 : Subftalosiyanin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Subftalosiyanin yönteminin başarısı; reaktantların çözünürlükleri ile reaktivitelerine ve deneysel koşullara bağlı olduğundan bu yöntem geniş bir uygulama alanına sahip değildir.

2.7.1.3 Polimerizasyon yaklaşımıyla sentezleri

1982 yılında Leznoff ve çalışma arkadaşları A₃B tipi ftalosiyaninlerin seçimli sentezleri için polimerizasyon yaklaşımı (katı-faz sentez) yöntemini geliştirmişlerdir.

Bu yöntemle öncelikle çözünmeyen polimer üzerine ftalonitril veya diiminoisindolin bağlanır ve ardından bu başlangıç polimeri farklı bir süstitüe ftalonitril veya diiminoisindolinin aşırısıyla muamele edilir. Son kademedede A₃B-tipi ftalosiyaninin polimerden koparılaraq hedef ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.23) [78].



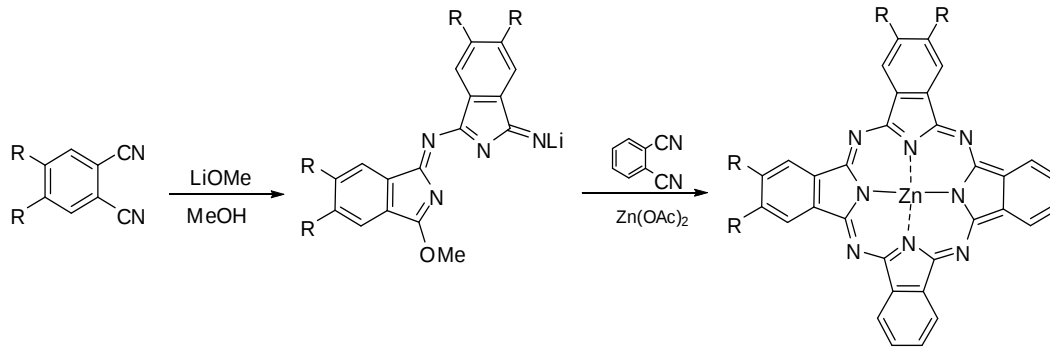
Şekil 2.23 : Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Bu yöntem yaygın olarak uygulanmamaktadır; sadece çok az sayıdaki çalışmada bu yöntem kullanılmıştır.

2.7.2 A₂B₂-tipi ftalosiyanınlar sentezi

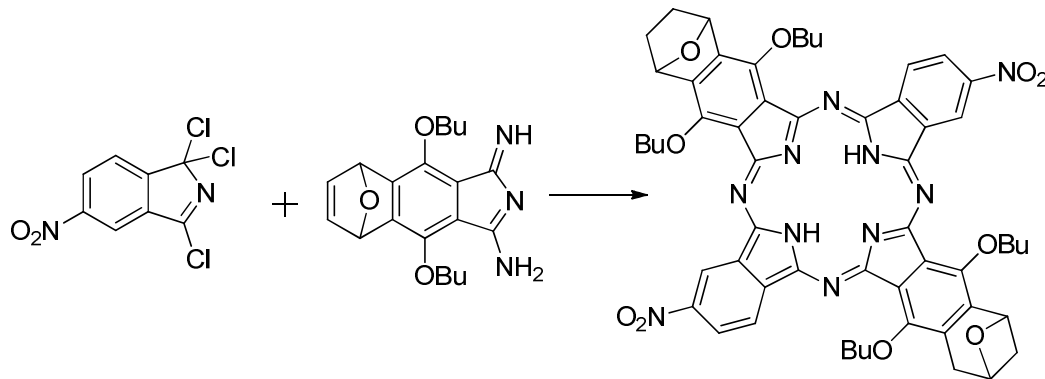
A₂B₂ ftalosiyanın sınıfı bileşikler; benzo süstituentlerin dağılımına göre AABB (cis-A₂B₂) ve ABAB (trans-A₂B₂) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Benzer çözünürlük karakterleri ve kimyasal polaritelere sahip olmaları nedeniyle cis- ve trans- A₂B₂ türlerinin birbirinden ayrılabilmesi oldukça zordur. Bu nedenle sentezlerinde seçimli sentez metodları uygulanmalıdır.

cis-A₂B₂ türü ftalosiyanınlar reaktif arabileşikler (yarı ftalosiyanın) üzerinden sentezlenebilmektedir. Bu sentez yönteminde; iki adet isoindolin iskeletinden oluşan reaktif arabileşik; farklı bir ftalonitril ile ılımlı reaksiyon koşulları altında tepkimeye sokulmaktadır (Şekil 2.24) [79].



Şekil 2.24 : cis-A₂B₂ türü ftalosiyanın sentezi.

trans-A₂B₂ türü ftalosiyanınlar için direk yöntem olarak çapraz kondenzasyon metodu uygulanmaktadır. Bu metod diiminoisoindolin türevinin, 1,3,3-trikloroisoindolin veya başka bir sterik engelli iminoisoindolin ile baz ve indirgenme ajanı varlığındaki reaksiyonunu içerir (Şekil 2.25) [41].



Şekil 2.25 : trans-A₂B₂ türü ftalosiyanın sentezi.

2.8 Ftalosiyeninlerin Başlıca Kullanım Alanları

Ftalosiyonunların ticari etkinliğinin temel üç nedeni bulunmaktadır. Öncelikle maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları; ikincisi yüksek kimyasal kararlılıklarıdır, örneğin bakır ftalosiyenler 580 °C’de herhangi bir değişime uğramadan sublimleşebilir ve konsantre sülfürik asitte bozunmadan çözünebilirler. Gerçekte de bakır ftalosiyoninin saflaştırılması bu yöntemle dayanmaktadır. Üçüncü özellikleri ise ışığa hızlı cevap vermeleridir. Bu önemli özellikler diğer boyar maddelerde bulunmamaktadır; kıyaslama yapmak gerekirse doğal boyalar olan klorofil ve haemin hassas yapılara sahip olduklarından ışığa, ısıya ve ya ılımlı kimyasal reaktiflere maruz bırakıldıklarında bozunurlar [37].

2.8.1 Geleneksel kullanımları

Diğer metal türevlerinin sentezlenmesine rağmen bakır ftalosiyenin önemini günümüzde hala korumaktadır. Bakır ftalosiyenin, oldukça canlı ve kararlı renkler sağlayan bir bileşiktir. Diğer metal türevi ftalosiyenler; Soret bantlarındaki absorpsiyonlarındaki farklılıklar nedeniyle daha sarı-yeşil renkler vermekte ve bakır ftalosiyenine kıyasla daha zayıf kimyasal kararlılık sergilemektedirler. Bakır ftalosiyenler hem pigment hem de boya olarak kullanılmaktadırlar.

Cl-Pigment Mavi 15- kodlu bakır ftalosiyenin de dahil olmak üzere ftalosiyenlerin genelde polimorfik karakterleri nedeniyle çeşitli kristal formlarda bulunmaktadır. Bakır ftalosiyenin α ve β olmak üzere iki ana kristal formda bulunmaktadır. Pigment olarak kullanılan uygun β formunun eldesi için bakır ftalosiyenler yağ asidi aminler gibi katkı maddeleriyle ezilirler. Pigment kullanımına uygun özellikteki metakararlı α formu ise sülfürik asitten çöktürme ve sodyum klorür ile ezme yöntemleriyle elde edilmektedir.

Halojen substitüentler, özellikle klor ve brom, varlığında α -formunun kararlılığı artmaktadır. Bununla birlikte substitüsyon derecesine bağlı olarak absorpsiyonda batokromik kaymalara neden olan substitüentlerin yapıya ilavesiyle mavimsi-yeşil ve yeşil renkte pigmentler sentezlenebilmektedir. Arabaların en popüler renklerinden olan yeşil rengi sağlayan Klor Pigment Yeşil 7 kodlu klorlu bakır ftalosiyenin bileşiği, bu tür ftalosiyenlere örnek olarak verilebilir. Ftalosiyenin boyaları pamuk ve kağıt gibi selülozik materyallerin boyanması için uygun boyalardır [37].

2.8.2 Ink jet baskı

Ftalosiyenin boyaları arasında bakır ftalosiyenin boyaları, yukarıda bahsedilen özellikleri nedeniyle ink jet baskıda temel renk olarak tercih edilmektedirler. Günümüzde ink-jet baskılarda yaygın bir şekilde kullanılan boya Cl-Direkt Mavi 199 kodlu ftalosiyenin bileşiğidir. Bu ftalosiyenin türevi; pek çok koşulda yüksek çözünürlük sergilemektedir, ancak kağıttaki kullanımlarında suya olan cevapları düşük kalmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitteriyonik yapıya sahip Cl-Pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyenin türevinin yapısında bazik amin grupları ve sulfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sulfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir [80].

2.8.3 Elektrofotografi

Işık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemi olan elektrofotografi; özellikle fotokopi ve lazer baskı alanlarında yaygın kullanımı olan bir teknolojidir. Ftalosiyeninler substrat üzerinde görüntü oluşturma ve fotoiletken teknolojilerinde kullanılan ana bileşiklerdir. Modern lazer yazıcılarda latent görüntünün oluşturulmasında kullanılan materyaller arasında en etkili olan madde titaniloksiftalosiyenin tip IV polimorfudur [81]. Bu bileşiğin yarı-iletken kızılötesi lazerlerle uyumluluğu mükemmeldir. Renkli fotokopi cihazlarında ve lazer printerlerin tonerlerinde Cl- Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyenin pigmenti kullanılmaktadır.

2.8.4 Optik filtreler

Monomerik ftalosiyenin kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler; ftalosiyeninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyeninlerin dar aralıklı Q-bandları, dalgaboyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünebilen boyalar kullanılmaktadır [82]. Suda çözünür dendrimerik

ftalosiyeninler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyenin bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır [59].

Ftalosiyenin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyeninlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyenin periferel grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir; örneğin kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra-substitue ftalosiyeninlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyenin bileşiğinin çözeltilsinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerinin okta- α -butoksi substitue ftalosiyeninler ile örtülmesiyle elde edilir [83].

2.8.5 Non-linear optik cihazlar

Optik sınırlandırıcılar; ışığın belli bir aralıkta ve yoğunlukta ayrılmasında kullanılan non-linear optik cihazlardır.

Birçok ftalosiyenin non-linear optik özellikleri incelenmiş ve yüksek non-linear absorpsiyon katsayılı materyallerdeki kullanımları incelenmiştir Tersinir absorpsiyon mekanizmaları ardışık iki-fotonlu mekanizmaların bir çeşididir. Ftalosiyenin kromoforu öncelikle birinci singlet uyarılma düzeyine uyarılır ve ardından birinci uyarılmış triplet düzeye hızlı bir istemli geçiş gerçekleşir. Eğer bu triplet düzey varlığını yeterince uzun bir süre boyunca sürdürebilirse ikinci foton absorpsiyonunun olduğu eşik düzeyi popülasyonuna ulaşır ve böylece birinciden ikinci uyarılmış triplet düzeyine geçiş gerçekleşir. Bu ikinci geçiş; yüksek bir geçiş momentine sahiptir ve bu geçiş baskın geçiş haline gelir. Bu ikinci geçiş ışıktaki güçlü bir nonlineer güçsüzleşmeye neden olur [84].

Optik sınırlandırıcı cihazlarda kullanılabilirlikleri için ftalosiyeninlerin çok kısa optik yol uzunluğuna sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle ftalosiyenin bileşikleri derişik çözeltileri veya geçirgen ince filmleri halinde hazırlanmalıdır. Çözeltideki agregasyonun düşürülebilmesi için aksiyel konumlara substitüent ilave edilmelidir. Bu tür çalışmalarda; ekstenel florofenil ve triflorometilfenil substitüe indium ftalosiyeninler ve ekstenel sübstituent olarak katehol içeren titanyum

ftalosiyaninler çözeltileri halinde kullanılmaktadır. Sıvı ftalosiyaninlerin ince filmlerinde de aggregasyon gözlemlenmektedir. Katı-faz fimlerde ise heksadeka-perfloroalkoksi substitüe ftalosiyanin bileşiğinin çeşitli metal türevleri kullanılmakta ve bu sistemlerde kuvvetli nonlinear absorpsiyonlar elde edilmektedir [85].

2.8.6 Organik alan etkili transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFETler) moleküler elektronikteki potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedirler. Ftalosiyaninler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir [10]. Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanin-tabanlı transistörler; yarıiletken (LuPc_2) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyaninlerden oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken ftalosiyaninlerin kullanımına başlandı. Ftalosiyanin yarıiletken (doğal yada doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir [86]. Ftalosiyaninlerin doğal yük-taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal-sıralı bakır ftalosiyanin kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler [87].

2.8.7 Sensörler, ışık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı

Ftalosiyaninlerin ince film iletkenlikleri; düşük konsantrasyondaki NO_2 , O_2 ve NH_3 gibi gazlara karşı yüksek hassasiyet (100 ppb derecesinde) göstermektedir. Palladyum-esaslı detektörlerin hem hassasiyetleri hem de tersinirlik karakterleri uygun boyutlardadır. Morfoloji, sıcaklık, merkez metali ve periferik substituentlerin ftalosiyanin ince filminin duyarlılığına olan etkileri incelenmiştir. İnce film alanında en ümit verici sonuçlara LuPc_2 , YPc_2 , RuPc_2 ve TiPc_2 gibi çift katlı ftalosiyaninler durumunda ulaşılmıştır [88]. Analitik cihazların etkinliklerinin artırılması için moleküler reseptörler büyük öneme sahiptir. Anyonların kimyasal, biyolojik ve çevresel proseslerde üstlendikleri önemli roller nedeniyle özellikle anyon türlerinin tespiti için uygun reseptörlerin hazırlanmasına yönelik ilgi artmaktadır. Siyanür ve florür iyonları için subftalosiyanin-esaslı seçici kolorimetrik ve floresans kemodesimetreler geliştirilmektedir. Bu anyonlar sulu çözeltilerinde seçici olarak ppm seviyelerinde tayin edilebilmektedirler [89].

Ftalosiyeninlerin organik ışın yayıcı cihazlardaki (LED) kullanımı da oldukça önemlidir. Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyenin temelli iletken polimerlerinin LED ve fotoelektrik dönüştürücülerdeki kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ayrıca; iki farklı okuma/yazma dalga boylu ftalosiyenin-esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Ftalosiyenin ve subftalosiyenin boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır [90].

2.8.8 Düşük band aralığına sahip moleküler güneş pilleri

Ftalosiyeninler; etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarıiletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve nispeten yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyeninler, güneş enerjisi dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyeninler ve yarıiletken polimer ve/veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaiik cihazlara anten olarak eklenmektedirler [91]. Bu bağlamda; ftalosiyenin-C₆₀ diyod ve ftalosiyenin-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/ fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan ele edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir [92]. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyeninler DSSC’lerde boya olarak kullanılmaktadırlar [93].

2.8.9 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT) onkolojik, dermatolojik, kardiyovaskular ve oftalmik hastalıkların tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotosensitizör vücuda alınır ve hedef dokunun ışına mahruz bırakılmasının ardından fotonla doku seçimli bir şekilde yok edilir. Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir. Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler;

fotosensitizör konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasında farklı olması ve hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır [94].

Fotosensitizörün fotodinamik etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotosensitizör ışımayla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Fotosensitizörün etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süreyle koruması gerekmektedir [95].

İlk nesil fotosensitizörler hematoporfirin türevi (HpD) bileşiklerdir. Oligomerik bileşenlerinin tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin kısmi saflaştırılmış versiyonu olan ‘fotofrin’ kullanılmaktadır. HpD’nin iki temel dezavantajı bulunmaktadır; (i) HpD daha yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyonlara sahiptir. (ii) Melanin ve hemaglobin gibi kromoforlar; ışığı absorblamaları ve saçmaları nedeniyle ışığın dokuya nüfususunu azaltmaktadırlar [96].

Birinci nesil fotosensitizerlerin bu dezavantajları nedeni ile PDT’nin etkinliğinin artırılması için ikinci nesil fotosensitizörler geliştirilmiştir. Bu tür bileşikler; daha uzun dalga boylu ışığı absorplamakta ve kırmızı dalga boyu bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları vermektedirler. Dokulardan çok daha iyi nüfus edebildiği için kırmızı ışık tercih edilmektedir [97].

Ftalosiyanın ve naftalosiyoninler uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler 400-600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda-çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyanınlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyanınler; foto uyarılmış triplet-halin yaşam süresinin oksijen gibi hücrel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun olması ve maksimum absorpsiyon bandlarının uzun-dalgaboyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer fotosensitizördürler [98].

2.9 Bor Elementi

Periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementi olan bor; kütle numaraları 10 ve 11 olan iki adet kararlı izotoptan oluşur. Elmasa yakın sertliğe sahip olan borun ergime noktası 2300 °C’dir [99]. Trivalent bor atomu, küçük kovalent yarıçaplıdır ve sp^2 hibritleşmesine eğilimlidir. Diğer elementlere

bağlandığında elektron noksanlığıyla tanınır. Yüksek kimyasal reaktivitesi nedeniyle bor diğer elementlerle çok sayıda ve çeşitte bileşiği kolayca oluşturur. Bor; öte yandan karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan elementtir. Ayrıca bor oksijene karşı gösterdiği yüksek reaktivite nedeniyle oksijen ile kuvvetli kovalent bağlar oluşturur. Bu nedenle bor doğada oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır. Oksijen ile borun oluşturduğu düzlem üçgen BO_3 veya tetrahedral BO_4 gruplarının oksijeni ortak kullandıkları bağlanmalar ile farklı zincir, kafes, halka veya ağ yapıları oluşmaktadır [100].

Doğada 200'den fazla bor minerali bulunmakta ve üç florür çeşidi dışındaki mineralleri borun yalnızca oksijen veya hidrokside trigonal yada tetragonal bağlandığı oksijenli bileşiklerdir. Bor mineralleri, temelde boratlar ve silikatlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Kristal yapılarına, içerdikleri su miktarlarına ve bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranına bağlı olarak bor mineralleri değişik isimler alırlar. Bor minerallerinden yalnızca tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri ekonomik değere sahiptir [101].

Bor doğada az miktarda bulunur. Kaya çeşidine göre oranı değişmekle birlikte bor yer kabuğunda ortalama 10 ppm civarındadır. Ekonomik değere sahip bor yatakları başkalaşım ve dış döngü yataklarıdır. En önemli bor yatakları karasal volkanik faaliyetlerin egemen olduğu bölgelerdeki göllerde gelişen çökelti yataklarıdır. Ülkemizde bulunan borat yatakları da bu yapıdaki yataklardır. Diğer bir tür bor yatağı olan borosilikat türü veya yaşlı karasal borat yatakları olan başkalaşım yatakları en çok Çin'de bulunmaktadır [102].

Sudaki çözünürlüğü yüksek olduğundan, sıvılardaki bor içeriği de önemli miktarlardadır. Oranları suyun pH'ındaki değişimlere bağlı olmak üzere, temelde bor suda 3 koordinasyonlu $B(OH)_3$ ve 4 koordinasyonlu $B(OH)_4^{-1}$ türleri halinde bulunur. Okyanuslardaki bor miktarı klorür ve halojen miktarına yakın değerlerdedir [103].

2.10 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor bileşikleri tarih boyunca çok çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Eski dünyada bor; altın işletmeciliğinde, sert cam üretiminde, porselen üretiminde, süs eşyası yapımında, kaynak işlerinde ve Mısır'da mumyalama işleminde kullanılırdı [104].

Bor kimyasının ilk keşiflerinden olan borik asit ilk kez 1702 yılında Wilhelm Homberg tarafından demir sülfatın boraks mineralleriyle olan reaksiyonundan elde edilmiştir. Elementer bor; Fransa’da Gay-Lussac ve Thenard, İngiltere’de Sir Humprey Davy tarafından ilk kez 1808 yılında izole edilmiştir. Borhidrür sınıfı bileşiklerin ilk üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili ilk çalışma Stock ve Nessenzen tarafından 1912 yılında gerçekleştirilmiştir [105]. 1940 yıllarındaki yüksek enerjili yakıt olarak kullanılma düşüncesiyle, bor kimyasına olan ilgi son derece artmıştır. 1950-1970 yılları arasında yeni bor bileşikleri olarak metal-bor kümelerinin, boran ligandlı metal komplekslerinin ve karboranların keşifleri gerçekleştirilmiştir [106].

Kendine has kimyasal özellikleri nedeniyle, bor bugün çoğu alternatifsiz 250’yi aşkın sayıda kullanım alanında hammadde, rafine ve nihai ürün olarak kullanılmaktadır. Dünyadaki bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra ya parça ya da öğütülmüş konsantreleri halinde kullanılırlar. Ham bor ürünleri denilen bu ürünlerin büyük bir miktarı, rafine bor üretiminde kullanılmaktadır. Ham bor ürünleri bunun dışında da cam, metalürji, tekstil ve nükleer alanlarda kullanılır.

En çok kullanılan bor ürünleri rafine bor ürünleridir. Bor karbür, elementel bor, bor nitrür ve bor alaşımları; ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle üretilen uç ürünlerin en çok tüketilen çeşitleri olarak sayılabilirler [107].

Türkiye’nin en çok bor tükettiği alanlardan biri seramik sanayidir. Seramikte boraks kullanıldığında; sırların akışkanlığı ve olgunlaşma ısısı düşmekte, parlaklığı arttırmak ve seramik koyu ve parlak bir renk kazandırmaktadır [108].

Teorik olarak %78,3 bor içeren borkarbür; elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığına ve sertliğe sahip olan borkarbür; bu özelliklerinin yanı sıra üstün mekanik özelliklere de sahiptir. Kimyasal maddelere direnç göstermesi ve yüksek nötron absorplama yeteneğine sahip olması nedeniyle borkarbür önemli bir mühendislik seramiğidir [109].

Cam üretiminde kullanılan bor; hammaddenin ergime noktasını, camın termal genleşme katsayısını ve ergimiş ortamın viskozitesini düşürür. Cam elyafına bor katılması, cam liflerinin dayanıklılığını ve neme karşı direncini yükseltir

Mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkileri nedeniyle sabun ve deterjana %10 oranında boraks dekahidrat; beyazlatıcı etkinliğini arttırmak için de deterjanlara %15-20 oranında sodyum perborat ilave edilmektedir [110].

Makine/metalürji sanayinde bor, demir esaslı maddelerden yapılan makine parçalarında alaşım elemanı olarak veya aşınmaya, yüzey basıncına, korozyona karşı dirençlerinin arttırılması için bu parçaların yüzeylerin sertleştirilmesinde kullanılır. Demir-çelik endüstrisinde florürün yerine kolemanitin kullanılmasıyla birlikte çevre kirliliğine neden olan flor gazının çıkışı önlenmiştir. Ayrıca silikatların erime noktasını en çok düşüren katkı maddesi olduğundan, kolemanit kullanımı üretim maliyetini ve süresini azaltmaktadır [111].

Termokimyasal bir işlem olan borlamanın diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine kıyasla çeşitli üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemle elde edilen sert yüzey tabakasının sürtünme katsayısı çok düşüktür. Ayrıca borlu yüzey; asit- baz korozyonuna ve sıcaklık korozyonuna karşı yüksek direnç göstermektedir. Üstün kimyasal, elektrik ve termal özelliklere sahip olan bor nitrür zımparalama ve cilalama işlemlerinde, granit ve mermer sanayinde, metallerin işlenmesinde kullanılır [112].

Bor nitrürün kristal yapısı karbonun kristal yapısına benzer; grafitte benzeyen yapıya sahip bornitrür yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak kullanılır, kübik bornitrür ise elmasa yakın sertlikte bor malzemesi olduğundan sert demir veya nikel içeren metallerin işlenmesinde kullanılır [113].

Tarım sektöründe boratlar, ağaç uygulamalarında mantar ve böceklerle karşı koruma ajanı olarak etkilidirler. Daha yüksek dozlarda kullanımları, yangın geciktirici özellik kazandırmaktadır. Tohumların gelişimlerini gerçekleştirebilmeleri için borat miktarlarının belirli bir düzeyde olması gerekmektedir [114].

Borik asit ve boratlar; selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklı olmalarını sağladığından yanmayan kumaş yapımında oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Yanmaya dayanıklı plastik ve kablo üretiminde çinko boratlar kullanılmaktadır [115].

Pentaboron ve etilboron olarak isimlendirilen bor katkılı yakıtların 1960'lı yıllarda ABD'deki "Zip Yakıtları Projesi" çerçevesinde kullanılmasıyla jetlerin hızı ile uçuş mesafeleri arttırılmıştır. Günümüzde uçakların ve füzelerin önemli bir bölümünde bor katkılı yakıtlar kullanılmaktadır [116].

Hidrojen; alevlenme hızının yüksek olması, hafif olması ve elektrikten daha iyi depolanabilmesi nedeniyle en birinci alternatif yakıttır. Hidrojenin depolanmasında kullanılan yöntemlerden biri, metal hidrürlerin kullanımını içermektedir. Bu sistem hidrojen gazının metal alaşımla bileşik oluşturarak depolanmasının ardından ısıtılarak hidrojenin serbest kalmasına dayanmaktadır [117].

NaBH_4 bileşiğinin hidrojen üreten bir yakıt olarak kullanıldığı sistemler bulunmaktadır. NaBH_4 'ün alkali çözeltisi katalizör ile etkinleştirildiğinde suda çözünebilen sodyum metaborat (NaBO_4) ve 4 mol H_2 gazı oluşur. Oluşturulan bu hidrojen gazı, yakıt pilinde H_2O 'ya yükseltgenerek elektrik üretimi gerçekleştirilir. [117].

Tıp alanında bor ürünlerinin kullanımları oldukça geniş bir aralığa sahiptir. Bor ürünleri, özellikle osteoporoz tedavilerinde, psikiyatride, kemik gelişimi problemlerinde ve arttritide kullanılmaktadır. Çeşitli kanser türlerinin tedavisinde kullanılan en önemli yöntemlerden biri olan bor yakalama terapisinde (BNCT) seçici karakterdeki B-10 izotoplarının üzerinden hedef kanser hücrelerine ölümcül dozlarda radyasyon iletir. Fizyon reaksiyonu ile açığa çıkan yüksek enerji, kanserli dokunun yok edilmesini sağlar [118].

2.11 Türkiye Açısından Bor Sektörünün Önemi

Bor; çoğu alternatifsiz olmak üzere 250'den fazla sayıda kullanım alanına sahip stratejik bir madendir. Tüketim hızının her geçen gün artmasının yanısıra yeni kullanım alanlarının ortaya çıkışı ve yakın gelecekte borun enerji alanında depolama kaynağı olarak kullanılma olasılığı diğer hammaddelerin arasında bora ayrıcalıklı bir konum sağlamaktadır.

Dünya bor rezervlerine ilişkin farklı kaynaklar farklı rezerv miktarları açıklamaktadır. Dünyanın en önemli bor yatakları sırasıyla Türkiye, ABD, Rusya ve Çin'de bulunmaktadır [119]. Dünya toplam bor rezervlerinin %70'i Türkiye'de, %9'u ise ABD'de bulunmaktadır. Dünya bor tüketiminin değişmeyeceği varsayımıyla yola çıkıldığında Türkiye'deki mevcut bor rezervinin, bütün dünya için tek başına 389 yıl süre ile yeterli olacağı, 2. ve 3. büyük rezervler olan ABD ve Rusya rezervlerinin ise ancak 70 yıl civarında bir süre ile yeterli olacağı düşünülmektedir [120].

Türkiye’de günümüze dek saptanmış olan borat yatakları; Marmara Denizi’nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km’lik ve kuzey-güney doğrultusunda 150 km’lik bir alanda Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Bu yataklarda yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise tinkal, kolemanit ve üleksittir [121]. Bu üç ana bor cevheri; büyük rezervler halinde bulunmaktadır. Ülkemizdeki yataklarının işletilmesi kolay, açık ocak madenciliğine uygun ve üretim maliyetleri düşüktür. Tenörlerimiz rakiplerinkinden 2-6 kat daha zengindir. Ayrıca cevherin bulunduğu konum; üretim ve ulaşım açısından elverişlidir ve bor madeni ülkemizde dar alanda büyük yataklar halinde bulunmaktadır [122].

ABD’deki borat yatakları; minerolojik açıdan karmaşık olduğundan yatakların üretim maliyetleri yüksektir. Doğal koşulların elverişsiz ve yataklanmaların düzensiz olması ABD’nin bor yatakları konusundaki dezavantajlarından diğerleridir. Çin ve Rusya’daki yatakların tenörleri düşüktür ve bor ürünleri üretim maliyeti oldukça yüksektir [102]. Türkiye’deki bor yataklarının rakiplerine göre daha üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen Türkiye ham bor ve bor ürünleri tüketiminde son derece düşük bir seviyededir [121].

Dünya bor pazarında; Eti Holding, ABD’deki US Borax firması ile birlikte stratejik bir konumdadır. Dünya bor üretiminde Eti Holding ve US Borax firması yakın paylar alırken pazarlama alanında dünyada tekel konumunda olan US Borax Rio Tinto grubudur. Parasal değerden US Borax’ın aldığı pay %65 iken, Türkiye’nin payı sadece %21’dir. Bu durumun nedenlerinden biri, dünya bor ticaretinde ülkemizin ağırlıklı olarak ham bor ürünlerini satmasıdır. Ayrıca US Borax, 1800’lerden bu yana üretim teknolojisini yenilemekte, yeni ürünlerle birlikte bor kullanım alanlarının genişletilmesine yönelik yoğun ve kapsamlı çalışmalar yapmakta, uç ürün üretim ve kullanımı için gerekli teknolojileri geliştirmektedir [123].

Bor piyasasındaki payımızın arttırılması için ham ürün yerine rafine ve uç ürünlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar attırılmalıdır. Rafine bor ürünlerinin üretiminin ve ihracatının arttırılması hedefi çerçevesinde yurtiçindeki rafine bor ürünlerinin kullanımının arttırılmasına yönelik yeni yaklaşımlar geliştirilmeli, Uzakdoğu, Asya Ortadoğu ve Afrika ülkelerinde bor ürünleri için yeni dağıtım kanalları ve alanlar oluşturulmalıdır. Bor konusundaki temel ve teknolojik araştırmalar desteklenmeli, sanayi-üniversite işbirliği geliştirilmelidir. Cevher alanlarında; arama-araştırma,

maden işletme, cevher hazırlama ve zenginleştirme faaliyetleri koordineli ve tek elden yürütülmelidir [107].

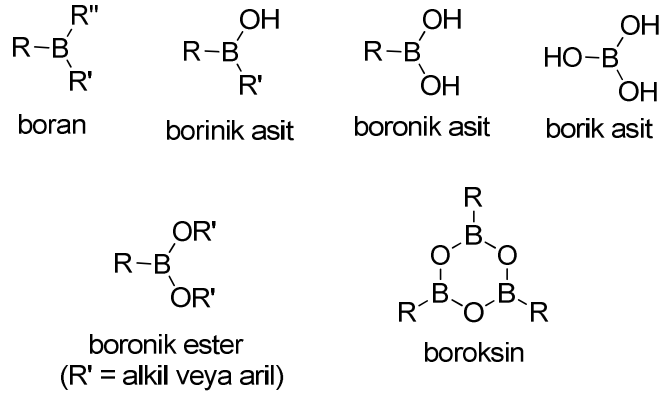
2.12 Borlu Bileşikler

Bor, periyodik cetvelde karbonun solunda bulunmaktadır. Karbona göre bor atomu bileşiklerine bir elektron daha eksik katkıda bulunmaktadır. Bu durum bor bileşiklerine oldukça ilginç özellikler kazandırmaktadır. Lewis asidi olan trikoordine bor türevleri, elektronca zengin çok sayıdaki bileşiklerle tepkimeye girerek şiddetli renk ve yüksek lüminesans sergileyen konjuge π -sistemlerini oluşturmaktadırlar. Ayrıca geniş kesitli ^{10}B istoponunun varlığı, bor içeren bileşiklerin neutronlara maruz bırakıldıklarında nükleer reaksiyonlar vermelerini sağlamaktadır [124].

Frankland, etilboronik asidin eldesini içeren organoboran kimyasındaki ilk sentetik yayını ile 1860 yılında boronik asit kimyasının temelini atmıştır [125]. 1880 yılında Michaelis ve Becker bortriklorür ve difenil civanın reaksiyonu ile diklorofenilboranın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu bileşiğin sudan kristallendirilmesi esnasında fenilboronik asit beyaz iğne kristalleri halinde elde edilmiştir [126]. Bu reaksiyon yöntemi, boronik asitlerin Grignard reaktifleri ve trialkil boratlardan eldesi için klasik bir yöntem olarak 1909 yılında geliştirilmiştir [127].

Boronik asitler sahip oldukları bir adet alkil sübstitüenti (C-B bağı) ve iki adet hidroksil grubu ile bor valensinin tamamlandığı trivalent bor atomu içeren organik bileşiklerdir. Sadece altı adet valens elektronu bulunduğundan, iki elektron eksikliği olan sp^2 hibritleşmiş bor atomu; boş p orbitaline sahiptir. Bu düşük enerjili orbital trigonal düzlemsel geometride düzenlenmiş olan üç adet sübstitüente ortogonal yönelimdedir. Karboksilik asit analoglarından farklı olarak boronik asitler doğada bulunan bileşikler değildir. Bu abiyotik bileşikler; boraksın karbon dioksit ile asidifikasyon yöntemiyle elde edilen borik asitler gibi birincil kaynaklardan sentetik olarak elde edilirler. Boronik asit türevlerinin temel öncü bileşikleri olan borat esterler; borik asidin alkoller ile olan dehidratasyon reaksiyonuyla sentezlenirler. Boronik asitler, boranların ikincil oksidasyon ürünleridir. Boronik asitlerin atmosferik oksidasyona karşı gösterdikleri kararlılık, boranların birinci oksidasyonundan elde edilen boronik asitlere kıyasla daha yüksektir. Boranların

üçüncü oksidasyon ürünü olan borik asitler ise oldukça kararlı ve insan sağlığına faydalı bileşiklerdir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Organobor bileşikleri.

Sahip oldukları yüksek kimyasal kararlılık, kullanım kolaylıkları, ılımlı organik Lewis asidi özellikleri ve azaltılmış reaktivite profilleri nedeniyle boronik asitler; sentetik arabileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Ayrıca düşük toksisiteleri ve ortaya çıkan borik asit bileşiklerinin doğaya zararlı olmamaları nedeniyle boronik asitler doğa dostu “yeşil” bileşikler olarak kabul edilmektedirler.

Boronik asitlerin oligomerik anhidrid karışımları, özellikle 6 üyeli halkalı boroksinler, halinde bulunan katı bileşiklerdir. Bu özellikleri neden ile sentetik arabileşikler olarak daha çok boronik ester türevleri tercih edilmektedir [128].

Son 20 yıl içinde boronik asitlerin kimyadaki statüleri artmış, en önemli sentetik arabileşik sınıfı bileşikler haline gelmişlerdir. Boronik asitlerin bu yeni statülerini kanıtlayan en önemli gelişmelerden biri de boronik asit içeren ticari ilaçların ilki olan Velcade’nin kanser tedavisinde kullanımına başlanmasıdır [129].

2.13 Boronik Asit Türevlerinin Yapısı ve Özellikleri

Boronik asitlerin reaktiviteleri ve kimyasal özellikleri tek değişken sübstitüenti olan bor atomuna direkt bağlı karbon grubunun (R) çeşidine bağlıdır. Boronik asitler bu yan grubun türüne göre alkil-, alkenil-, alkinil- ve aril-boronik asitler olmak üzere çeşitli alt bölümlere ayrılmaktadırlar.

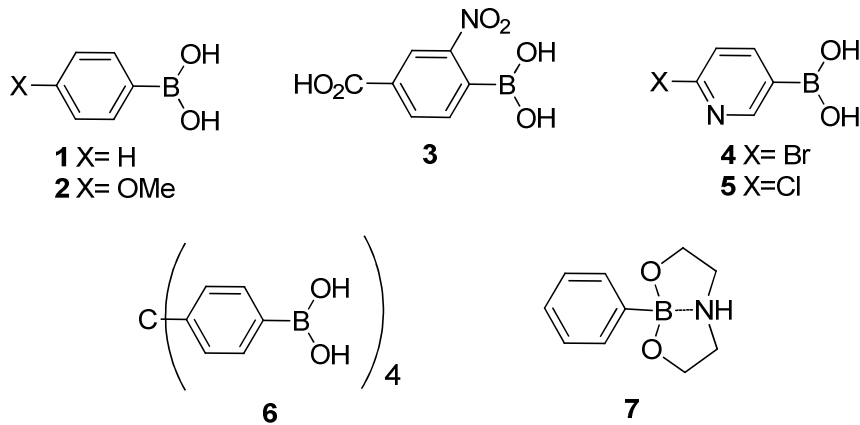
2.14 Boronik Asitler

2.14.1 Yapı ve bağlanma

Fenilboronik asidin X-ışını kristal yapısı; 1977 yılında Rettig ve Trotter tarafından yayınlanmıştır. Kristaller ortorombik yapıdadır ve her asimetric alt birim; O-H.... O hidrojen bağları ile birbirine bağlı olan iki farklı molekülden oluşmaktadır. Dimerik gruplardan herbirinin 4 adet diğer benzer gruplarla hidrojen bağları ile bağlandığı sonsuz tabaka sıraları oluşmaktadır [130].

Trigonal geometriye sahip olan boronik asit grubu **1**, **2**, **4** ve **5** yapılarında benzen halkaları ile aynı düzlemde bulunurken **3** yapısında benzen halkasına neredeyse dik konumdadır (Şekil 2.27). Bu durumun temel 2 nedeni bulunmaktadır; (i) orto-nitro grubu ile olan sterik gerginliği azaltmak. (ii) nitro grubunun oksijenlerinden biri ile trigonal bor atomu arasındaki olası etkileşimlerin varlığı [128].

Fenilboronik asidin yapısal davranışı ve hidrojen bağlı dimerler oluşturma eğiliminden ilham alan Wuest ve çalışma arkadaşları terahedral şekilli tetraboronik asitin **6** kristalizasyonundan yeni elmas-benzeri gözenekli katıların sentezini gerçekleştirmişlerdir [131].



Şekil 2.27 : X-ışını kristalografisi ile analiz edilen boronik asit türevleri.

Boronik asit ve esterleri bor oktetinin tamamlanması için bazik moleküllerle koordinasyon vererek kararlı tetrakoordine yapıları oluşturabilirler. Örneğin fenilboronik asidin dietanolamin bileşiğinin Rettig ve Tolker tarafından açıklanan X-ışını kristalografik yapısında, transannular B-N köprü uzunluğu 1,67 Å olarak bildirilmiştir [132].

2.14.2 Fiziksel özellikleri

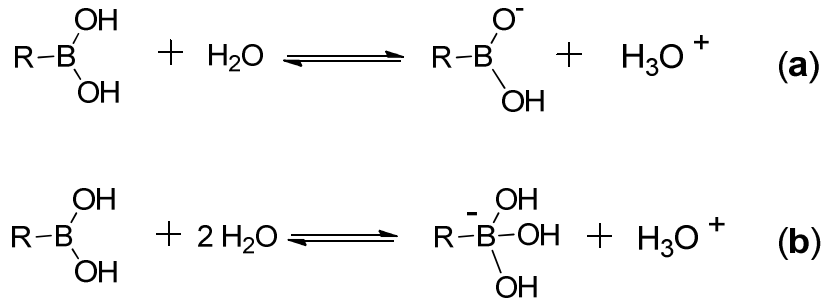
Boronik asitlerin pek çoğu açık havada herhangi bir özel önlem alınmadan kullanılabilen beyaz kristal katılardır. Boronik asitler oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlı ve uzun raf ömürlü bileşiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda boronik ve borik asitlerine ayrışmazlar. Atmosferik oksidasyonlarının ve otooksidasyonlarını minimize edilebilmesi için inert atmosferde saklanmaları gerekmektedir. Su tutucu ajan varlığında, evaporasyon işlemi uygulandığında veya yüksek vakumdaki su çıkışı reaksiyonlarıyla boronik asitlerin trimerik boroksinleri veya halkalı/linear oligomerik anhidridleri oluşmaktadır. Organik kimyanın en önemli reaksiyonlarından olan Suziki-çapraz kenetlenme reaksiyonlarında boronik asitlerin hidratlı halleri (serbest boronik asit veya boranhidrid) kullanılabildiğinden, kullanılabilirlikleri açısından bu durum herhangi bir sorun doğurmaz. Ancak anhidrid oluşumu, analiz ve karakterizasyon aşamalarında bazı zorluklara neden olmaktadır. Havaya maruz bırakıldıklarında kuru boronik asitler, çok hızlı bir şekilde bozunmakta ve oluşan boronik anhidridler oto-oksidasyon prosesini başlatabilmektedirler [133]. Bu nedenle boronik asitlerin hafif nemli bir halde saklanmaları daha uygundur. Boronik asitlerin hızla dehidratasyona uğramaları nedeniyle erime noktaları güvenilir değildir. Anhidrid oluşumundan kaynaklanan bu uygunsuzluk ve yukarıda bahsedilen diğer problemler nedeniyle; boronik asitlere bir alternatif olarak daha çok boronik esterler tercih edilmektedir.

Boronik asitlerin Lewis asiditesi ve hidroksil gruplarının hidrojen bağ donör karakterleri nedeniyle bu bileşiklerin bir çoğu polar karakter sergilemektedir. Boronik asidin polaritesi; bor süstitüenti olarak hidrofilik kuyruk yapılarının ilave edilmesiyle azaltılabilir. Pek çok küçük moleküllü boronik asit bileşiği amfifilik karakter sergilemektedir.

Boronik asitlerin çoğunun; nötral su ve polar organik çözücülerde kısmi bir çözünürlüğe sahip olması, izolasyon ve saflaştırma basamaklarından çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Diğer organik bileşiklere kıyasla pekçok boronik asit bileşiği, önemli bir toksisiteye sahip değildir. Ancak yağda çözünebilen büyük moleküllü boronik asitler ise toksiktir [134].

2.14.3 Asidik karakterleri

Boronik asitler valens eksiklikleri nedeniyle boş p-orbitaline sahiptirler. Bu durum, boronik asitlere ılımlı organik Lewis asidi karakteri kazandırarak bazik moleküllerle koordinasyonlarını mümkün kılmaktadır. Oluşan tetrahedral yapı karbon-benzeri konfigürasyondadır. İki adet hidroksil grubunun varlığına rağmen boronik asitler; Bronsted asidi değil Lewis asidi olarak görev yaparlar (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 : Boronik asidin sudaki iyonizasyon dengesi.

Anyonik ligand ile koordinasyon durumunda oluşan negatif yük, bor atomu üzerinde yoğunlaşmakla birlikte gerçekte bu negatif yük bileşikte bulunan üç adet heteroatom üzerine dağılmış durumdadır. Leonard ve Edwards'ın 1959'daki boronik asitlerin poliol komplekslerini içeren makalelerinde; trivalent nötral formun, anyonlu tetrahedral türevleri ile dengede olduğunu ancak yapısal olarak ilgili Bronsted bazı ile dengede olmadığını bildirmişlerdir [135].

Pekçok boronik asidin sudaki asiditesi, boronik asidin suyu iyonize etmesi ve dolaylı proton transferi ile hidronyum iyonlarını oluşturmalarıyla açıklanmaktadır. En yüksek asitliğe sahip boronik asitler hidroksiboronat anyonunu en iyi stabilize eden elektrofilik bor atomuna sahip olanlardır. Sudaki pKa değeri 8,8 olan fenilboronik asit, fenol ile yakın bir asiditeye sahiptir. Boronik asitlere kıyasla fenilboronik asitlerin asitliği biraz daha yüksektir [136]. Tetrahedral boronat anyonunun oluşumunda sterik engellemeye neden olan boronil grubuna yakın konumlardaki hacimli sübstitüentler; asit kuvvetini düşürmektedirler. Örneğin orto-tolilboronik asit, para-izomerine göre daha düşük bir asiditeye sahiptir. Aril grubuna elektron çekici sübstitüentlerin bağlanması asit kuvvetini önemli ölçüde arttırmaktadır [137].

2.14.4 Kimyasal kararlılıkları

Boronik asit ve esterlerinin kimyasal kararlılığı bir çok faktörden etkilenmektedir. Boronik asitlerin karbon içeren gruplarının başka sübstituentlerle sübstitüsyonu yavaş bir procestir ve trialkilboron boronik asit veya borik asit gibi orantısız ürünlerin oluşumuna neden olan B-C / B-O baz metatezi termodinamik olarak tercih edilmez [138]. Benzer şekilde boronik asitlerin hidroksil sübstituentlerinin başka ligandlarla yer değıştirmesi de termodinamik açıdan tercih edilmemektedir. Alkol veya diollerle boronik ester oluşturmak amaçlandığında sübstitüsyonlarında, reaksiyonu ürünler yönüne kaydırmak için dehidratasyon teknikleri kullanılmalıdır.

C-B bağının kopması termodinamik açıdan istemli olsa da boronik asitlerdeki B-C bağının oksijen veya su ile oksidatif bölünmesi kinetik olarak yavaş bir procestir ve pekçok boronik asit havada ve su içerisinde geniş bir pH aralığında kararlıdır. Genelde bu durum tüm boronik asit türevleri için geçerlidir. Bor atomuna su veya hidroksid iyonlarının koordinasyonu, bor atomunu oksijen atağına karşı korumaktadır [133,139]. Ancak peroksitler; tüm boronik asit ve esterlerini okside edebilmektedir. Boronik asitlerin çoğı nötral sulu çözeltilerde yüksek sıcaklığın da dahil olduğı pek çok koşulda, C-B bağının protolizine karşı direnç göstermektedir. Ancak diğler yandan arilboronik asitler ; kuvvetli asidik veya bazik sulu çözeltilerinde kolaylıkla deboronasyona uğramaktadırlar [140].

2.15 Boroksinler

Boronik asit anhidridler olarak da isimlendirilen boroksinler, organoboronik asitlerin dehidratasyon ürünleridir. Boroksinler benzen ile izoelektroniktirler ve bor üzerindeki boş p orbitali nedeniyle triorganoboroksinlerin kısmı bir aromatik karakter sergilediğı kabul edilmektedir. Boroksin halkasına sübstitüsyon; trialkil, trialkoksi ve triaryl olmak üzere genelde üç bölümde incelenir [141]. Trifenilboroksin bileşığının X-ışını kristalografik analizi; yapının düzlemsel olduğunu kanıtlamıştır [142]. Boroksinler suyun azeotropik olarak uzaklaştırıldığı termal yollarla veya kurutma ajanı olarak sülfürik asit veya fosfor pentoksidin kullanıldığı yöntemlerle boronik asidin dehidrasyonu ile elde edilirler [133]. Boronik asidi etkileyen sentetik dönüşümlerin hepsinde bu bileşikler kullanılabilirler. Boroksinlerin hidrolitik kararlılığının artırılması, uygulama alanlarının genişletilmesi açısından oldukça önemlidir. Lewis asidik bor konumlarındaki sterik

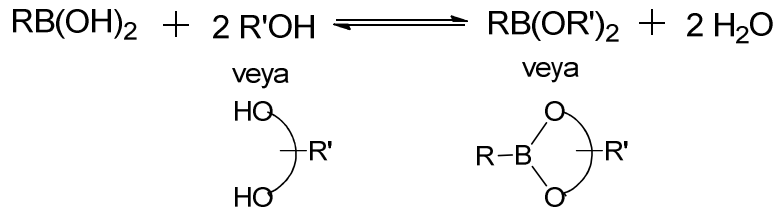
engelin arttırılması, hidrolitik kararlılığı arttırmaktadır. Hawkins, Lennarz ve Snyder; mesitilenboronik anhidridin oda sıcaklığındaki suyun içinde aylarca bozunmadığını bildiren makaleleri bu yöntemin işlevselliğini kanıtlamıştır [143].

2.16 Boronik Esterler

Analogları olan karboksilik asitlerde olduğu gibi, boronik asitlerin hidroksil gruplarının alkoksi veya ariloksi gruplarla değiştirilmesiyle boronik asit esterleri elde edilir. Hidroksi grupları; hidrojen bağı donörü olma karakterlerini kaybettiklerinden boronik esterlerin polariteleri boronik asitlere kıyasla daha düşüktür. Boronik esterler; bor-karbon bağlarının reaktivitelerini düşürdükleri için koruma ajanı olarak görev yapabilirler. Düşük moleküler ağırlıklı boronik asit esterlerin çoğu oda sıcaklığında sıvıdır ve distilasyon yöntemi ile kolaylıkla saflaştırılabilir.

2.16.1 Boronik esterlerin sentez yöntemleri

Boronik esterlerin sentezi için pek çok yöntem mevcuttur. En çok kullanılan yöntem, boronik asit veya boroksinlerin, alkol veya diollerin uygun bir çözücü içindeki sitokiyometrik reaksiyonlarını içermektedir (Şekil 2.29) [144].



Şekil 2.29 : Boronik esterlerin sentezi.

Proses bir denge reaksiyonudur ve reaksiyonun ürünler yönüne kaydırılması için oluşan boronat bileşiğinin reaksiyon çözücüsünde çözünürlüğünün olmaması gerekmektedir. Boronat ürününün çözündüğü durumlarda, ester oluşumunun arttırılması için reaksiyon sonucu açığa çıkan suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. Suyun uzaklaştırılması için Dean-Stark aparatının kullanıldığı azeotropik distilasyon yöntemi uygulanmalı veya reaksiyon ortamında su çekici ajanlar (MgSO_4 , moleküler elek gibi) bulundurulmalıdır [128]. Boronat sentezinde kullanılabilen çözücüler; benzen, toluen ve dioksandır [145]. Diollerin boroksin ile metanol gibi bir çözücüdeki reaksiyonlarında bazen boronat esterler

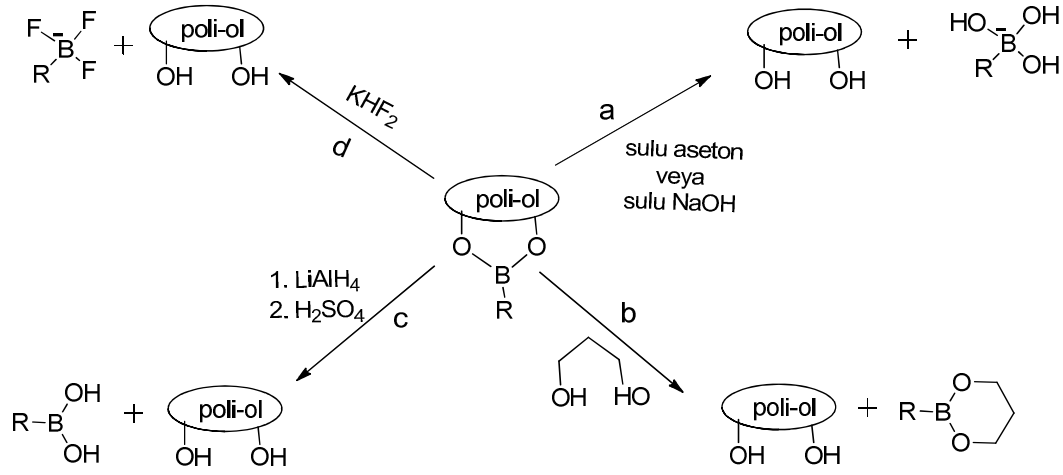
kristalleri halinde çökebilir; ancak, pek çok boronat esteri bu koşullar altında transesterifikasyona uğrayabildiğinden bu yöntem kabul görmemektedir [144].

Boronik esterler, diisopropik boronatlar gibi küçük dialkil esterlerin transesterifikasyonu yöntemiyle de elde edilebilirler. Bu reaksiyonda, uçucu alkol yan ürününün distilasyon yöntemi ile reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıyla verimin artması sağlanır. Havaya hassas alkilboronik asitlerin halkalı esterleri; diollerin lityum trialkilborohidür ile reaksiyonuyla elde edilir [146].

2.16.2 Halkalı boronik esterlerin parçalanması

Boronat esterlerin parçalanmaya olan eğilimlerinin farklı olması nedeniyle esterlerin parçalanması için çok farklı yöntemler mevcuttur. Eğer diol bileşeni organik çözücülerde çözünüyorsa; bor esterin çözeltisinin sulu hidroksid ile muamesiyle esterin parçalanması gerçekleştirilebilir. Oluşan serbest diol organik faza çekilerek reaksiyon ortamından uzaklaştırılır (Şekil 2.30) [147].

Alternatif olarak sulu aseton ile muamele veya silikaya maruz bırakma yöntemleri de etkili sonuçlar verebilmektedir [148]. Borat spesifik reçine Amberlite-IRA-743 gibi, çeşitli ion yerdeğiştirici reçinelerin kullanımı da etkili sonuçlar verebilmektedir. Bazen; etandiol, propan-1,3-diol, neopentil glikol ve pinalkol gibi diollerle transesterifikasyon yöntemi de kullanılmaktadır. Bu yöntemde oluşan boronatin distilasyon ile uzaklaştırılması reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır ve korunmayan diolün kabul edilebilir verimlerle ayrılması gerçekleştirilebilir (Şekil 2.30b). Kararlılığı çok yüksek olan boronat esterler, LiAlH_4 ile indirgenerek daha hareketli tetrahedral borhidrürlerine dönüştürülür. Bu borhidrürlerin sulu asit ile hidrolizlenmesiyle diol ve boronik asit karışımı elde edilir (Şekil 2.30c) [149]. Diollerin çözelti fazından izolasyonuna izin veren, fenilboronik asidin kuvvetli bir şekilde bağlandığı dietanolamin gruplu polistirenin kullanıldığı doğa dostu bir methodla boronik asidin kazanımını gerçekleştirebilmektedir. Boronat esterlerin ayrışmasında potasyum hidrojenflorür de kullanılmakta; serbest diol ve potasyum trifloroborat türevleri elde edilmektedir (Şekil 2.30d) [150]. Ester parçalanmasının bu methodlarla gerçekleştirilemediği durumlarda her ne kadar çevresel açıdan tercih edilmese de, fenilboronat esterler moleküler bromür ile tepkimeye sokularak korunmamış diol, borik asit ve bromobenzenle birlikte elde edilirler [145].



Şekil 2.30 : Halkalı boronik esterlerin parçalanması.

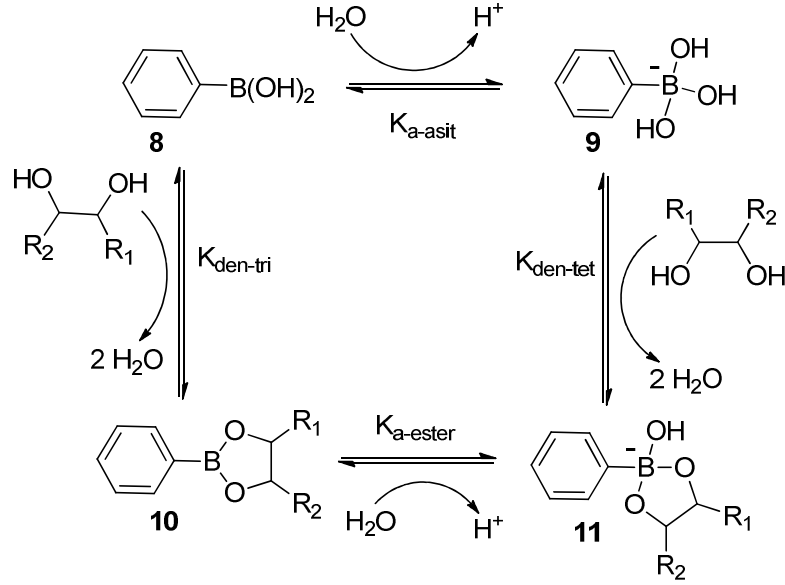
2.17 Borun Etkileşimleri

2.17.1 Bor-diol etkileşimi

Boronik asit tabanlı sensörlerin geliştirilmesinin temelini oluşturan boronik asitlerin diollerle etkileşimi ve bu etkileşimi etkileyen faktörler üzerine olan çalışmalar ilk kez Lorand ve Edwards tarafından gerçekleştirilmiştir [135].

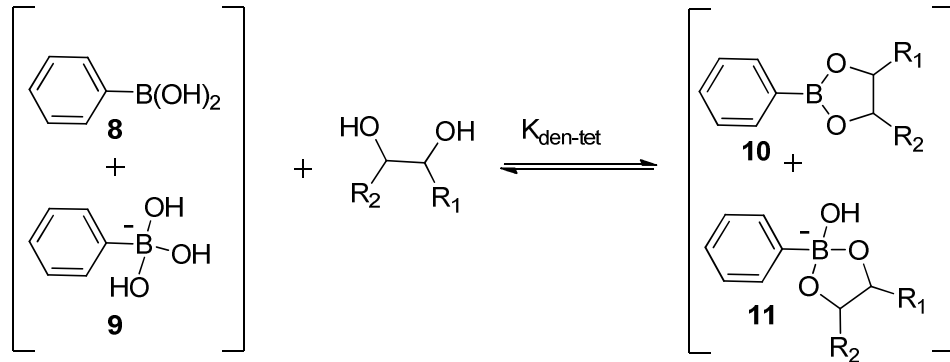
Boronik asitler 1,2- veya 1,3-diollerle sulu çözeltilerde kovalent etkileşime girerek 5 ve 6 üyeli halkalı esterleri oluştururlar. Sakkaritlerin komşu cis-diol türevlerinden hazırlanan halkalı esterlerin kuvveti, etilen glikol ile trans-diollerin reaksiyonundan elde edilen halkalı olmayan esterlere kıyasla çok daha yüksektir. Bu tersinir karakterdeki kompleksleşmeler sensör dizaynı için ideal etkileşimlerdir. Lorans ve Edward'ın 1959'daki çalışmasında fenilboronik asidin diol içeren çeşitli bileşiklerle etkileşimi pH düşüşü metoduyla gerçekleştirilmiştir [151]. Bu metod; diollerin boronik asitlere bağlanmasıyla bor içeren fonksiyonel grubun pKa'sının düşmesi temeline dayanmaktadır [135]. Ancak pH-düşüşü metoduyla tayin edilen bağlanma katsayılarının spektroskopik metodlarla ölçülen bağlanma katsayısından çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun nedeninin açıklanması amacıyla Fary ve çalışma arkadaşları fenilboronik asidin bir seri diol-içeren bileşiğe bağlanma kabiliyetini sistematik olarak incelemişlerdir [152].

Boronik asitler Lewis asidi olduklarından suyla reaksiyona girerek nötral trigonal formdan (8) anyonik tetrahedral forma geçerler (Şekil 2.31) [151].



Şekil 2.31 : Fenilboronik asit ve diol arasındaki bağlanma prosesi.

Bu bir asit-baz reaksiyonudur. Aynı durum diol-boronik asit kompleksi veya boronat esterleri (10) için de geçerlidir. Boronik asit ve esterleri iki farklı iyonizasyon halinde bulunabildiğinden gerçekte üç farklı “bağlanma sabiti” düşünülmelidir. İlki boronik asidin (8) trigonal ester (10) ile verdiği ve K_{trig} olarak isimlendirilen sabittir. İkincisi K_{tet} olarak isimlendirilen tetrahedral boronattan (9) esterine (11) dönüşümünün bağlanma sabitidir. Bu iki sabitten hiçbirisi diol ve boronik asit arasında gerçekleşen toplam bağlanma sabiti değildir. Üçüncü bağlanma sabiti toplam bağlanma kuvvetini, bor türevlerinin iyonizasyon basamağından bağımsız olarak vermektedir ve K_{den} olarak isimlendirilir (Şekil 2.32) [151]. Dikkatli bir şekilde incelendiğinde pH düşüş metoduyla ölçülen K_{tet} iken spektroskopik metodlarla elde edilen sabitler K_{den} değerleridir. Bu nedenle literatürde verilen sonuçlar kıyaslanırken belirli bir prosedür için hangi tür bağlanma sabitlerinin bulunduğu bilinmesi gereklidir [152,153].



Şekil 2.32 : Fenilboronik asit ve diol arasındaki toplam bağlanma prosesi.

Fenilboronik asidin ve diğer boronik asit çeşitlerinin diollere olan ilgileri yapısal karakterlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu yapısal karakterlerden en önemlisi; dihedral O-C-C-O açısıdır. Daha düşük dihedral açıları daha yüksek bağlanma sabitleri sağlamaktadır. Diğer bir önemli faktör ise pKa değerleridir; daha düşük pKa değerine sahip boronik asitler diollere daha yüksek ilgi gösterirler. Optimal bağlanmayı etkileyen faktörler boronik asitin ve diollerin pKa ile pH'dır [154].

2.17.2 Bor-azot etkileşimi

Azot ve bor atomları arasındaki datif etkileşim ilk kez amonyak ve trimetilboron arasındaki kompleks oluşumu sırasında 1862 yılında keşfedilmiştir [125]. Moleküllü N->B bağları ilk kez 1968 yılında Dunn ve arkadaşları tarafından orto-formilfenilboronik asit ve aminlerden imin eldesi konusundaki makalelerinde bildirilmiştir [155].

Sakkaritlerin boronik asit kompleksleri (veya boronik esterleri) oluşumu üzerinden tanınması; Lewis asidi olan boronik asit ile şeker bileşiğinin bağlanma noktasına yakın konumdaki tersiyer amin (Lewis bazı) arasında gerçekleşen etkileşime dayanmaktadır. Azot-Bor etkileşiminin doğası uzun yıllar boyunca tartışma konusu olmakla birlikte bu etkileşimin iki tane önemli avantaj sağladığı bilinmektedir. Wulf, boronik asidin pKa'sında bor-azot etkileşimi nedeniyle gerçekleşen düşmenin nötral pH değerine sahip koşullardaki bağlanmayı arttırdığını ve böylece bu bileşiklerin uygulama alanlarını yüksek bir pH aralığına taşıdığını bildirmiştir. İkinci olarak; diollerle kompleks oluşumu sonucunda O-B-O bağ açısının azaldığı ve borun Lewis asiditesinin arttırdığı gözlenmiştir. Bor atomunun Lewis asiditesindeki artış N..B etkileşiminin kuvvetini arttırmak ve böylece belli bazı sistemlerde yakınlarda bulunan floroforların floresanslarını ayarlayabilme imkanını sağlamaktadır. Bu durum kemosensörlerin uygulamalarının ve dizaynlarının geliştirilmesini sağlamaktadır [156-158].

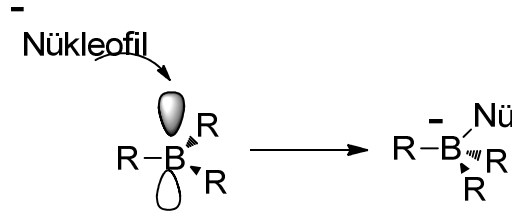
N-B koordinatif bağına sahip 144 adet bileşik üzerinde gerçekleştirilen detaylı araştırmalar sonucunda; halkalı diesterlerde halka gerginliğinin sterik etkilerle N-B bağının zayıflamasına ve uzamasına neden olduğu anlaşılmıştır. B-N bağının zayıflamasıyla bor atomundaki tetrahedral geometri de daralmaktadır [159]. N-metil-o-(fenilboronik asit)-N-benzilamin sistemi konusundaki çalışmalar; N-B

etkileşiminin üst ve alt limitlerinin ~ 15 ve $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında değiştiğini göstermiştir Bilgisayar çalışmalarıyla yapılan tahminler N-B etkileşiminin 13 kJ mol^{-1} veya çözücünün olmadığı durumlarda daha düşük değerlerde olduğu yönündedir [157].

Bu değerler ışığında N-B etkileşiminin hidrojen bağı ile yakın kuvvette olduğu söylenebilir. Anslyn ve arkadaşlarının elde ettiği ^{11}B -NMR verileri; datif N-B bağının çoğunlukla aprotik ortamlarda gözlemlendiğini, protik çözücüler varlığında ise çözücünün N-B bağına katılmasıyla hidrojen-bağlı zwitter-iyonik türlerin oluştuğunu göstermiştir [158].

2.17.3 Bor-anyon etkileşimi

Trisüstitüe bor atomu boş p orbitaline ve sp^2 trigonal düzlemsel geometriye sahiptir. Nükleofiller, borun boş konumu ile etkileşime girer veya elektron yoğunluğunu boş konuma aktarırlar (Şekil 2.33). Bu durum hibritleşmenin türünde ve geometrisinde bir değişime neden olmaktadır.



Şekil 2.33 : Boş p orbitaline nükleofil atağı sonucu bor merkezinde oluşan geometri değişiminin gösterimi.

Fenil boronat anyonunun tetrahedral geometrisi, ilk kez Lorand ve Edwards tarafından 1959 yılında bildirilmiştir [135].

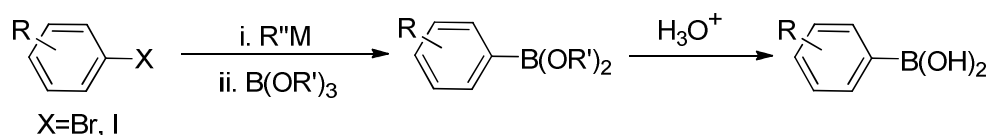
Bor atomunun görece zayıf asiditesi, sentetik kimyada bir dizi kolaylık sağlamaktadır. Bununla birlikte bor atomu; hidroksit, siyanür ve florür gibi anyonların tayanlerinde reseptör olarak kullanılabilir. Kovalent etkileşimler dikkate alındığında borun Bronsted asiditesi belirgin hale gelmektedir. Fenilboronik asidin 25°C 'de su içerisindeki K_a 'sı 8,70 olduğundan boronik asit susuz veya yüksek pH'lı sulu ortamlarda çok hızlı ve tersinir şekilde tepkimeye girer [160]. Boronik asitler α -hidroksi-karboksilik asitler ve dikarboksilik asitler gibi nükleofillerle de tepkime verirler [161]. Bor, Lewis asit niteliği sayesinde, kükürt, oksijen ve fosfor gibi çok çeşitli heteroatomlarla koordinatif bağlar oluştururlar.

2.18 Boronik Asit Ve Esterlerinin Sentezleri

Boronik asitlerin sentetik arabileşikler olarak kullanımlarının önemi arttıkça, farklı boronik asit türlerinin sentezleri için daha yeni, ılımlı ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi yönündeki çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle farklı fonksiyonel grupların süstitüe olduğu arilboronik asitlerin sentezi yönündeki çalışmaların sayısı oldukça fazladır.

2.18.1 Arilmetal arabileşiklerinin boratlarla elektrofilik yakalanmaları

Arilboronik asitlerin sentezleri için kullanılan ilk ve belki de en ucuz yöntem lityum veya magnezyum gibi sert bir organometalik arabileşik ile borat esterin düşük sıcaklıklardaki reaksiyonunu içeren metoddur (Şekil 2.34). Çinko ve kadminyum türevleri bu yöntemde tercih edilmezler [162].

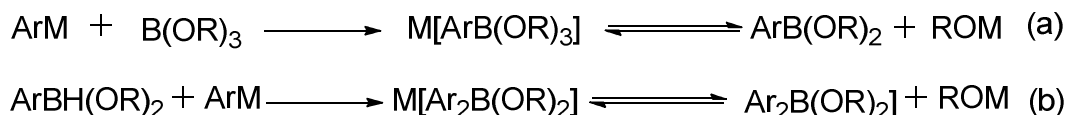


Şekil 2.34 : Arilmetal arabileşiklerinin boratlarla elektrofilik yakalanmaları.

2.18.1.1 Aril halojenürlerle gerçekleştirilen metal-halojen değişimi

Kuvvetli bazik ve nükleofilik arilmetal reaktiflerine dönüştürülebilmeleri nedeniyle aril halojenür substratları yetkin bileşenlerdir. Metal- halojenür yerdeğiştirmesini takip eden trialkilkarbonat ile elektrofilik yakalanma basamaklarından oluşan bir seri reaksiyon ile basit aril-, alkenil- ve hatta alkilboronik asitler elde edilmektedir.

Fenil boronik asit ve diğer arilboronik asitlerin pratik sentezini ilk kez 1930'ların başlarında Johnson ve çalışma arkadaşları gerçekleştirmiştir. Bu yöntemde yan ürün olan borinik asidin oluşumunun en az seviyede tutulabilmesi için ters ilave prosedürü uygulanmıştır [163].



Şekil 2.35 : Arilmetal arabileşiği ve boratlar arasındaki denge reaksiyonu.

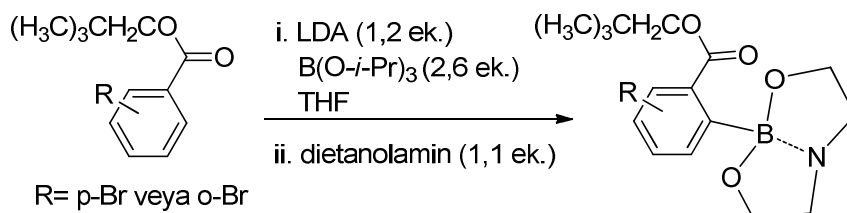
Bu bağlamda fenilmagnezyum bromür, tri-n-butylborat çözeltisine -70 °C'de ilave edilmektedir. Arilmagnezyum bromürün trialkilborat ile reaksiyonunda, boronat ester arabileşiği üzerinden gerçekleşebilen ikincil ve üçüncül yerdeğiştirmeleri ile oluşan

istenmeyen boronik asit ve boran bileşiklerinin oluşumu magnezyum trialkoksifenilborat tuzunun reaksiyon ortamından çöktürülmesiyle engellenmektedir (Şekil 2.35a). Hedeflenen boronat esterini; Grignard reaktifi ile gerçekleştirebilecek olan ikincil yerdeğiştirme reaksiyonundan korunumu için reaksiyon sırasında oluşan magnezyum trialkoksifenil boratın düşük sıcaklıklarda boronik ester ve metal oksite ayrışmamasından faydalanılmaktadır (Şekil 2.35b). Boronik ester sübstituentlerin sulu yöntemle hidrolizinden serbest boronik asitler elde edilir. Bu yöntemler önemli arilboronik asitlerin kilogram mertebesindeki sentezlerinde başarıyla kullanılmaktadır [164].

2.18.1.2 Yönlendirilmiş orto-metalasyon ile eldesi

Amin, eter, anilid, ester ve amidler gibi orto-yönlendirici gruplarla koordinasyonu ile fonksiyone hale getirilmiş arenlerin metalasyonu; borat esterle yakalanabilen arilmetal arabileşiklerinin sentezi için popüler bir yöntemdir. Örneğin metoksimetoksibenzen ve piroloilanolin n-BuLi ile TMEDA varlığında -78 °C'de THF içindeki reaksiyonundan elde edilen orto-lityumlanmış arabileşikler, trimetil borat ile tepkimeye sokulur ve hemen ardından gerçekleştirilen sulu asitlerle hidroliz prosesiyle hedef arilboronik asitler yüksek verimlerde elde edilir [165]. Her ne kadar bu yöntem ile herhangi bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmadan elde edilen boronik asitler; direkt Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonlarında kullanılabilir özellikte olsalar da bu boronik asitler ancak kararlı dietanolamin bileşikleri halindeyken karakterize edilirler. Metallenmiş arabileşik, benzoat substratı ile benzofenon verecek şekilde kondanze olabildiğinden; esterlerin yönlendirme ajanı olarak kullanımı sorunludur. Bir protokolda; metalasyon basamağı elektrofili varlığında gerçekleştirilmiştir LDA'nın baz olarak kullanıldığı bu *in-situ* metalasyon-boronilasyon prosedürü için LDA ortamındaki kararlılıkları nedeniyle neopentil esterlerinin uygun bileşikler olduğu görülmüştür. Uygulanan koşullar altında borat esterlerle uyumlu olmaları ve brom-sübstitüe benzoatlara karşı inertlikleri nedenleriyle deprotonasyon basamağında LDA kullanımı BuLi kullanımına kıyasla daha avantajlıdır. Böylece bromo-sübstitüe neopentil benzoat esterlerin, triisopropilboratın fazlası ile THF içerisinde LDA (1,1-1,5 ekivalent) varlığında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu orto-karboksilik arilboronik asitler elde edilmektedir. Sentezlenen bu orto-karboksilik arilboronik esterler dietanolamin

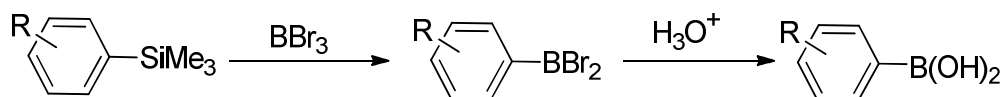
bileşikleri halinde yüksek verimle reaksiyon ortamından izole edilirler (Şekil 2.36) [166].



Şekil 2.36 : Yönlendirilmiş orto-metalasyon ile orto-karboksilik arilboronik esterlerin sentezi.

2.18.2 Aril silanlar ve stannanların transmetalasyonu

Organociva bileşiklerinin sağlığa ve çevreye zararlı olmaları nedeniyle boronik asit bileşiklerinin sentezi için trialkil aril silan ve stannanlar tercih edilmelidir. Her iki bileşik sınıfı da bortribromür gibi bor halojenürlerle etkin bir şekilde transmetalasyon verirler. Termodinamik olarak bu reaksiyonların istemli olmalarının nedeni, ürünlerdeki B-C ve Si(Sn)-Br bağlarının substrattaki B-Br ve Si(Sn)-C bağlarına kıyasla daha yüksek kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu yöntemle; arilboronik asitler, arilboran dibromür bileşiğinin sulu asit ile hidroliziyle basit bir şekilde elde edilebilmektedirler (Şekil 2.37) [167].

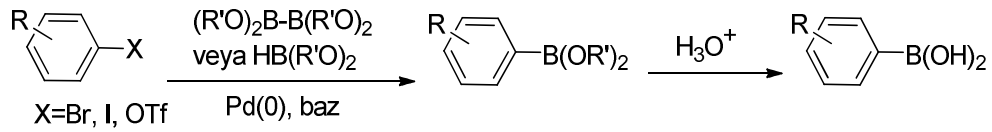


Şekil 2.37 : Aril silanlar transmetalasyonu ile arilboronik asitlerin sentezi.

2.18.3 Aril halojenürlerin diboronil reaktiflerle kenetlenmesi

Geleneksel yöntem olan arillityum ve arilmagnezyum reaktiflerinin bor esterlerle yakalanma metodunun yaygın şekilde kullanımı; bu sert organometalik türlerin fonksiyonel gruplara olan uyumsuzluğu ve susuz reaksiyon koşullarını gerektirmeleri nedenleriyle kısıtlanmaktadır. Daha ılımlı reaksiyon koşullarında daha geniş bir aralıktaki substrat çeşitliliğini sağlayan metod Miyaura ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem; B₂pin₂'in aril bromür, iyodür ve triflatlarla palladyum katalizörlü çapraz-kenetlenme reaksiyonlarını içermektedir (Şekil 2.38). Detaylı mekanizması açıklanmış olan bu yöntemde diborilpinakolat (B₂pin₂) gibi günümüzde ticari olarak kolayca temin edilebilen çeşitli diboronil reaktifleri kullanılmaktadır. Diboronil reaktiflerin pahalı olmaları bu yöntemin boranların

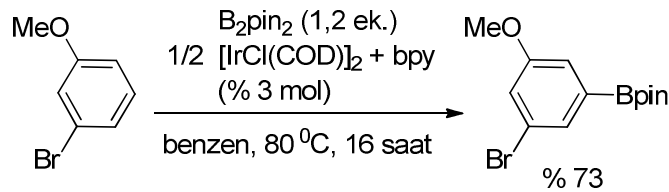
yüksek miktardaki eldelerinde kullanımlarını kısıtlamaktadır. Standart kenetlenme reaksiyonları, katalizör olarak $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ kullanımını içerirken, polar aprotik çözücüler içinde baz olarak potasyum asetat kullanılmaktadır. Daha ucuz olan pinakol boran bu metodoloji için etkin bir boranil donörüdür. Ürün olarak serbest boronik asitlerin eldesinin hedeflendiği koşullarda diboronil reaktifleriyle hidrolitik olarak daha labil sübstituentler kullanılabilir. Aril klorürler; iyodür ve bromürlerine kıyasla daha ucuz olmaları ve kolay bulunabilmeleri nedeniyle daha fazla tercih edilen substratlardır [168,169].



Şekil 2.38 : Aril halojenürlerin diboronil reaktiflerle kenetlenmesi yöntemiyle boronik asit sentezi.

2.18.4 Geçiş metali katalizli aromatik C-H fonksiyonallasyonu ile gerçekleştirilen direkt boronilasyon

Boronik asitlerin sentezinde kullanılan bir diğer ilgi çekici yöntem ise; geçiş metali destekli CH fonksiyonallasyonu üzerinden gerçekleştirilen arenlerin direkt boronilasyonudur. Bu yöntem için katalizör ve uygun bor donörünün varlığı gereklidir. Uygun bor donörleri olarak hem diboronil esterler hem de dialkoksiboranlar kullanılabilir. Direkt boronilasyonun bu çeşidi ilk kez fotokimyasal koşulların uygulandığı şartlar altında alkanlar üzerinden gerçekleştirilmiştir [170]. Pek çok araştırma grubu tarafından aren substratlar için iridyum ve radyum katalizörlerinin kullanıldığı bir çok etkin prosedür bildirilmiştir (Şekil 2.39) [171].



Şekil 2.39 : Arenlerin direkt boronilasyonu yöntemi.

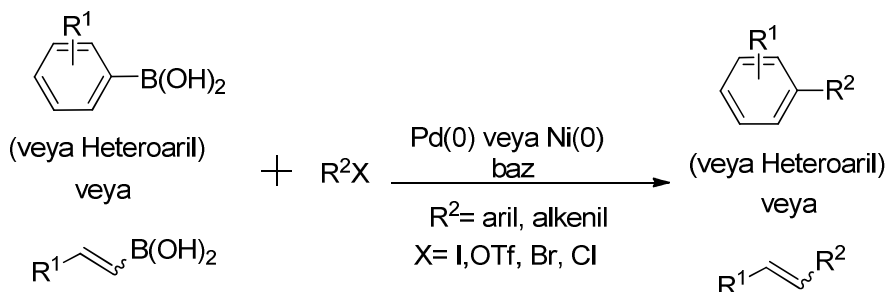
2.19 Boronik Asit Ve Esterlerin Kullanım Alanları

2.19.1 Karbon-karbon bağ oluşum prosesleri

2.19.1.1 Karbon halojenürlerle palladyum-katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları (Suzuki kenetlenmesi)

Orgonoboronik asit türevlerinin sentez kimyasındaki kullanımları son zamanlarda oldukça artmıştır. Kimyada önemli prosedürlerden olan karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarıyla; basit öncü bileşiklerden daha kompleks moleküllerin eldesi gerçekleştirilmektedir.

1979 yılında Miyaura ve Suzuki “Chemical Communications” dergisindeki makaleleri ile boronik asit kimyasının tarihi gelişimini kaydetmişlerdir. Bu makalede; aril grubu taşıyan alkenlerin; alkenil boran veya kateşoller ile aril halojenürler arasında bor varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan yüksek verimlerle eldeleri açıklanmaktadır (Şekil 2.40) [172]. Bu gelişmenin ardından katalizör, ligand, baz, çözücü ve ilave maddeler optimizasyonları konusunda çalışmaları gerçekleştirilmiş ve çeşitli gelişmeler kaydedilmiştir [70].

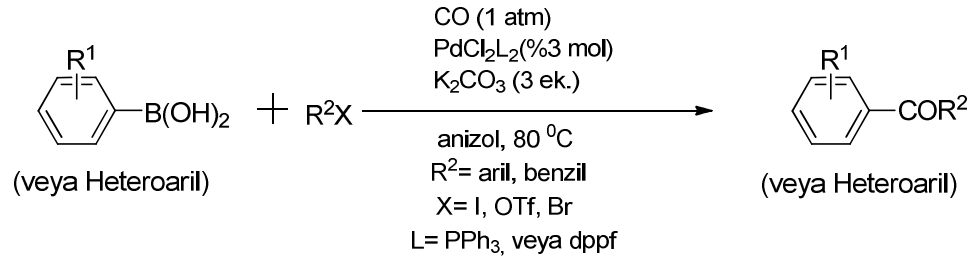


Şekil 2.40 : Suzuki kenetlenmesi ile aril grubu taşıyan alkenlerin sentezi.

Kabul edilen sulu bazik mekanizma halojenür substratların; Pd(II) arabileşiklerini verecek şekildeki oksidatif katılmalarıyla başlar. Bu kademeyi takiben transmetalasyon ve katalizörün geri kazanımının sağlandığı indirgen eliminasyon gerçekleşmektedir. Bazın gerçek rolü ve etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte tetrakoordine boronatin elektrofilik karakterinin serbest boronik asite kıyasla daha yüksek olması nedeniyle tetrakoordine boronat anyonunun baz ortamlı oluşumunun transmetalasyon reaksiyonunu kolaylaştırıp hızlandırdığı düşünülmektedir [173].

Çapraz kenetlenme reaksiyonları; özellikle aromatik-aromatik (veya heteroatomik) kenetlenmeler, farmakolojik proseslerde ve polimer bilimindeki görevleri nedeniyle oldukça önemli reaksiyonlardır (Şekil 2.40).

Benzofenonların eldesi için kenetlenme reaksiyonlarının karbonil içeren türü de uygulanmaktadır; bu yöntemde benzofenon türevleri asit klorür veya anhidridlerin kenetlenme reaksiyonlarından elde edilirler (Şekil 2.41) [174].

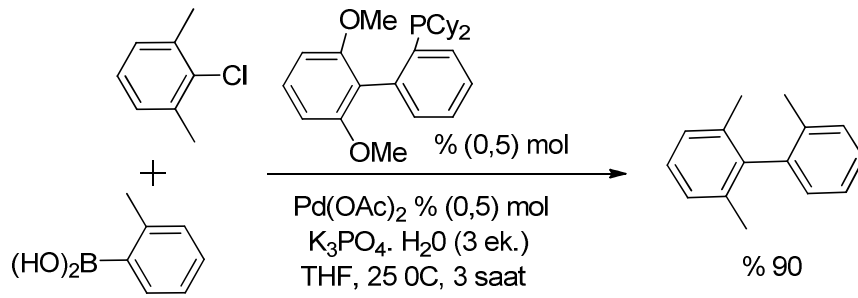


Şekil 2.41 : Suzuki kenetlenmesi ile benzofenon türevlerinin sentezi.

Bu metodun bir diğer türevi alkenil boronik esterlerden α,β -doymamış esterlerin sentezini mümkün kılmaktadır [175]. orto-Süstitüe ve elektronca fakir arilboronik asitler durumundaki kısıtlama; bazik koşulların ve geçiş metali katalizörünün varlığı ile gerçekleşebilen rekabetli prolitik deboronasyon ihtimalidir. Bu yan reaksiyonun azaltılabilmesi amacıyla, florür tuzları gibi ılımlı alternatif bazların ve susuz-ortam koşullarının kullanıldığı metodlar geliştirilmiştir [176].

Farmokolojik ilaçların ve malzemelerin üretiminde oldukça geniş bir kullanıma sahip biaril bileşiklerinin sentezi boronik asitlerin Homo-kenetlenmesi ile gerçekleştirilmektedir.

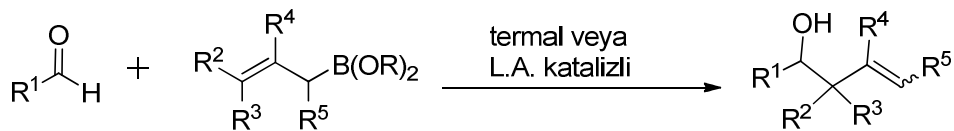
Geçtiğimiz birkaç yıl içinde, aril klorür gibi zorlu substratlar için uygun ligand ve katalizörlerin geliştirilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Diğer gelişmelerin yanısıra, aril klorürlerin oda sıcaklığında bile kenetlenmelerine olanak sağlayan fosfin bazlı sistemler geliştirilmiştir [177]. Buchwald ve çalışma arkadaşları sterik engelli aril klorürlerin oda sıcaklığındaki kenetlenmelerinde palladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarının uygulanabilmesine olanak sağlayan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 2.42) [178].



Şekil 2.42 : Sterik engelli aril klorürlerin Suzuki kenetlenmesi.

2.19.1.2 Karbonil bileşiklerinin allilasyonu

Allilboronatların aldehite katılma reaksiyonları ilk kez 1974 yılında keşfedilmiştir [179]. Bu tarihten itibaren asetat ve doğal ürünlerdeki propiyonat ünitelerinin stereo-seçici sentezlerinde bu reaksiyon oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Şekil 2.43).

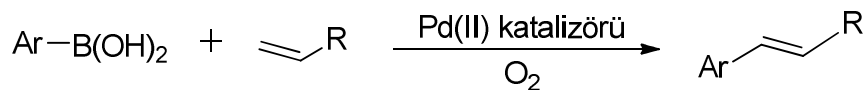


Şekil 2.43 : Allilboronatın aldehite katılma reaksiyonu.

Bu reaksiyon çeşidi konusunda son zamanlarda gerçekleştirilen en büyük gelişim aldehitlere alkilboronat katılmalarında katalizör olarak Lewis asitlerinin kullanılmaya başlanmasıdır. Elde edilen yüksek reaksiyon hızları; reaksiyon sıcaklıklarının düşmesine bu durum da reaktiflere diastereo- ve enantio-seçicilik seviyelerinin eldesini mümkün kılmıştır [180].

2.19.1.3 Alken ve alkinlere Heck-tipi kenetlenme

Alkenlere boronik asitlerin rodyum, rutenyum, iridyum veya palladyum-katalizörlü katılma-dehidrojenasyon reaksiyonlarını bildiren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Şekil 2.44) [181-183].

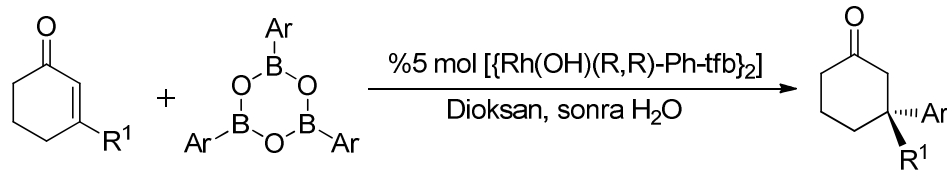


Şekil 2.44 : Boronik asidin alkene katılma-dehidrojenasyon reaksiyonu.

2.19.1.4 Aldehit ve alkenlere rodyum-katalizörü ile gerçekleştirilen katılma reaksiyonları

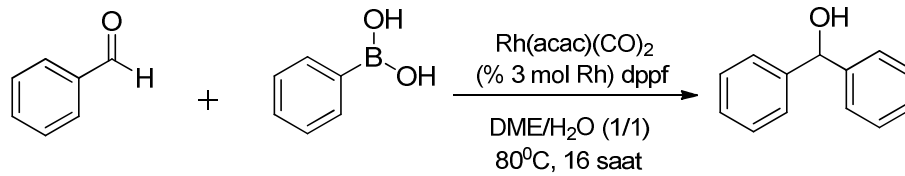
Organoboran kimyasının diğer bir önemli dönüm noktası; boronik asitlerin karbonil bileşiklerine ve/veya çok çeşitli alken substratlarına rodyum(I) komplekslerinin katalizörlüğünde gerçekleştirilen katılma reaksiyonlarının keşfidir [184].

Arilboronik asitlerin ve boroksinlerin; β,β -disüstitüe α,β -doymamış ketonlara konjuge katılmaları gerçekleştirilebilmektedir. Katılma reaksiyonlarında boroksinler kullanıldığında; rodyum katalizörünün ve çiral ligandın kullanılmasıyla kuarterner merkezlerin yüksek verimlerle sentezleri ve hem halkalı hem de halkasız substratlar için yüksek enantiyomerik seçiciliklerin (ee) elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.45) [185]. Palladyum(II) katalizörünün ve çiral ligandların kullanıldığı boronik asit katılmaları ile ilgili herhangi bir çalışma bildirilmemiştir .



Şekil 2.45 : Boroksinlerin doymamış ketonlara konjuge katılmaları.

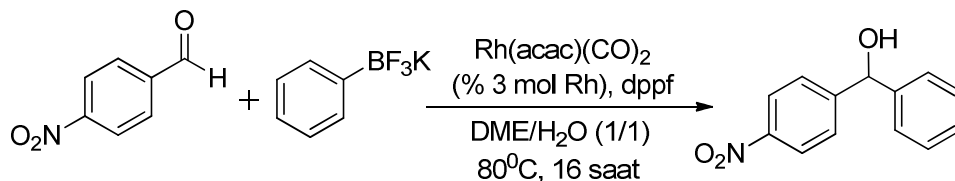
1998 yılında Miyaura organoboronik asitlerin aldehitlere rodyum-katalizörlü katılma reaksiyonlarının ilk örneğini yayınlamıştır. Optimal reaksiyon koşulları; 2 ekivalent boronik asit ve $[Rh(acac)(CO)_2]$ / dppf kompleksinden *in-situ* oluşan katalizörün DME ve su (1:1) karışımı içerisinde 80 °C'deki kullanımını içerir (Şekil 2.46). Bu reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen fenilboronik asidin benzaldehide katılma reaksiyonundan difenilmetanol bileşiği %92 verimle elde edilmektedir [186].



Şekil 2.46 : Fenilboronik asidin benzaldehide katılma reaksiyonu.

Elektron-verici gruplar içeren arilboronik asitlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar bu koşullarda yüksek verimlerle gerçekleşirken elektron eksikliği bulunan gruplar ile süstitüe edilmiş arilboronik asitler durumunda reaksiyonlar çok yavaş ilerlemektedir. Bu verilerin ışığında; reaksiyonun arilboronik asit üzerinde elektron-

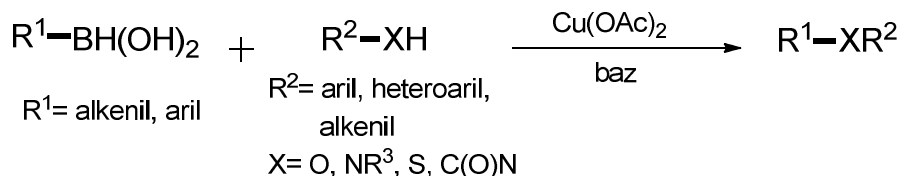
verici grubun varlığı ile hızlandığı söylenebilir. Miyaara tarafından yayınlanan ilk makalenin ardından bu reaksiyon çeşidindeki çeşitli modifikasyonları bildiren çalışmaların sayısı artmıştır. Bu reaksiyon türündeki boronik asitler yerine potasyum aril- ve alkeniltrifloroboratlarda kullanıldığında reaksiyon hızının arttığı bildirilmiştir (Şekil 2.47) [187].



Şekil 2.47 : Ariltrifloroboratin benzaldehide katılma reaksiyonu.

2.19.1.5 Nükleofilik oksijen ve azot atomu içeren bileşiklerin bakır-katalizörü ile gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonları

Bakır diasetatin aril ve heteroaril boronik asitlerin fenol, tiyol, amin, amid ve çeşitli heterohalkalar gibi heteroatom içeren fonksiyonel gruplara olan kenetlenme reaksiyonlarını hızlandırdığı 1998 yılında bildirilmiştir



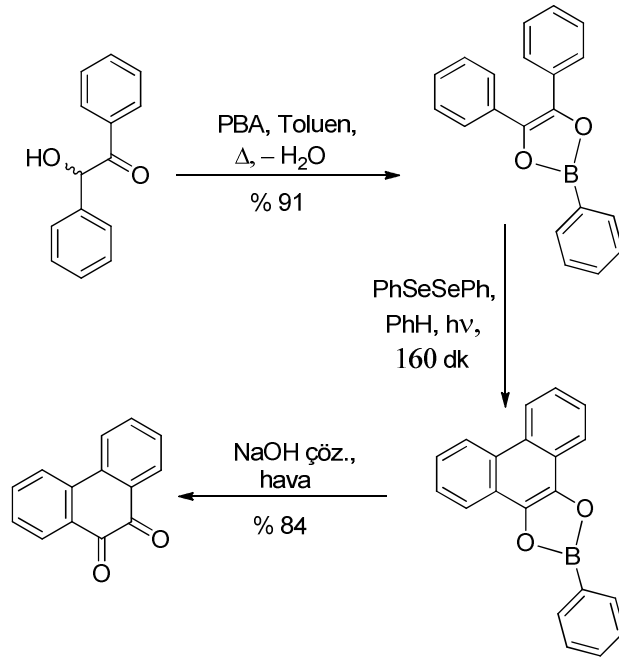
Şekil 2.48 : Boronik asitlerin nükleofilik oksijen ve azot içeren bileşiklere bakır-katalizörlü kenetlenme reaksiyonu.

Mekanizmanın boronik asidin Cu(OAc)_2 ile transmetalasyonunun ardından gerçekleşen nükleofilik substratla ligand değişimi ve indirgen eliminasyon basamakları üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 2.48) [188].

2.19.1.6 Halkalaşma reaksiyonları

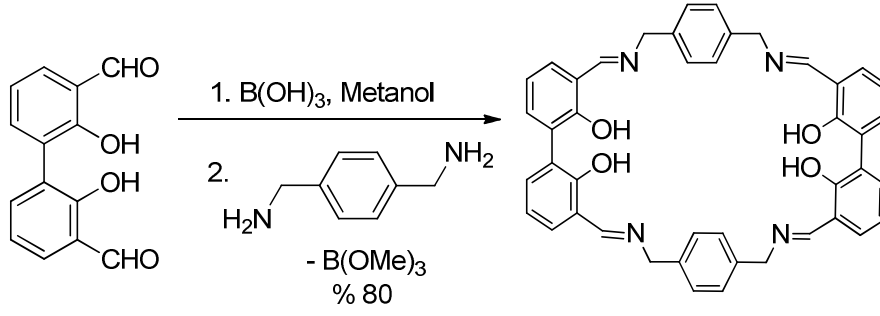
Hidroksil grupları veya enolatlarından kararlı esterlerinin tersinir reaksiyonlarla elde edilebilmeleri nedeniyle boronik asitler, halkalaşma reaksiyonlarında tutma ve kalıplaşma ajanı olarak kullanılabilirler. Bu alandaki çalışmalar 1978'den bu yana geliştirilmekle birlikte son zamanlarda perisiklik reaksiyonlardaki kullanımlarına yönelik çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Borik asitlerin makrohalkalarına reaksiyonlarında kalıp görevini üstlendiği çalışmalar da mevcuttur [189].

De Vries ve Hubbord, fenilboronik asit kullanımının halkalaşma reaksiyonlarını kolaylaştırdığını benzoinden fenantren-9,10-kinon bileşiğinin eldesi çalışmalarıyla bildirmişlerdir [190]. Benzoinin fenilboronik asit esterinin eldesinde; alkenin cis-konfigürasyonuna yönelerek fotohalkalaşma verebilen (Z)-stilbenin oluşumuna neden olmuştur. Boronat esterin benzen çözeltisinin, civa lamba ile PhSeSePh varlığındaki ışınlandırılmasıyla dihidroksifenantren boronat oluşmaktadır. Bu arabileşiğin sulu hidroksit ile hidroliziyle kinon %84 verim ile edilde edilmiştir (Şekil 2.49).



Şekil 2.49 : Benzoinden fenantren-9,10-kinon bileşiğinin eldesi.

Boronik asitlerin, halkalaşma reaksiyonlarında kalıp olarak kullanımları sadece perisiklik reaksiyonlarla sınırlı değildir. 1982 yılında Corey ve çalışma arkadaşları; bor-İçeren antibiyotik aplasmomsin sentezinin bir parçası olan makrohalkalaşma reaksiyonunda borat anyonunun kalıp olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir [191]. Bu çalışmanın ışığında Pierre ve grubu bor-kalıplı makrohalka oluşumunda borik asit kullanımını içeren sentez yöntemini bildirmişlerdir (Şekil 2.50).

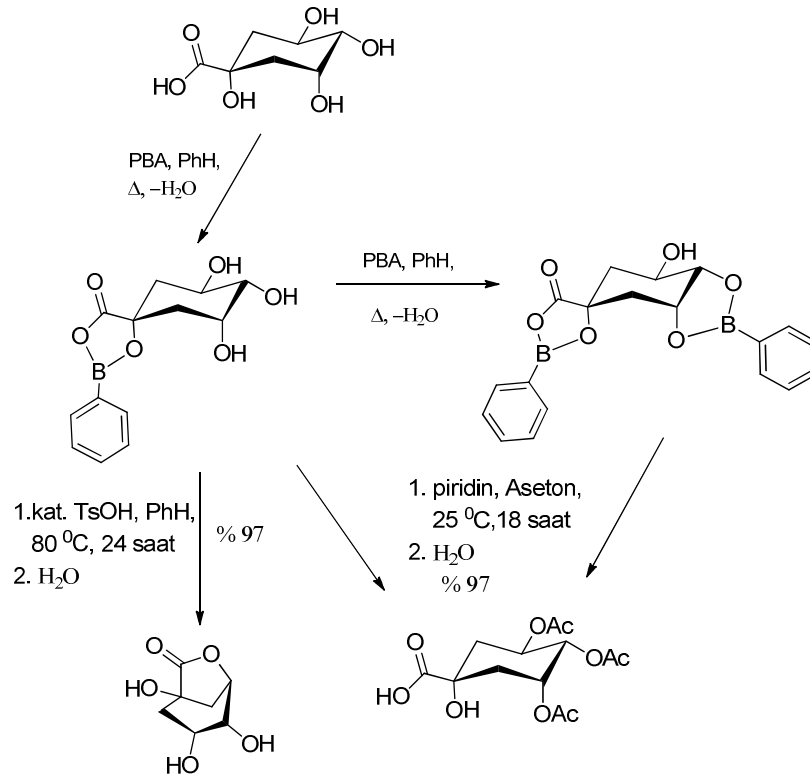


Şekil 2.50 : Bor-kalıplı makrohalka sentezi.

Borik asidin reaksiyon ortamına ilavesiyle hedef makrohalka %88 verimle elde edilmiştir. Halkalaşmanın, iki adet difenolik dibenzaldehit molekülünün arasında oluşan dimerik ester yapısı üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Oluşan dimerik ester başka bir dimerik esterle reaksiyona girerek halkalı tetra-imin yapısını oluşturmaktadır. Borik asit türevi, trimetil borat bileşiği halinde metanol ile reaksiyonarak girerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Şekil 2.50) [189].

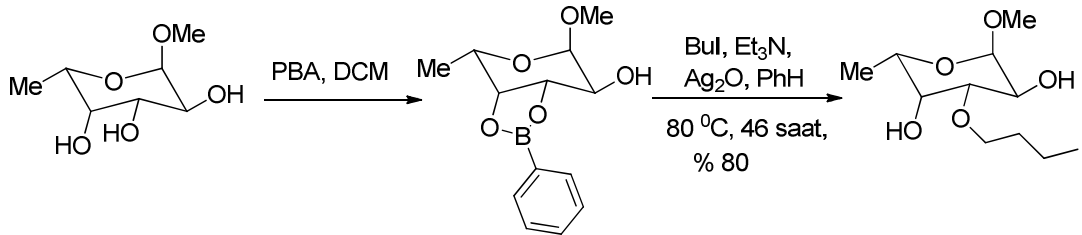
2.19.2 Koruma vasıtası olarak kullanımları

Boronik asitler, halkalı boronat veya diazaborosikloheksan oluşturarak diol veya aminleri nükleofillerin ataklarından korunmasında kullanılmaktadırlar Bu korumaya örnek olarak Flores-Parra ve çalışma arkadaşlarının 1990 yılında gerçekleştirdikleri boronik asidin kinin asidiyle olan etkileşiminin incelendiği çalışma verilebilir (Şekil 2.51). Kararlı spiro-1,3,2-diokzaborolan-4-on bileşiğinin, kinin asidin α -hidroksi asit fonksiyonu ile bir ekivalent fenilboronik asidin reaksiyonundan oluştuğu ve bir ekivalent daha fenilboronik asidin ilavesi durumunda ise kinin asidin 1,2-diol fonksiyonunun reaksiyona girmesiyle boronat esterinin oluştuğu bildirilmiştir. Elde edilen bu bileşik lakton ve triasetat sentezlerinde kullanılmıştır [192].



Şekil 2.51 : Fenilboronik asidin koruma ajanı olarak kullanımı.

Bu tür koruma yöntemlerinin dışında, hidroksil gruplarının boronat ester oluşumuyla birlikte daha sonraki reaksiyonlar için aktive edildiği çalışmalar da mevcuttur. Aktivasyonun gerçekleştirildiği bu tür çalışmalara verilebilecek en ileri düzey örneklerden birisi Aoyama ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Aoyama'nın çalışması; boronat ester yapısındaki oksijen atomlarının alkilasyona karşı aktive edilmelerini sağlayan reaktif kombinasyonlarının kullanımını içermektedir.



Şekil 2.52 : Fenilboronik asidin aktivasyon ajanı olarak kullanımı.

Metil fukapiranozidin 3,4-fenilboronat esterinin trietilamin, Ag₂O ve iyodobutan ile muamelesinden 3-O-butil fukpiranozid bileşiğinin %80 verimle sentezlendiği bildirilmiştir. Bu aktifleşmenin olmadığı durumlarda; fukapiranozidin aynı reaksiyon koşullarında reaksiyon veremediği görülmüştür. Aktivasyon; bor atomunun koordinasyonu ile boronat oksijen atomları üzerindeki elektron yoğunluğunun

artmasıyla gerçekleşmektedir. Böylece nükleofilik atağın sterik olarak daha az engellenmiş O-3 atomunun gümüş ile aktive edilen butiliyodür üzerinde gerçekleşmesi sağlanır (Şekil 2.52) [193].

2.19.3 Sensör olarak kullanımları

Sakkarit ve benzer moleküler, türler canlı organizmalardaki metabolik işlevlerde kullanılan bileşikler olduklarından; biyolojik açıdan önemli şekerlerin (D-glukoz, D-fruktoz, D-galaktoz, v.b.) tayinleri medikal ve endüstriyel bağlamda oldukça hayati öneme sahiptir. Şeker türevlerinin iletiminde oluşan problemler çeşitli hastalıklara sebep olduğundan özellikle D-glukozun tayini oldukça önemlidir. Sakkaritlerin bağlanması ve tayini için; hidrojen-bağ oluşumu etkileşimlerinin kullanıldığı çeşitli sentetik sistemler geliştirilmektedir.

Boronik asitlerin yüksek kararlılık sergilemeleri, sakkaritlerin seçici ve hassas tayinine uygun sensörlerin dizaynına olanak sağlamaktadır. Sakkaritlerin boronik asitlerle tayini supramoleküler kimyada özel bir yere sahiptir. Temel etkileşimler kovalent-olmayan çekim kuvvetleri yerine bir çift kovalent bağın tersinir oluşumunu içermektedir. İlk yapısal ve kantitatif bağlanma sabitlerine ait veriler 1950'lerde bildirilmiş [135,194] olmasına rağmen boronik asit-sakkarit komplekslerinin suda oluşumları hakkındaki tartışmalar günümüzde hala devam etmektedir [195]. Genel kabul boronik asitlerin 1,2 veya 1,3 diollerle 5 veya 6-üyeli halkalı esterleri oluşturacak şekilde reaksiyona girdikleri yönündedir. Sakkaritlerin, komşu rijid cis-diolleri, etilen glikoz gibi basit halkasız diollere kıyasla daha kuvvetli olan halkalı esterleri oluştururlar. Fenilboronik asidin sakkaritlere karşı gösterdiği seçicilik ilk kez Lorand ve Edwards tarafından tayin edilmiştir. Elde edilen seçicilik sıralaması şu şekildedir; D-fruktoz > D-galaktoz > D-glukoz. Bu sıralamanın, bütün monoborik asitler için geçerli olduğu bildirilmiştir [135].

2.19.4 Biyolojik ve medikal uygulamaları

Biyolojik ve farmakolojik ajanların geliştirilmesinde bio-taklit önemli bir prensiptir. Bor durumunda olduğu gibi, karbon atomuna benzer bir atomun bio-taklit yeteneği sergilemesi oldukça önemlidir. Bor, sergilediği koordinasyon sayıları ve sahip olduğu kimyasal özelliklerle de biyolojik uygulamalarda ön plana çıkmaktadır. Borun; biyolojik açıdan önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir; (1) borun sp^2 ve sp^3 formları arasındaki hızlı geçişleri (2) diol içeren bileşiklerle olan kuvvetli

etkileşimleri (3) Lewis asitliği (4) nötron bombardımanına karşı sergilediği eşsiz tavrı. Bu özelliklerden dolayı boronik asitler; enzim inhibitörü, sensör, bor nötron yakalama terapisi ajanı, transmembran ileticileri olarak biyokonjugasyon ve protein immobilizasyonunda kullanılmaktadır.

Medikal kimyada boronik asitlerin enzim inhibitörü olarak kullanımları, bor atomunun karbon analogu olduğunu göstermektedir. Borun açık valans kabuğu nedeniyle boronik asitler etkin Lewis asididirler. Pek çok arilboronik asit; aril süstitüsyonuna bağlı olarak [196] 4,5-8,8 aralığında bir pKa değerine sahiptir [152]. Bu değerleri sayesinde bor atomunun fizyolojik koşullar altında nötral trigonal düzlemsel sp^2 hibridinden anyonik tetrahedral sp^3 hibridine dönüşümü gerçekleşebilmektedir. Amid veya ester bağının kırılması prosesinde de karbonil karbonunun sp^2 'den tetrahedral sp^3 karbonuna geçtiği düşünüldüğünde; boronik asit bileşiklerinin, hidrolitik enzim inhibisyonu için uygun geçiş hal analogları oldukları anlaşılabılır. 35 yıl kadar önce basit alkil veya arilboronik asitlerin serin protez inhibitörü oldukları keşfedilmiştir [197]. O zamandan itibaren, seçicilik sergileyen inhibitör olarak kullanımları için, uygun peptit sıralamalı boronik asit bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir [198]. Anyonik sp^3 formuna geçişlerde istekli olmaları, aldehit tabanlı boronik asitlerin hidrolitik enzim inhibitörlerine kıyasla daha iyi birer geçiş hal analogu olmalarını sağlamaktadır. Boronik asitler proteaz, orginaz, nitrik oksid sintaz (NOS) esteraz ve transpeptidazlar gibi çeşitli enzimler için de inhibitör olarak kullanılmaktadırlar. Pinandiol boronik esterlerin stereo-seçici homologasyonlarına karşı daha yüksek kararlılığa sergileyen çiral α -asetamino-alkilboronik asitlerin sentezinde kullanılan genel prosedür, Matteson tarafından geliştirilmiştir [199]. Bu sentez yöntemi, pek çok boronik asit tabanlı enzim inhibitörünün geliştirilmesinin mümkün kılmasıdır [200].

Boronik asit bileşikler, farmakolojik ajan olarak kullanımlarına yetecek düzeyde bir kararlılığa sahiptir. Örneğin kanser tedavisinde kullanılan Bortezomib'in plazma yarı ömrü insanlar için 9-15 saattir. Boronik asitlerin laboratuvar koşullarındaki bozunmaları sonucu hidroliz veya dehidratasyon yoluyla son ürün olarak elde edilen borik asit, insanlar için toksik değildir [201]. Borik asit fındık, taze ve kuru meyveler ve şarap gibi belli bazı yiyeceklerde yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır; ilaç alımından bağımsız olarak insan vücuduna günde 1-7 mg borik asit alımı

gerçekleştirmektedir [202]. Ayrıca fare ve insanlar üzerinde yapılan çalışmalar; borik asidin hamilelik üzerinde herhangi bir negatif etki göstermediğini bildirmiştir [203].

2.20 Bor Nötron Yakalama Terapisi (Bnct)

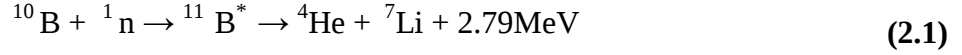
Halihazırda kullanılan cerrahi, kemoterapi ve geleneksel radyasyon terapilerinin özellikle glioblastomas ve anaplastik astrosistomas gibi kanser türevlerinin tedavilerindeki yetersizlikleri nedeni ile kanser tedavilerinde kullanılabilecek yeni metodların geliştirilmesi gerekmektedir.

Kanser tedavisindeki en önemli zorluk normal ve kanserli dokuların tedavi sırasında birbirlerinden ayrı tutulabilmeleridir. Malignant tümörlerinin kemoterapi ve radyoterapiye karşı gösterdiği direncin nedeni, sağlıklı dokunun kanserli dokudan zarar görmeyecek şekilde ayrı tutulamamasıdır.

Nötron yakalama terapisi (NCT) terimi, çeşitli radyoaktivite birikimlerinin termal nötronlar tarafından yakalanması ile oluşan radyasyonu tanımlamaktadır. Elde edilen bu radyant enerji, dokunun seçici bir şekilde yok edilmesi için kullanılır. Bu yöntemle tedavi proseslerinde tümör hücreleri, etraftaki sağlıklı dokudan ödün verilmeden yok edilmektedir. Bu yöntemin temeli; belli bazı elementlerin termal veya yavaş nötronları absorplamaya meyilli nüklidlerinden elde edilen yüksek lineer enerji transfer (LET) parçacıklarından oluşan radyasyona dayanmaktadır. Bu partiküller boyut ve enerjileri nedeni ile kısa bir ortalama serbest yola sahiptirler. Böylece ölümcül miktardaki radyant enerjilerini, oluşturdukları hücrenin içinde hapsedme potansiyeline sahip olmaktadır [204].

Keşfi 1936 yılına kadar uzanan bor nötron yakalama terapisi; tümöre kimyasal bir ajan ve termal veya izotermal nötronun yönlendirildiği ikili bir sistemdir. Kimyasal ajan ve nötronlar tümör içerisinde birleşerek hücre için ölümcül dozda olan radyasyonu açığa çıkarırlar [205].

BNCT doğada bulunan borun yaklaşık %20'sini oluşturan radyoaktif olmayan ^{10}B -izotopuna dayanmaktadır. ^{10}B atomu ve nötron arasında gerçekleşen yakalama reaksiyonu sonucunda; yüksek lineer enerji transfer α -partikülleri ve ^7Li çekirdeklerine bozulan kararsız ^{11}B izotopu çok miktarda oluşur. Oluşan partiküller yakında bulunan doku içerisine yaklaşık 5-9 mikron kadar nüfus etmekte [6] ve yüksek biyolojik etkinlik sergilemektedirler (2.1) [206].



Bor-10 izotopu diğer nüklidlere kıyasla bazı üstün özelliklere sahiptir. Oluşturduğu fizyon ürünlerinin yüksek LET olmaları en önemli üstünlüğüdür. Ayrıca bor ile karbon, oksijen ve azot gibi diğer elementler arasında hidrolitik olarak kararlı bağlanmaların olduğu çok sayıda farklı bor bileşiği sentezlenebilmektedir. Küçük atomik boyutu, pek çok organik yapıda karbonun yerine geçebilmesi ve türetildiği bileşiklerin biyolojik özelliklerini sergileyebilmesi diğer önemli özellikleridir. Çeşitli heteroatomlarla kovalent bağlar oluşturabilmesinin yanı sıra yüksek hidrolitik ve metabolik kararlılığa sahip bor kümeleri de mevcuttur. Bu bileşikler; çeşitli polihedral bor anyonlarını ve karboranları içermektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı BNCT terimi, NCT ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır [207].

BNCT'deki en büyük zorluk; sağlıklı dokulara karşı minimum toksisiteye sahip, terapatik bor konsantrasyonlarının (15-30 µg/g tümör) hedef tümöre seçici olarak iletimini gerçekleştirebilecek tümör-seçici bor ajanlarının sentezlenmesidir [208].

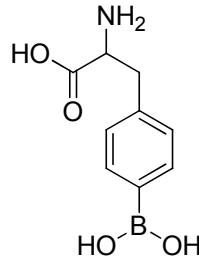
Etkin bir bor iletim ajanının sahip olması gereken belli bazı özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir.

1. Sağlıklı dokular tarafından az miktarlarda alınabilmesi ve düşük toksisite
2. Tümör tarafından yüksek miktarlarda alınabilmesi, tümörde; normal dokuya oranla daha yüksek miktarlarda alınması ve tümör-kan konsantrasyon oranlarının yüksek olması
3. Tümör iletimi konsantrasyonunun 15-30 µg ^{10}B /g tümör aralığında olması
4. Kan ve sağlıklı dokulardan kolay ve hızlı bir şekilde temizlenebilmesi
5. Işımaya maruz kaldığı sürece tümör içinde tutulması

Bu özelliklerin dışında; BNCT ajanının, tümörde kolayca birikebilmesi ve biyolojik bariyerlerden difüzyonunun ve tümörde tutulmasının kolaylaştırılabilmesi için amfifilik yapıda olmalıdır. Difüzyonun biyolojik hızını ve tümörde bor mikrodağılımını etkilediğinden bor ajanının moleküler ağırlığı da önemli bir parametredir [208,209].

2.20.1 Birinci nesil BNCT ajanları: borat, aromatik boronik asitler ve borilfenilalanin

İlk BNCT çalışmalarında, sodyum borat ile borik asit ve türevlerinin lokasyon çalışmaları yürütülmüş ancak tümör içindeki bor konsantrasyonlarının yeterli miktarda olmadığı saptanmıştır [210]. Dokudaki dağılım özelliklerinin ve fizikokimyasal davranışlarının geliştirilmesi amacıyla aromatik boronik asitler konusunda çeşitli çalışmalar başlatılmıştır. Yüksek lipofilik karakterdeki bileşiklerin, beyinde etkin konsantrasyonlarda biriktikleri ve CNS toksisitesine sahip oldukları anlaşılmış olmakla birlikte tümör:beyin oranlarının düşük olduğu gözlenmiştir [211]. Bu gelişmelerden sonra 4-dihidroksiborilfenilalanin (BPA) sentezlenmiş ve biyolojik incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.53). Etkin tümör : kan oranlarına sahip olduğu anlaşıldıktan sonra melanomalosin ve malignant beyin tümörlerinin tedavisindeki kullanımlarına başlanmıştır. [212].



Şekil 2.53 : 4-Dihidroksiborilfenilalanin (BPA) bileşiği.

2.20.2 İkinci nesil BNCT ajanları: polihedral boranlar

Klasik borhidrüllere kıyasla daha üstün kimyasal ve hidrolitik kararlılığa sahip polyhedral boranlar $[B_{10}H_{10}]^{-2}$ ve $[B_{12}H_{12}]^{-2}$; ikinci nesil BNCT ajanlardır [213].

Sodyum dekahidrodekaborat $Na_2B_{10}H_{10}$ bileşiğinin potansiyel BNCT ajanı olduğu yapılan çalışmalarda mgbor/kg mertebesindeki toksisitesinin borik asidinkine kıyasla %50 olduğu görülmüştür. $[B_{12}H_{12}]^{-2}$ anyonu için de benzer düzeylerde toksisite değerleri ölçülmüştür [214]. Damar yoluyla alındığında, $Na_2B_{10}H_{10}$ 'un beyin tümöründe yüksek konsantrasyonlarda biriktiği, sağlıklı beyin dokularındaki miktarın düşük olduğu ve sistem toksisitesinin düşük olduğu görülmüştür. Ancak kan damarlarında ciddi hasarlara neden olduğundan bu ajanın klinik uygulamaları gerçekleştirilememiştir. Daha düşük toksisiteli başka bir polyhedral bileşiği olarak; $Na_2B_{12}H_{11}SH$ (BSH) geliştirilmiştir. Ancak bu bileşiğin de karaciğer enzimlerinin etkinliğini düşürdüğü bildirilmiştir [215].

2.20.3 Üçüncü nesil BNCT ajanları; hedefe yöneltilmiş bor tanecikleri

BNCT'nin başarılı olabilmesindeki en önemli faktör; tümör hücrelerine görece yüksek miktardaki bor bileşiğinin seçimli olarak iletilmesidir. Aynı zamanda, etrafta bulunan doku hücrelerindeki sağlıklı dokuların zarar görmemesi için bor miktarının minimum düzeyde tutulması gerekmektedir. Bu amaçla “hedefe yöneltilmiş” bor bileşiklerinin hedef tümör hücresine iletimi için tanıma faktörleme konjugasyon, damarda yakalama veya hayati öneme sahip bileşiklere katılma gibi farklı stratejiler geliştirilmiştir. Üçüncü nesil bor iletim ajanları; kararlı bor grubunun veya bor kafesinin hidrolitik kararlılığı yüksek bağlanma çeşitleri ile tümör-hedefli türe bağlı gruplardan oluşmaktadır. Bu gruplara örnek olarak; düşük molekül ağırlığına sahip biomoleküller veya monoklonal antikorlar (mAb) verilebilir. Seçimli hedefleme özelliklerine sahip düşük moleküler ağırlıklı biyomoleküller; kemoterapi, fotodinamik terapi veya antiviral terapilerin çeşitli kademelerinde görev alırlar [216].

Çeşitli bor içeren porfirin türevleri; (klorin, bakteriyoklorin, tetra benzoporfirin, korrol ve ftalosiyanın makrohalkaları gibi) sentezlenerek BNCT'deki olası kullanımları incelenmiştir. Bu bileşik sınıfı, BNCT'de iletim aracı olarak kullanımlarına imkan veren çeşitli özellikler sergilemektedir. Bu üstün özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

1. Baskın (etkin) tümör seçicilikleri ve tümörde uzun süre tutunabilmeleri
2. Düşük karanlık toksisiteleri
3. Fotodinamik terapide kullanımlarına olanak sağlayan, ışık aktivasyonu ile sitotoksik oksijen türevlerini üretebilme kabiliyetleri
4. DNA ve RNA 'ya bağlanma kabiliyetleri
5. Dokuya lokalize olan borun tespitini ve tedavi planlamasını kolaylaştıran floresans özellikleri
6. Biyodağılım ve farmokinetik özelliklerini koruyarak çeşitli metal iyonları ile kararlı yapıları *in vivo* şekilde oluşturabilmeleri

FDA; erken ve ilerlemiş aşamalarındaki melanomanın, akciğer kanserlerinin, yemek borusu kanserlerinin PDT ve çok farklı hastalıkların tedavisi için yürütülen klinik çalışmalarda kullanılan iki adet porfirin bazlı ilacı onaylamıştır [217]. Tümörlerde yüksek miktarlarda birikimlerini ve tümörde uzun süre tutunabilmelerini sağlayan

faktörler olarak; plazma proteinlerine, özellikle düşük yoğunluklu lipoproteinlere, *in vivo* bağlanmaları, tümör hücrelerindeki makrofaj içeriğinin yüksek olması (toplam tümör hücre popülasyonunun %20-50'sini oluştururlar), düşük hücre içi pH'ına sahip olmaları (laktik asidin yüksek düzeyde olması nedeni ile) pasif difüzyon ve yüksek damar geçirgenliği ile neoplastik dokularının lenfotik temizlenmelerinin yetersiz olması; tümörlerde yüksek miktarlardaki birikimlerini ve tümörde uzun süre tutunabilmelerini sağlayan faktörler olarak sıralanabilir [218].

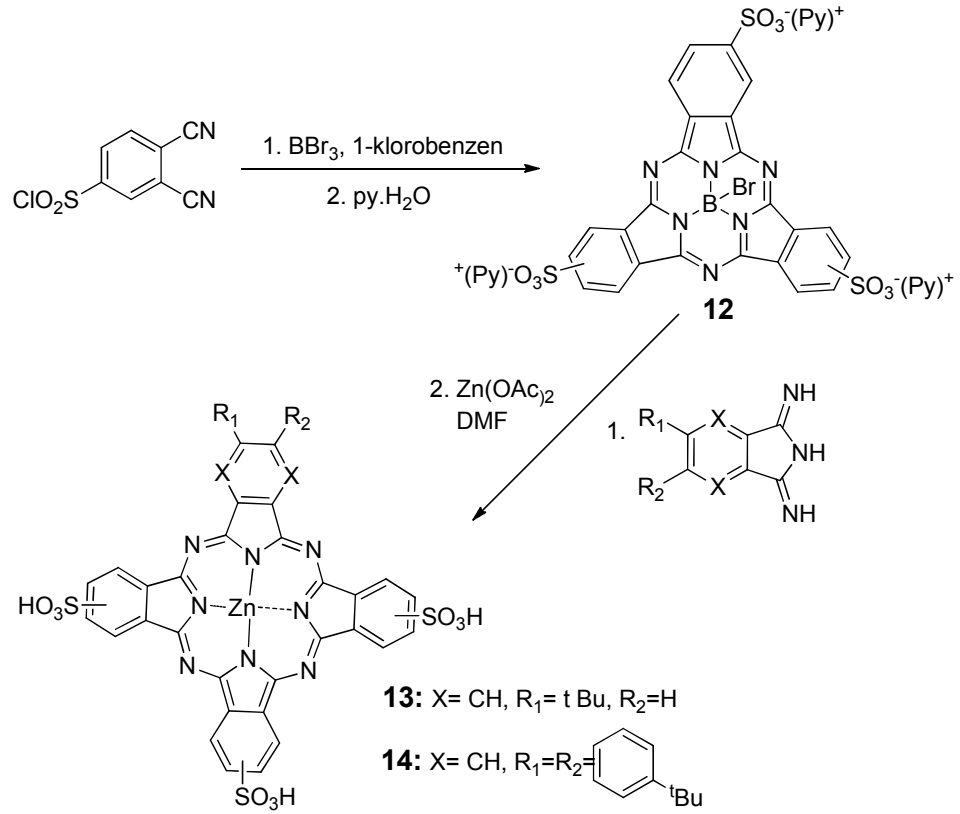
2.21 Bor İçeren Tetrapiröl Türevi Makrosiklik Halkalara Genel Bir Bakış

2.21.1 Merkezde bor içeren piröl türevi makrosiklik halkalar

2.21.1.1 Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler (Sub-Pc) ilk olarak Kobayashi ve grubu tarafından ftalosiyenin sentezinde ara madde olarak kullanılmak amacıyla sentezlenmiştir Kobayashi'nin grubu ZnPc tri-tert-butil BsubPc'in süksinimid veya diiminoisoindolin ile muamelesi sonucu asimetric süstitüe ftalosiyeninlerin %13 ve %8-20 verimle sentezini gerçekleştirmişleridir. Ancak sentezlenen bu ftalosiyeninler suda çözünmemektedir [219].

Aynı yöntem trisulfolanmış SubPc sentezi için kullanılmıştır. Bu yöntemde 4-(klorosülfonil) ftalonitril ve BBr₃ 'ün klorometandaki çözeltisi; tris(4-klorosülfonil) SubPcBBr'nin pridinyum tuzunu verecek şekilde reaksiyona girmişlerdir (Şekil 2.54).



Şekil 2.54 : Sübstitüe ZnPcS₃ bileşiklerinin trisülfolanmış subftalosiyanıninden sentezi.

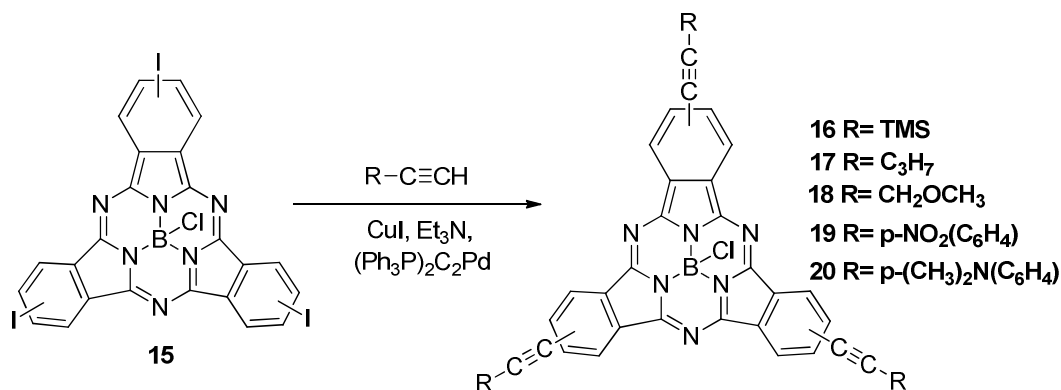
Diiminoisoindolin türevleri ile halka genişlemesi düşük sıcaklıkta (50 °C) DMSO içerisinde trisülfolanmış H₂PcS₃ (**12**) %30 verimle elde edilmiştir. Daha sonraki aşamada kuru DMF'te Zn(OAc)₂ ile Zn türevleri (**13,14**) elde edilmiştir. Elde edilen sübstitüe H₂PcS₃ (t-Bu)benzoveya (t-Bu)-nafto gruplarının katılması in vitro hücre fotoinaktivasyon etkinliklerini arttırırken dördüncü bir sülfobenzo(ZnPcS₄) veya hacimli difenilpirazilo gruplarının (ZnPcS₃) ana bileşiğinin aktivitesini azalttığı görülmüştür [220].

Subftalosiyanınler, ftalonitril bileşiğinin BX₃,BAr₃ veya BR₃ gibi boranların varlığındaki siklotrimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanır [221].

Bor türevlerinin birçok fonksiyonel gruba karşı yüksek reaktivitesi SubPc halkasının periferik konumlarına farklı tip sübstitüentlerin katılmasına engel olmaktadır. Bu nedenle sadece belirli sübstitüentlerin, ter-t-butil, nitro, iyodo, tiyoeter, sülfon ve sülfonik asit içeren SubPc'lerin hazırlanması gerçekleştirilebilmektedir [221,222].

Torres tarafından gerçekleştirilen çalışmada SubPc'lerde ilk kez alkinlerin metal yönlendirmeli çapraz kenetlenme ile C-C bağ oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu

çalışmada, triiyodosubftolosiyenin(I) (15), terminal alkinlerle bis[trifenilfosfin]paladyum(II) klorür ve bakır (I) iyodür varlığında trietilamin içerisindeki reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında, argon ortamındaki reaksiyon sonucunda alkinil SubPc'ler elde edilmiştir (Şekil 2.55)[223].



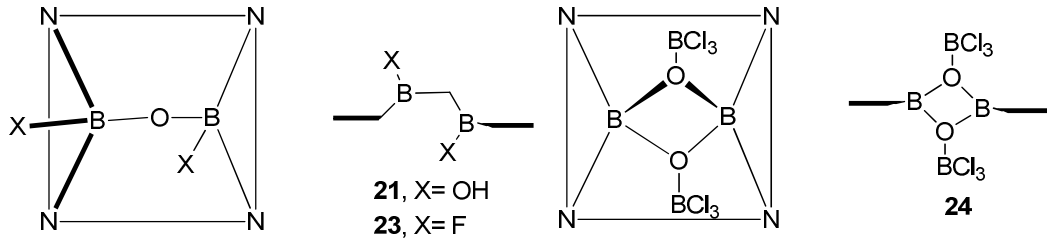
Şekil 2.55 : Alkinil subftalosiyeninlerin sentezi.

2.21.1.2 Merkezde bor içeren porfirinler

Son zamanlardaki çalışmalarda genelde bor direkt olarak makrohalka iskeletinde veya makrohalka merkezinde yer almamaktadır. Brothers ve grubunun 1994 yılında ilk kez gerçekleştirdikleri bor porfirinin yapısal karakterizasyonu bu durumun değişmesine neden olmuştur [224]. Daha önceki yıllarda Carrona ve Tsutsui'nin gerçekleştirdiği çalışma yeniden incelendiğinde [225]; 5,10,15,20-tetra-p-tolilporfirin (H₂(ttp)) bileşiğinin reaksiyonundan [B₂O(OH)₂(ttp)] (21) bileşiği benzer şekilde 5,10,15,20-tetra-p-kloroporfirin (22)'nin BF₃.Oet₂ 'nin eser miktarda su içeren klorobenzendeki reaksiyonu sonucu [B₂OF₂(TpClpp)] formülüne sahip 23 bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.56) [226].

23 nolu bileşik kristallendirilip X-Işını Kristalografisi, merkezde eşdeğer olmayan 2 adet bor atomu ile farklı koordinasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Herbir bor atomu, komşu 2 adet azot atomu ile bağ yapmıştır. Bor atomlarından biri azot atomlarının oluşturduğu düzelemin içine doğru yönelirken diğeri bu düzlemin dışına doğru yönelmiştir. Bu nedenle, flor atomları makrohalkanın zıt konumlarında konumlanmıştır, biri porfirin merkezinin az ya da çok üzerine doğru diğeri ise dışarıya doğru yönelmiştir. Bu 'threaded through' geometri düzlemsel olmayan makrohalka konformasyonuna neden olur. Bu konformasyonda herbir bor atomuna bağlı pirol halka çiftlerinin herbiri düzlemin farklı yönlerine doğru konumlanmışlardır [226].

$\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$ 'nin **22** ile reaksiyonu sonucu **24** nolu yapı elde edilmiştir. Kristal yapı analizleri, **24** nolu yapının emsalsiz ve farklı porfirin merkezine sahip bir porfirin olduğunu göstermiştir (Şekil 2.56). Çıkıntılı yapısı 4-üyelü B_2O_2 halkasının porfirin merkezinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Herbiri komşu azot atomlarına bağlı 2 adet bor atomu, molekül düzleminde bulunurken, oksijen atomları BCl_3 birimlerini taşımaktadır. B_2O_2 halkasının düzlemi porfirin düzlemine ortagonaldır. Porphirin makrohalkası düzlemseldir. Makrohalka boşluğunda, 2 adet küçük bor atomu içermesi nedeniyle makrohalka, göze çarpan belirgin şekilde düzlem içi bozunmaya uğrar. Makrohalka çekirdeği B-B düzleminde uzar. Daha önceki çalışmalardan porfirin makrohalkasının düzlem dışı bozunmalarla ne kadar esnek olduğu bilinmemektedir ancak **24** nolu bileşik ilk kez porfirinlerin düzlem içi bozunmaya da eğilimli olduğunu göstermiştir [227].



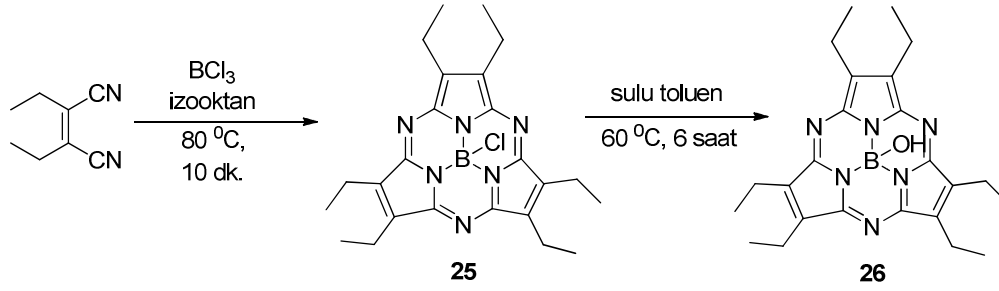
Şekil 2.56 : Merkezde bor içeren porfirinler.

2.21.1.3 Subporfirazinler

Subporfirazinler ilk kez 1,2-disiyanoolefinlerin bor trihalojenürlerle siklotrimerizasyonu sonucu Hanack tarafından sentezlenmiştir [228]. SubPc'lere kıyasla subporfirazinlerin sentezi daha zordur. Disiyanoolefinler, reaksiyon koşulları altında anyonik polimerizasyona eğilimlidirler. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarından kaçınılmalı ve BBr_3 gibi reaktivitesi yüksek reaktantlar SubPz'lerde dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır [229].

Bu çalışmada yeni subporfirazin (**25**) ve hidroksu formu (**26**) sentezi, cis-3,4-disiyano-3-hekzen ve BCl_3 'ün reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.57). cis-3,4-disiyano-3-hekzen'in siklotrimerizasyonu daha önceki SubPc sentezlerindeki reaksiyon koşullarına kıyasla daha ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. **25** bileşiğinin sentezinde çözücü olarak isooktan (2,2,4-trimetilpenten) kullanılmıştır. **25** bileşiğinin aksiyel konumundaki klorür ligantı, SubPc'lerde hidroksu türevlerine göre süstitüsyona daha yatkındır. **25** bileşiğinin sulu toluende ısıtılmasıyla hidroksi

türevi (**26**) ve μ -oxo-dimer türevi bileşikleri oluşmuştur. Dimer türevi bileşiğin, **26** nolu bileşikten izolasyonu gerçekleştirilememiştir [230].



Şekil 2.57 : Subftalosiyanin bileşiğinin hidroksi türevinin sentezi.

2.21.2 Süstitüent olarak bor içeren pirol türevi makrosiklik halkalar

2.21.2.1 Karboran kafesi içeren porfirinler

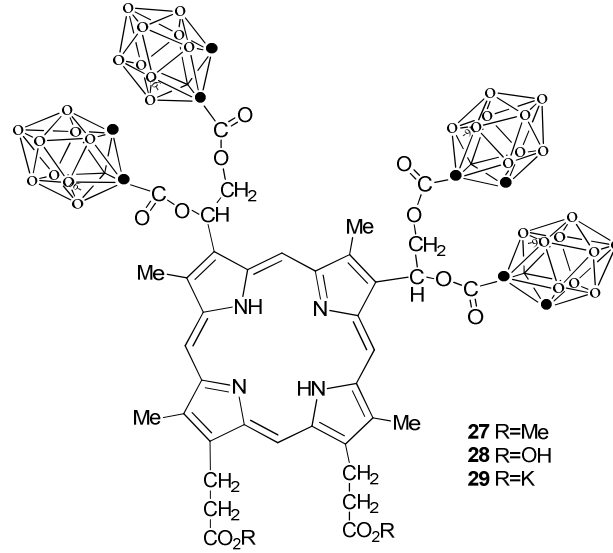
Stephen B. Kahl ve grubu 1990 yılında sterik engelli 4 adet karboran kafesi içeren 2,4-bis(α,β -dihidroksietil) döteroporfirin IX'un esterlerini hazırlamışlardır. Bu bileşik 1,2-dikarbo-kloso-dodekarboran-karboksilik asidin klorürlerinin, 4-dimetilaminopridin varlığında bisglikol ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [231].

Son yıllarda kanser tedavisinde kullanılmak üzere bor içeren bileşiklerin sentezi ilgi çekmektedir. Bor içeren bileşiklerin kanser tedavisindeki kullanımı bor-10 izotopunun α -partikül ve lityum-7 iyonu (2.4 MeV) oluşturmak amacıyla yavaş nötronlara reaksiyon vermesine dayanır. Ağır, yüklü partiküller olan ^4He ve ^7Li , dokularda 9 ve 5pm dar aralığında bulunur. İyonizan ışın tercihen tümörün içinde veya etrafında birikmelidir [232].

Bor nötron yakalama terapisi ikili bir terapi; ^{10}B ile etiketlenen bileşik öncelikle tümörde birikir ve ardından tümörlü alan, dış kaynaktan gelen yavaş nötronlarla uyarılır. Porfirin ve diğer azot içeren makrosiklik heterosiklikler birçok katı tümörde depolanır ancak bu birikimin mekanizması tam olarak bilinmemektedir [233].

Bir çalışmada; 4 adet kloso-karboran kafeslerinin porfirin makrohalkasına aside dayanıklı ester bağları ile bağlandığı bor içeren porfirinler (**27-29**) sentezlenmiştir (Şekil 2.58). Suda çözünürlük; diproponoik asit metil esterlerinin seçimli korunumunun kaldırılması ve ardından dipotasyum tuzları ile yer değiştirmesi sağlanmıştır [231].

Karboran esterler **27-29**; oda sıcaklığında 4,5 ekivalent karboran karbosiklik asit klörürlerin, 2,4-bis (α,β -dihidroksietil) detöroporfirin IX 'un dimetil esterinin kuru diklorometan içerisinde 4-dimetil amino pridin varlığındaki reaksiyonu ile %85-90 verimle sentezlenmiştir. Aynı zamanda eser miktarda bis-karbonil esteri de oluşmuştur [231].

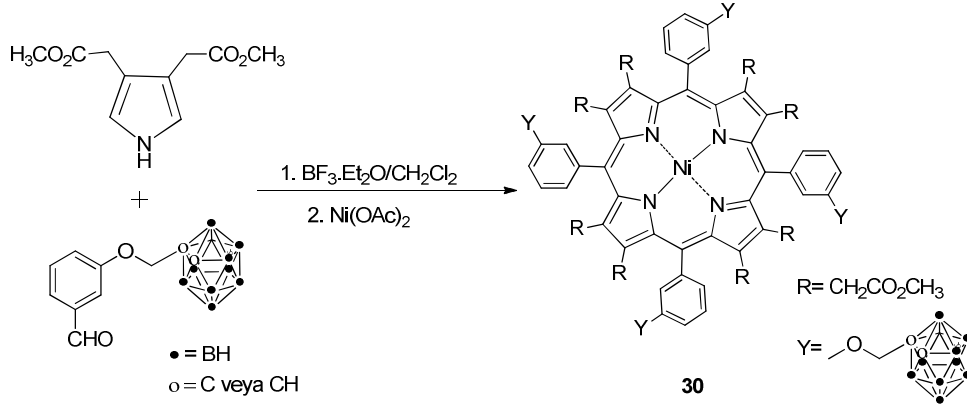


Şekil 2.58 : Ester bağları ile kloso-karboran kafeslerinin porfirin makrohalkasına bağlandığı porfirinler.

Tümör taşıyan kemirgenlerde gerçekleştirilen dağılım çalışmalarından oldukça ümit verici sonuçlar elde edilmiştir. Hücre altı yerleşimler mitokondriyalara karşı spesifik davranış sergilemiştir [234]. BOPP'nin, intraserebral tümörlü farelerde gerçekleştirilen in vivo çalışmalarda gereken düzeylerde tümör konsantrasyonlarının sağlanması için oldukça zehirli olduğunu göstermiştir. Tümör: beyin konsantrasyonları tatmin edici düzeylerin altında bulunmaktadır. Bu sonuçlar önceki çalışmaların sonuçları ile çelişmektedir ve BOPP'nin klinik olarak uygulanabilir bir BNCT ajanı olamayacağı anlaşılmıştır [204].

4 adet karboran fonksiyonel grup içeren nikel tetrafenilporfirin (**30**) sentezlenmesi amacıyla 3,4-diasetik asidin pirol dimetilesterleri susuz diklorometan içerisinde 3-o-karboranilmetoksi benzaldehit ile oda sıcaklığında azot ortamında reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.59). Bortriflorür eterat ilave edilerek karanlıkta 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Dikloro disiyano benzokinon ilave edilmiş ve 1 saat süreyle ısıtılmıştır. Çözücü uzaklaştırılmış ve nikel porfirin yapısının kloroform karışımına

nikel asetatın metanol çözeltisinin ilave edilip kaynatılması ile sağlanır. **30** porfirini %36 verim ile koyu kırmızı toz halinde elde edilmiştir [235].



Şekil 2.59 : Karboran gruplarını içeren nikel tetrafenilporfirin bileşiğinin sentezi.

En çok ümit vaadeden bileşik düşük toksitesi ile 4 adet karboran grubu taşıyan nikel tetrafenil porfirinlerdir. Bu bileşiğin bor bileşimi yaklaşık olarak %22'dir. Beyin tümörlerinin tedavisindeki olası kullanımı, farelerdeki tümör : normal beyin ve tümör:kan bor mikrodağılımı içeriğinin 4 gün sonunda 10-250 arasında değiştiğini göstermiştir. Tümör bor içeriğinin, terapi için gerekli olan konsantrasyon düzeyinde olduğu görülmüştür. Klinik öncesi çalışmalarda da aynı sonuçlar elde edilirse NiTCP veya onun bir analogunun ileride BNCT'nin klinik uygulamalarında bor taşıyıcı ajan olarak kullanılma ihtimali oldukça yüksektir [204].

2.21.2.2 Boran süstitüe porfirazinler

UV-GB absorpsiyon spektrumları, porfirazinlerin fotodinamik terapide kullanılabileceklerini göstermektedir. Ftalosiyanınlere göre daha az hidrofobik olmaları ve izomerlerinin bulunmaması porfirazinlerin biyolojik alandaki uygulamalarını arttırmaktadır [236].

Porfirazinlerin biyolojik sistemlerdeki kullanımlarıyla ilgili çalışmalarda genellikle dimetilamino ve tioeter gruplar ilgi çekmektedir. Halkalaşma reaksiyonu her zaman gerçekleşmemektedir. $-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOR}$ süstitüentli maleonitril bileşiğinin halkalaşma reaksiyonu incelendiğinde karşılaşılan zorluklar daha rahat anlaşılabilir. Alkoksid varlığı nedeniyle hızlı bir transesterifikasyon gerçekleşir. Bu nedenle $(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}_2)^-$ 'nin tioesterlerinin kullanımı uygun değildir. 3 metilen grubundan daha az sayıda metilen grubu içeren zincirlerde halkalaşma büyük ihtimalle sterik engel nedeniyle gerçekleşmez. Çok az örnekte halkalaşma 2 farklı maleonitril türevi

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Literatürde halkalaşmanın sonrasında modifiye edilen porfirazinlerle ilgili çalışmalar bulunmaktadır [237].

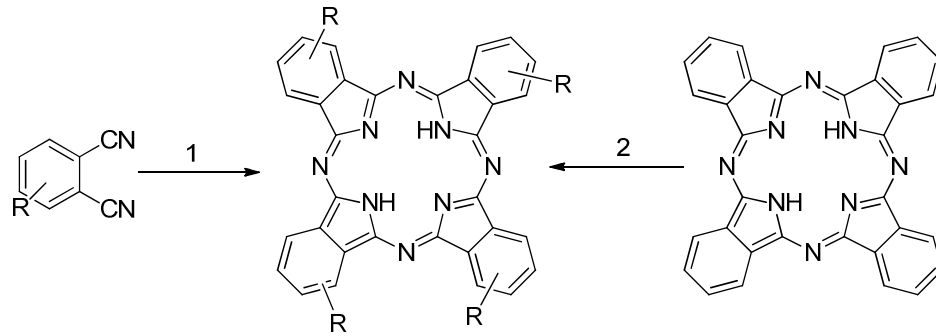
2.21.3 Karboran süstitüe ftalosiyaninler

2.21.3.1 Karboran bağlı dinitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile elde edilen ftalosiyaninler

Süstitüe ftalosiyanin 2 farklı yöntemle hazırlanabilir. Süstitüe ftalonitrillerin metal atomu varlığındaki katı faz kondenzasyonu ile ya da önceden hazırlanmış ftalosiyaninlerin türevlendirilmesi ile. Bor içeren ftalosiyaninlerin hazırlanmasında 2 farklı strateji uygulanabilir (Şekil 2.60).

1. Borun daha erken bir aşamada ftalonitrile bağlanmasıyla
2. Önceden hazırlanmış ftalosiyanin türevindeki uygun fonksiyonel gruplara bor grubunun bağlanmasıyla

İkinci strateji teoride daha iyi sonuçlar verir. Özellikle ^{10}B reaktifleri içeren bor gruplarının yüksek verimlerde ftalosiyanine bağlanması sağlanır [238].



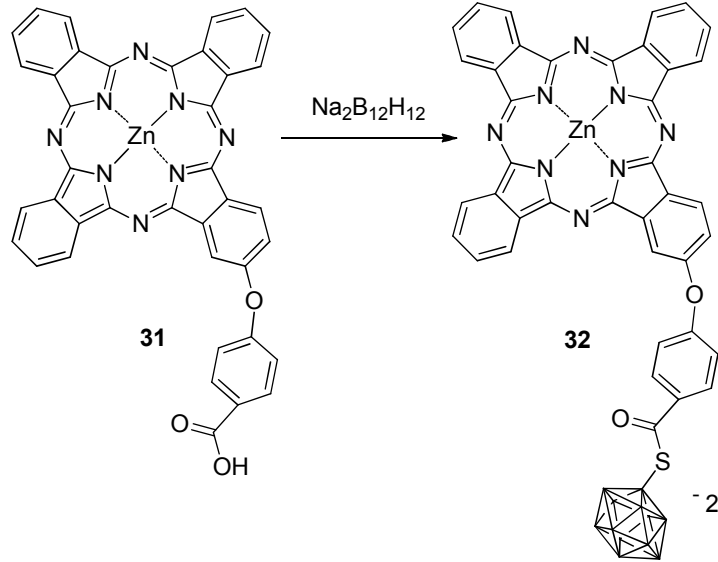
Şekil 2.60 : Bor içeren ftalosiyaninlerin hazırlanması için stratejiler.

İkinci yaklaşım Soloway tarafından borlu ftalosiyaninlerin sentezinde ilk defa kullanılmıştır. Soloway ve grubu süstitüe olmayan ftalosiyanini, tetra sülfonilklorür süstitüe ftalosiyanine dönüştürmüşlerdir. Ardından, bu ftalosiyanin p-aminofenil karboran ile reaksiyona sokulmuştur. Her bir ftalosiyanin molekülüne karşı 1,5 karboran kafesi içeren bir ftalosiyanin karışımı elde edilmiştir [239].

Simetrik süstitüe ftalosiyaninler söz konusu olduğunda tüm yan zincirlerin reaksiyonu gerçekleştirilemeyebilir. Bu nedenle ürünün bir karışım şeklinde elde

edilmesi kaçınılmaz bir sonuçtur. Monosübstitüe ftalonitrillerin halkalaşması 5 adet izomeri oluşumuna neden olur ve bu izomerler tam olarak ayrıştırılmaz [239].

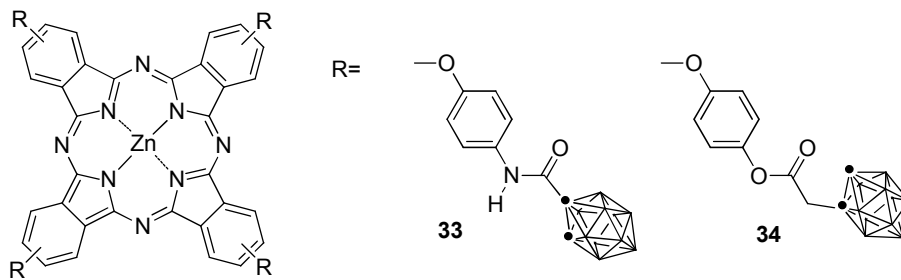
Tek bir sübstitüent varlığında, ftalosiyanın ünitesinin modifikasyonunda daha az sorun yaşanılır.



Şekil 2.61 : o-karboran türü sübstitüent içeren yeni tip ftalosiyanın.

Bu nedenle Fabris ve grubu tek bir $B_{12}H_{12}^{2-}$ grubu içeren bir ftalosiyanın (32) sentezlemişlerdir. Bu amaçla karboksi sübstitüe ftalosiyanın (31) $B_{12}H_{11}SH_2$ ile reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.61) [240].

Wohrle ve ekibi, o-karboran türünün amid ve ester bağlarıyla bağlandığı 2 adet yeni tip ftalosiyanın sentezlemişlerdir (Şekil 2.62). Karboran üniteleri; açıl klörürleri ile ftalodinitrillerin p-amino ve p-hidrosifenil esterleri ile reaksiyonu sonucu yapıya ilave edilmiştir. Halkalaşma sonucu %11 (33) ve %38 (34) verimle bor içeren ftalosiyanınlar elde edilmiştir. Ancak bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle *in vivo* uygulamaları gerçekleştirilememiştir [241].

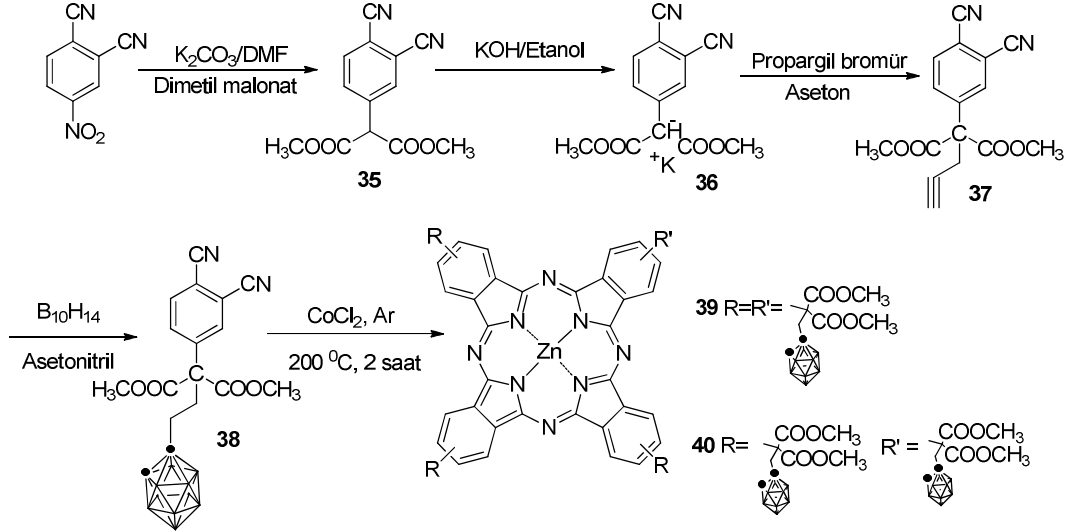


Şekil 2.62 : o-karboran türünün amid ve ester bağlarıyla bağlandığı yeni tip ftalosiyanınlar.

Bor içeren ftalosiyaninler ile ilgili araştırmalar, hem kimyasal hem de biyolojik değerlendirmeleri açısından daha başlangıç aşamasındadır. Porfirinlerde olduğu gibi ftalosiyaninlerin de olağanüstü kararlı metal bileşikleri ışık absorpsiyonu ile tümörün yerinin saptanmasında kullanılabilir. Ftalosiyaninler genelde porfirinlerden hem kimyasal hem de biyolojik açıdan daha kararlıdır ancak insanlarda, eser miktarda dahi ışına duyarlıdırlar. Biyolojik olarak çok az sayıda ftalosiyaninin kimyasal ve biyolojik olarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [215].

Ftalosiyaninler genellikle suda ve birçok organik çözücülerde çözünmemektedirler. Bu çözünürlük problemleri nedeniyle saflaştırılma ve karakterizasyonlarında sorunlar yaşanmaktadır. Bu nedenle borl içeren ftalosiyaninlerin tedavi edici çözeltiler içindeki çözünürlüğünün artırılması için hem lipofilik hem de hidrofilik sübstitüentler içeren türlerinin sentezi gerekmektedir. Bu amaçla Bahl ve ekibi 1996 yılında ilk kez suda çözünür borlu ftalosiyaninleri sentezlemişlerdir [242].

Suda çözünür tek bir kloso karboran kafesi içeren ftalosiyaninlerin ilk örneğini Soloway ve ekibi sentezlemiştir (Şekil 2.63). Ancak bu bileşiğin karakterizasyonu tam olarak gerçekleştirilememiştir [243].



Şekil 2.63 : Dekaboran sübstitüentler içeren ftalosiyaninlerin sentezi.

Dimetilmaleonitril (35) bileşiğinin, hedeflenen propargylftalonitril (37), bileşiğine dönüştürülmesi 2 adımda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 35 bileşiği potasyum malonat tuzuna (36) %83 verimle dönüştürülmüş ardından propargil bromür ile reaksiyona sokulmuştur. Yapıya bor katılması bu aşamada dekaloronun ($B_{10}H_{14}$), 37 bileşiğinin etinil grupları ile kondenzasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Karboran

39 nolu bileşiğin veriminin düşük olması (%27) borun daha sonraki basamaklardaki ilavesinin daha avantajlı olduğunu gösterir. **38** nolu bileşik ve kobalt (II) klörürün 210 °C’de 8 saat süreyle kaynatılması sonucu dekarboksilat ftalosiyanin (**40**) bileşiği oluşmuştur [242].

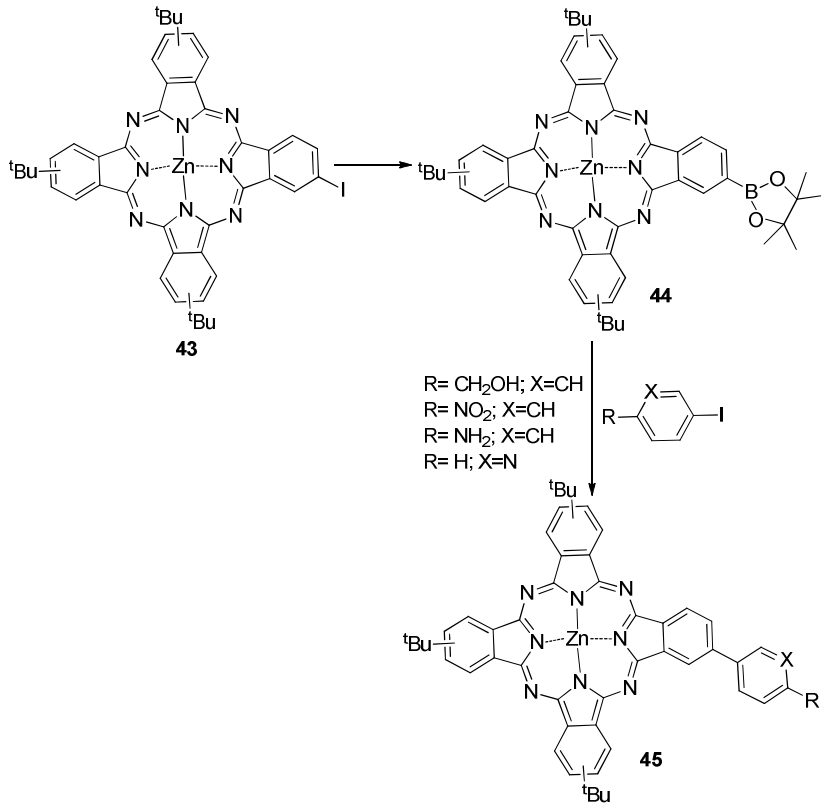
Sonraki uygulamalar; bor içeren porfirin ve ftalosiyanın türevlerinin etkili fotodinamik aktivite ve neoplastik hücrelere karşı seçicilik göstermesi gerekmektedir. Bu gereklilikleri karşılayabilen bor içeren ftalosiyanın türevi Fabrisa tarafından sentezlenmiştir [240].

Kuru THF içerisinde bulunan 2-(4-karboksifenoksi) ftalosiyanimato Zn(II) (**41**) bileşiğine N-etilmorfin (NEM) ve etil formiyad ilave edilmiştir. Reaksiyon tamamlanana kadar karışım 0 °C'de tutulmuştur. Ardından N-etilmorfin ve 10dk sonra disodyum borokaptatın 2 ml kuru THF'teki çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 8 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 12 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma dietil eter ilavesi ile çökelti oluşmuştur. Kloroform ile yıkamaların ve etil eter ile asetondan çöktürme ile %70 verimde ftalosiyanın **42** elde edilmiştir (Şekil 2.64) [240].

2.21.4 Bor sübstitüentleri içeren ftalosiyanınların Suzuki-kenetlenme reaksiyonlarında kullanımı

Literatürde, halojenlenmiş ftalosiyanın ve aril boronik asitlerin kullanıldığı Suzuki kenetlenme reaksiyonlarına az sayıda örnek bulunmaktadır. Ancak bor içeren ftalosiyanınların kullanıldığı kenetlenme reaksiyonuna örnek çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bor içeren ftalosiyanınların Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında arilhalojenürlerle kullanılması için bor içeren ftalosiyanın sentezi Ali ve grubu grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür, yeni asimetrik Pc-Pc heterodimerlerin ve Pc-temelli dallanmış triadların (Pc-(Pc)₂) sentezine olanak sağlamıştır. Birçok farklı arilboranat hazırlama yaklaşımlarından uygun olan boranat ve arilhalojenür arasındaki Pd-katolizli kenetlenme reaksiyonu yöntemidir. Bu tip reaksiyonlarda genellikle pinakolboran ve bis(pinakolato) diboran bileşikleri kullanılmaktadır [245].

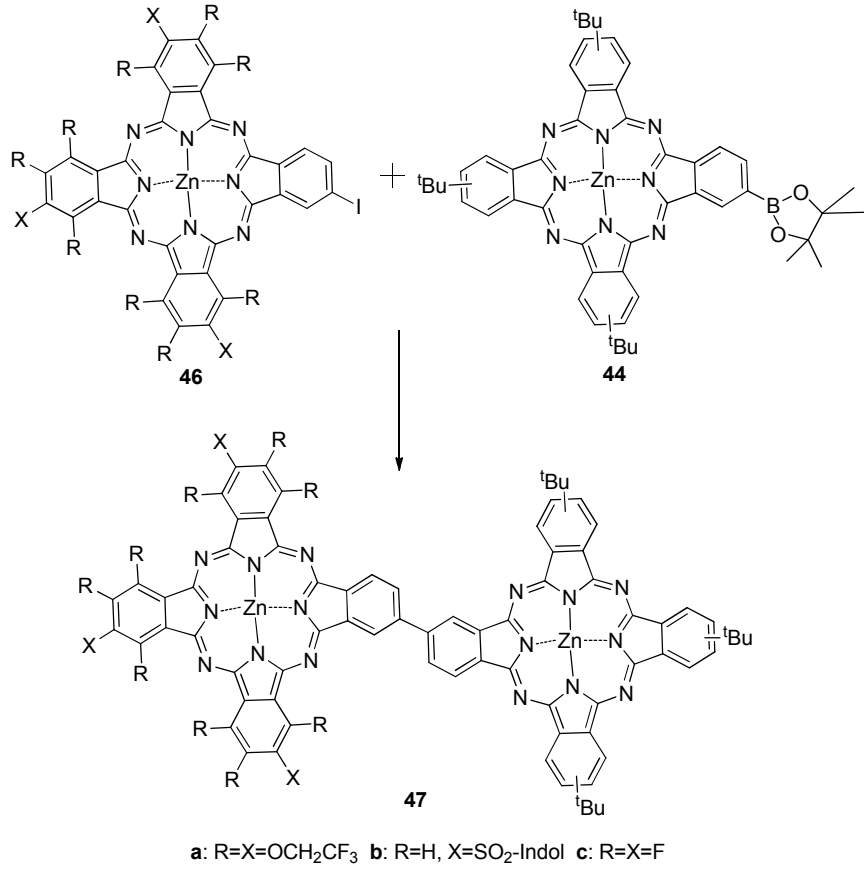
43 bileşiği ve bis(pinakolato) diboranat DMF içerisinde argon ortamında 2 saat süreyle 90 °C'de, katalizör olarak PdCl₂(dppf) ve baz olarak potasyum asetat varlığında kenetlenmiştir. Saflaştırmanın ardından bor içeren ftalosiyanın **44**, %70 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.65) [245].



Şekil 2.65 : Borlu ftalosiyanın bileşiğinin Suzuki reaktifi olarak kullanılması.

44 nolu bor içeren ftalosiyanın bileşiğinin çeşitli süstitüe arilhalojenürlerle DMF içerisinde argon ortamında 90 °C’deki PdCl₂(dppf)’in katalizör olarak kullanıldığı ve %2 sulu sodyum karbonat varlığındaki kenetlenme reaksiyonu ile **45** nolu ürün %70-80 verimle izole edilmiştir.

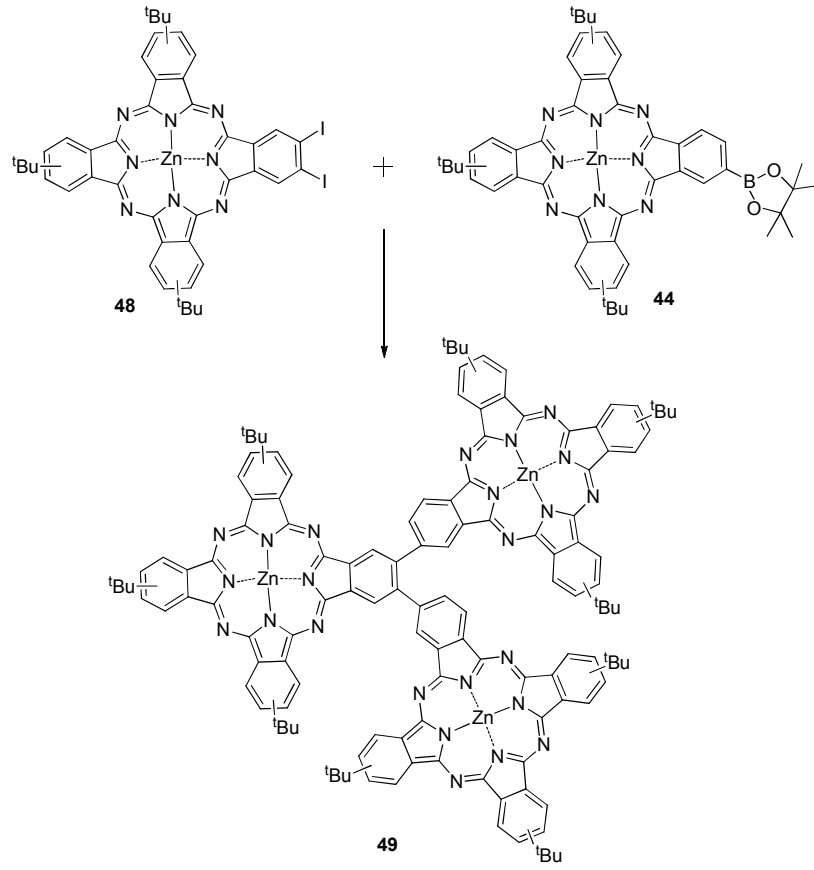
Pc-Pc heterodimerlerin sentezinde borlu ftalosiyanın **44** bileşiği Suzuki reaktifi olarak kullanılmıştır (Şekil 2.66). Bu yeni yaklaşım bor içeren ftalosiyanın **44**’ün süstitüe monoiyodo-ftalosiyanın (**46**) bileşiğinin kenetlenmesini içerir [246].



Şekil 2.66 : Pc-pc heterodimerlerin sentezinde borlu ftalosiyanın bileşiğinin Suzuki reaktifi olarak kullanılması.

Bor içeren ftalosiyanın kompleksi ve monoiodo tridodekis(2,2,2-trifloroetoksi) (**46**) 1:1,1 molar oranda argon ortamında toluende çözünmüştür. Katalizör olarak tris(dibenzilenaseton)dipaladyum (Pd_2dba_3) ve ligand olarak S-Fos, baz olarak potasyum fosfat ilave edilmiş ve 90 °C’de 3 saat kaynatılmıştır.

Bu Pc-reaktifi Pc-(Pc)_2 dallanmış triadının sentezinde kullanılmıştır. Pc-bor içeren kompleks (**44**) ve 2,3-diiyodo-9,16,23-tri-tert-butil ZnPc (**48**) 1:2.2 molar oranda toluende ısıtılmıştır. Reaksiyon sonucu 2 farklı ürün elde edilmiştir. İlk ürünün homo-kenetlenmiş dimer ve ikinci ürünün Pc-temelli triad (**49**) olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.67) [246].



Şekil 2.67 : Pc-temelli triad bileşiğinin sentezi.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Tetrapirel türevleri arasında yer alan ftalosiyanin (Pc) bileşikleri, 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaniner, yapısal olarak porfirinlerle benzetmekle birlikte doğal olarak bulunmayan, tamamen sentetik maddelerdir. Bu bileşikler üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyaninlere üstün fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmaktadır. Ftalosiyaninler; kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Bununla birlikte kimyasal modifikasyonlarla ftalosiyaninlere amaca uygun özellikler kazandırılabilir. Halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlayabilen ftalosiyaninlerin moleküler yapıları; izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla değiştirilebilir. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştirebilen çok farklı süstituentleri makrosiklik yapısına bağlanmak mümkündür. Şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sistemlerinden dolayı genellikle mavi-yeşil renkli olan ftalosiyaninler; boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninler bu klasik kullanımlarının dışında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Tıp kimyasında; enzim inhibitörü, kuvvetli ve seçici serin proteaz inhibisyonu gibi ilginç uygulamaları nedeniyle organoboron bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu oldukça fazla ilgi çekmektedir. Organoboron bileşiklerinin en önemli uygulamalarından biri de bu bileşiklerin Bor Nötron Yakalama Terapisinde antikanser ajanı olarak kullanılmalarıdır. Ayrıca boronik asit $[RB(OH)_2]$ ve ya boronat esterleri $[RB(OR')_2]$ içeren bileşikler, floresans, elektro-optik ve linear olmayan optik özellikler gösteren malzemeler olarak da kullanılmaktadırlar. Boranatların kolaylıkla bulunabilen başlangıç malzemelerinden tek basamaklı reaksiyonlar ile sentezlenmesi bu yapıların üstün özelliklerindendir. Boronat bileşiklerinin sentezinde; şelat etkisi özellikleri nedeniyle ONO donor atom grubuna

sahip üç dişli ligandların kullanılması, geçiş metalleri ve ana grup elementlerinin stabilizasyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu bileşikler; koordine ve N-B ve kovalent B-O bağlarının (bor atomunun dörtlü koordinasyon oluşturması) varlığı nedeniyle hidrolitik ve oksidatif kararlılık sergilemektedirler.

Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler üzerindeki araştırmalar ülkemizde son 25 yıl içerisinde büyük gelişme göstermiştir. Bu alanda yayınlanan makaleler ve uluslararası toplantılarda sunulan tebliğler bunun önemli kanıtlarıdır. Öte yandan dünya bor rezervlerinin % 70'ten fazlasını bulunduran bir ülke olarak, bor kimyası önemle üzerinde durulması gereken bir konudur. Tezimizde bu iki konuyu birleştirerek bor içeren yeni ftalosiyanın türevlerinin ve öncü bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın ilk kısmında; salisilaldimin grubu içeren ftalonitril ve bu ftalonitrilin boronik asit esteri sentezlerinin gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla ilk olarak 4-(4-formil-3- hidroksifenoksi)ftalonitril (1) bileşiği, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 2,4- dihidroksibenzaldehit ile baz-katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu ile elde edilmiştir. Fenilboronik asit ile esterleşme reaksiyonu için gerekli olan Schiff Bazı yapısına sahip ftalonitril türevinin sentezini için 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril (2) bileşiği, eşit molar miktarlarda kullanılan 1 nolu bileşik ile 2-aminofenolün etanol içerisindeki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Schiff bazı yapısındaki 2 bileşiğinin fenilboronik asit ile THF içerisinde geri soğutucu varlığında kaynatılmasıyla 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin fenilboronik asit esteri (3) sentezlenmiştir. Yapısında bulunan koordine B-N ve kovalent B-O bağları nedeniyle 3 bileşiği hidrolize karşı dayanıklılık sergilemektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında; sübtitüent olarak Schiff bazı gruplarının boronik asit esterlerini taşıyan çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bor reaktifinin reaksiyon verebileceği iki adet aktif gruba sahip olması nedeniyle 2,9,16,23-tetra-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]ftalosiyanatocinko(II) bileşiği tercih edilmiştir. Bu salisilaldimin sübtitüentli ftalosiyanın bileşiğinin fenilboronik asit ile etanol/toluen (1/8) karışımı içerisinde geri soğutucu varlığında 12 saat süre ile kaynatılmasıyla periferik konumlarında 4 adet Schiff bazı gruplarının benzenboronik asit esterlerini taşıyan çinko ftalosiyanın bileşiği (4) elde edilmiştir.

Esterleşme reaksiyonu sırasında açığa çıkan suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması Dean-Stark tuzağının kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Benzenboronik asidin ikinci –OH grubu ile etanolün kondenzasyonu sonucu yapıya etoksi grubunun dahil edilmesiyle Schiff bazı esterlerinin çözünürlüğünün artırılması amacıyla esterleşme reaksiyonunda difenilboronik asit yerine benzenboronik asit tercih edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise; makrohalka çekirdeğine direkt bağlı olan 4 adet salisilidenimino sübstitüente sahip 2,9,16,23-tetra(salisilaldimino)-ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiğinin trifenilboran ile THF içinde azot atmosferi altında 5 saat süre ile geri soğutucu varlığında kaynatılmasıyla 2,9,16,23-tetra(salisilaldimino)ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit esteri (5) sentezlenmiştir.

Küçük moleküllü dioksaazaborakanların sentezi ve karakterizasyonu konusundaki çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde gerçekleştirilirken arilboronik ester sübstitüe ftalosiyanın türevleri konusunda daha önce herhangi bir çalışma yapılmadığından çalışmanın son kısmında tetrakis[2-bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalosiyanın ve bu ftalosiyanın bileşiğinin öncü bileşiği ile fenilboronik asit esterlerinin hazırlanması düşünülmüştür. Bu amaçla ilk olarak içerdiği serbest hidroksi grupları ve azotun bağ yapmamış elektron çifti üzerinden bor atomu ile kompleks oluşturabilen ftalosiyanın öncü bileşiği, 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6), 4-nitroftalonitrilin trietanol amin ile potasyum karbonat varlığında kuru DMF içerisindeki aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. 6 nolu bileşik ve fenilboronik asidin etil asetat içerisinde geri soğutucu varlığında gerçekleştirilen kompleksleşme reaksiyonu sonucu 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesteri (7) sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında; periferik konumlarında bis(2-hidroksietil)amino)etoksi sübstitüentlerini taşıyan 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiği (8); dinitril türevi 6'nin susuz çinko (II) asetat ile baz olarak birkaç damla 1,8-diazobisiklo [5.4.0]undek-7-en (DBU)'un bulunduğu reaksiyonundan %67 verimle elde edilmiştir. 6 bileşiğinin siklotetramerizasyonu; bileşiğin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde 135 °C'de 15 dakika süreyle mikrodalga ışımasına mahruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanın 8 ve fenilboronik asidin, 24 saat süreyle başlangıç maddelerinin çözünürlüğünün artırılması amacıyla DMSO/Toluen (1/20) karışımı

içerisinde kaynatılmasıyla fenilboronik azaester sübstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiği (9) bileşiği elde edilmiştir. Suyun azeotropik olarak uzaklaştırılması için Dean-Stark aparatı kullanılmıştır. Ftalosiyanın makromolekülünden kaynaklanan sterik ve çözünürlük engellemeleri nedeniyle dioksazaborakan sübstitüe ftalosiyanın bileşiği (9) %44 gibi düşük bir verimle elde edilebilmiştir.

Sentezlenen tüm yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyanınların yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ¹H NMR, ¹¹B NMR, ¹³C NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca 2,9,16,23-tetra(salisilaldimino)-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin difenilboronik asit esterindeki borlu gruplarının; absorpsiyon, floresans emisyon ve uyarılma spektrumları üzerine etkileri incelenmiştir. Çinko ftalosiyanın kompleksinin (5) benzokinon ile THF içerisindeki floresans sönümlenmesi ve fotobozunmaya karşı olan kararlılığı incelenmiş, floresans kuantum verimleri ve singlet oksijen kuantum verimi tespit edilmiştir. 5 bileşiği için elde edilen veriler, bu ftalosiyanın türevinin sentezinde kullanılan başlangıç salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanın bileşiğinin verileriyle kıyaslanarak bor atomlarının etkileri incelenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Scinco S-3100 UV/ Vis spektrometre
^1H NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz spek. Varian Unity Inova 500 MHz spek.
^{11}B NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz spek. Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz spek.
^{13}C NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz spek. Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz spek.
Elementel Analiz	: Thermo Flash EA 1112
Floresans Spektrometresi	Varian Eclipse spek.
Mikrodalga Sentez Sistemi	: CEM Discover SP

4.2 Kullanılan Maddeler

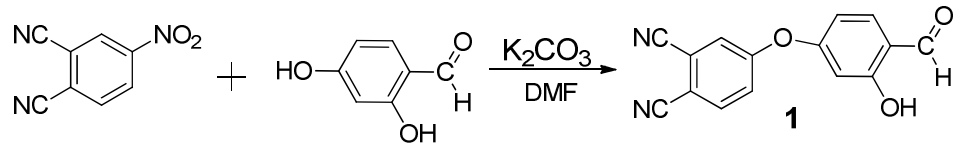
Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32' lik amonyak, tiyonil klorür (SOCl_2), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), magnezyum sülfat (MgSO_4), dietileter, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform (CHCl_3), diklorometan (CH_2Cl_2), çinko(II)asetat, tetrahidrofuran (THF), sodyum hidroksit (NaOH), aseton, HCl çözeltisi, aktif kömür, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2-aminofenol, fenilboronik asit, 3 Å moleküler elek, trifenilboran, trietanolamin, etil asetat, sodyum sülfat (Na_2SO_4), 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU), 2-(dimetilamino)etanol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Salisilaldimin Grubu İçeren Ftalonitril ve Boronik Asit Esterinin Sentezi

5.1.1 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (1) sentezi

4-Nitroftalonitril [41] (1,0 g, 5,78 mmol) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit (1,197 g, 8,66 mmol) 10 ml kuru DMF içerisinde çözünür. Çözünme tamamlandıktan sonra iyice öğütülmüş susuz potasyum karbonat (4,2 g, 30 mmol) reaksiyon karışımına posiyonlar halinde 2 saat süre içinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında azot atmosferi altında 48 süreyle etkili bir şekilde karıştırılır. Reaksiyon TLC kullanılarak takip edilir. Reaksiyon karışımı 250 mL buzlu suya dökülür ve 30 dakika süreyle karıştırılır. 1 N HCl çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'ı 1' e ayarlanır. Çöken katılar süzülür, filtrat nötral olana kadar su ile yıkanır. Daha sonra çökelti etanolde çözülür ve elde edilen çözelti aktif kömür varlığında 30 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti sıcakken süzülür ve çözücüsü vakumda uçurulur. Elde edilen katı ürün hegzan ile yıkanır ve vakumda kurutulur. $C_{15}H_8N_2O_3$; Verim: 0,488 gr (% 32), E.N. 181 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



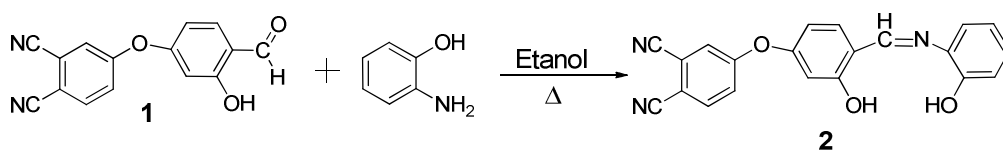
Şekil 5.1 : 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (1) sentezi.

Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	68,18	3,05	10,60
Pratik	68,27	3,25	10,54

5.1.2 4-(3-hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril (2) sentezi

200,0 mg (0,757 mmol) 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (1) bileşiğinin 20 mL etanoldeki çözeltisine, 2-aminofenolün (90,8 mg, 0,832 mmol) 15 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır ve bu çözelti sıcakken süzülür. Filtrat çözücüsü uçurularak kurutulur. 2 nolu bileşik kıvılcık-kahverengi katı olarak elde edilir. $C_{21}H_{13}N_3O_3$ Verim: 0,220 gr (% 82), E.N. 214 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis spektrumları ekteedir.



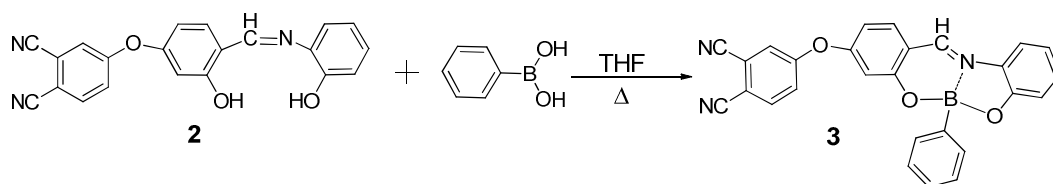
Şekil 5.2 : 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-fenoksi)ftalonitril (2) sentezi.

Çizelge 5.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	70,98	3,69	11,83
Pratik	71,12	3,45	11,75

5.1.3 4-[3-hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi]ftalonitrilin boronik asit esterinin (3) sentezi

100 mg (0,28 mmol) 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin 25 mL THF içerisinde çözülür ve ardından 34 mg fenilboronik asidin (0,28 mmol) 15 mL THF'teki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 100 mL yuvarlak reaksiyon balonunda, esterleşme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan suyun uzaklaştırılması için 3 Å moleküler elek (1,20 g) varlığında geri soğutucu altında 6 saat süreyle kaynatılır. Bu sürenin ardından, reaksiyon karışımı moleküler eleklerin uzaklaştırılması için süzülür. Çözücü düşük basınçta uzaklaştırılır ve ürün hegzan ile yıkanarak kurutulur. $C_{27}H_{16}BN_3O_3$ Verim: 97 mg (%78), E.N. 140 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR ve UV-vis spektrumları ekteedir.



Şekil 5.3 : 4-[3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-fenoksi]ftalonitrilin boronik asit esterinin(3) sentezi.

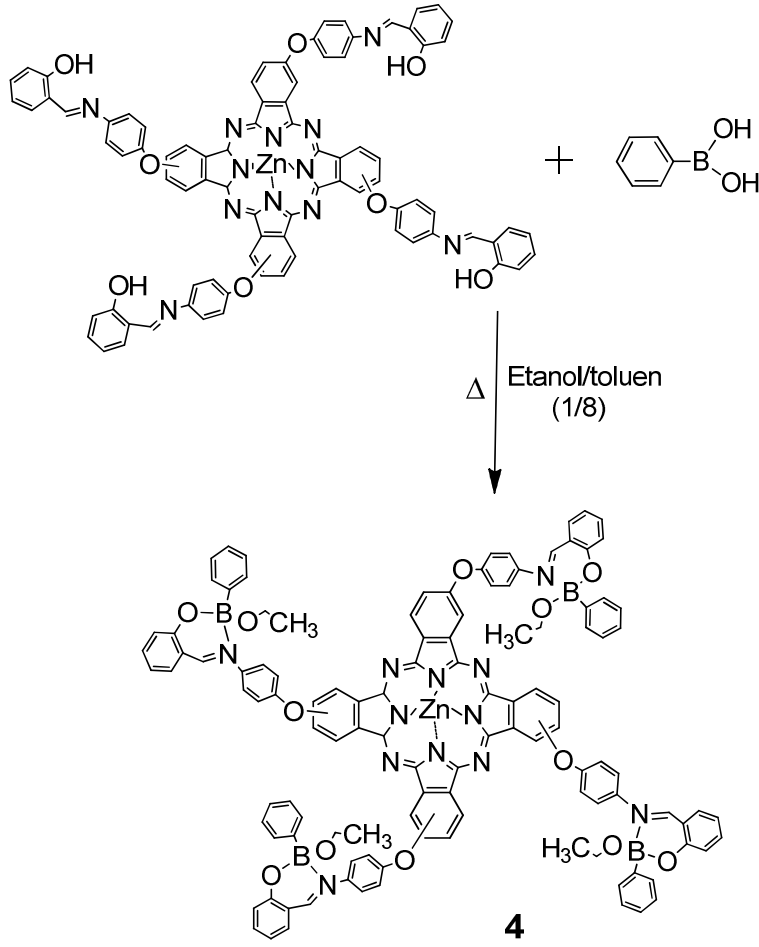
Çizelge 5.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	73,49	3,65	9,52
Pratik	73,65	3,45	9,75

5.2 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyanınin Boronik Asit Esterinin Sentezi

5.2.1 2,9,16,23-Tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin boronik asit esterinin (4) sentezi

90 mL etanol/toluen (1/8) karışımı içerisinde 150 mg (0,105 mmol) 2,9,16,23-Tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği [247] ve 52 mg (0.42 mmol) benzenboronik asid çözünür. Reaksiyon karışımı 12 saat süreyle karıştırılarak geri soğutucu varlığında kaynatılır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su ve çözücünün bir kısmı Dean-Stark aparatı kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılmasıyla elde edilen yeşil renkli katı ürün az bir miktar soğuk etanolle yıkanır ve ardından vakumda kurutulur. $C_{116}H_{88}B_4N_{12}O_{12}Zn$ Verim: 170 mg (% 82,75), E.N. = 177 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.4 : 2,9,16,23-Tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyanimato çinko(II) bileşiğinin boronik asit esterinin (**4**) sentezi.

Çizelge 5.4 : **4** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

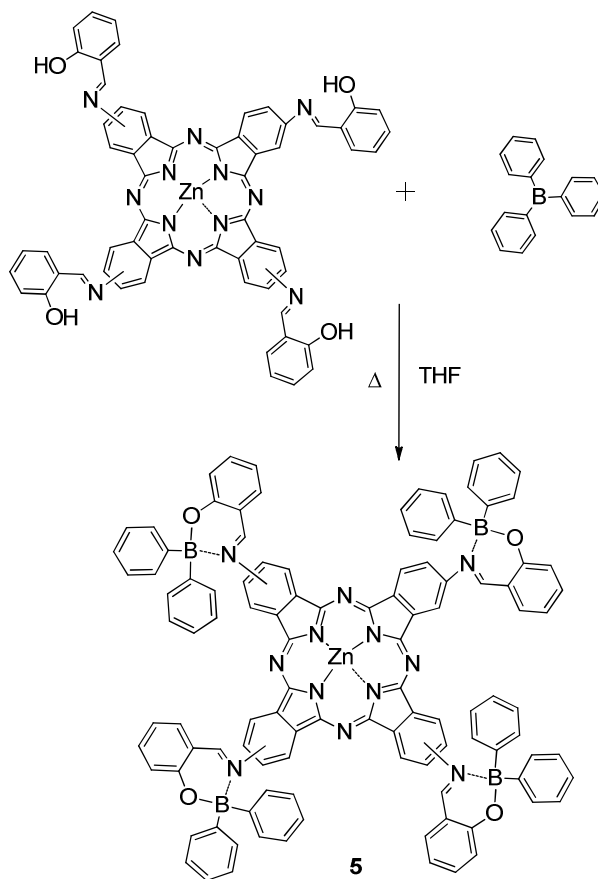
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	71,42	4,55	8,62
Pratik	71,24	4,78	8,83

5.3 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyanın Bileşiğinin Difenilborinik Asit Esterinin Sentezi

5.3.1 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)ftalosiyanimato çinko(II) bileşiğinin difenilborinik asit esterinin (**5**) sentezi

2,9,16,23-Tetra-amino-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin, 2-hidroksibenzaldehit bileşiği ile uygun koşullardaki reaksiyonu sonucu elde edilen 2,9,16,23-tetra(salisilaldimino)-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin (200 mg, 0,19 mmol) [248] 50 mL THF içerisindeki çözeltisine, trifenilboran (184 mg, 0,76 mmol) bileşiği azot

atmosferi altında ilave edilir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu varlığında 5 saat süreyle kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü düşük basınçta uçurulur. Elde edilen yeşil renkli katı ürün hegzan ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. $C_{108}H_{72}B_4N_{12}O_4Zn$ Verim: 252 mg (%77,6), E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{11}B NMR ve UV-vis spektrumları ekteedir.



Şekil 5.5 : 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin difenilborinik asit esterinin (5) sentezi.

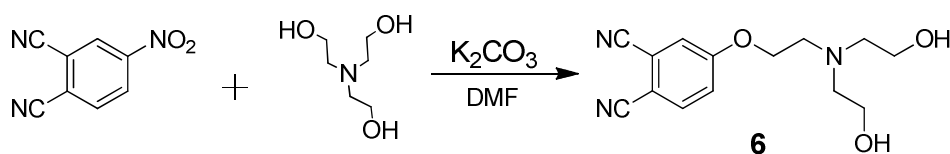
Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75,84	4,24	9,83
Pratik	75,91	4,15	9,87

5.4 Dietanolamin Sübstitüe Ftalonitril ve Ftalosiyeninlerin Fenilboronik Asit Esterlerinin Sentezi

5.4.1 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) sentezi

4-nitroftalonitril [41] (1,00 g, 5,78 mmol) ve trietanolamin (4,60 mL, 34,67 mmol) 20 mL kuru DMF içerisinde çözülür. Susuz K₂CO₃ (1,20 g, 8,67 mmol) iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında azot atmosferi altında 48 saat süreyle karıştırılır. Bu sürenin ardından reaksiyon karışımı 400 mL buzlu suya dökülür. Su fazı etil asetat (3x30mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar Na₂SO₄ ile kurutulur ve etil asetat düşük basınç altında uzaklaştırılır. Yeşil renkli yağmsı ürün dietil eterle yıkanır ve ardından vakumda kurutulur. C₁₄H₁₇N₃O₃ Verim: 0,92 g (% 58). Bileşiğe ait FT-IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir.



Şekil 5.6 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) sentezi.

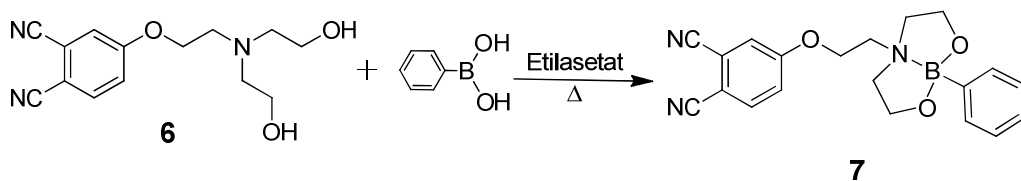
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	61,08	6,22	15,26
Pratik	61,03	6,28	15,19

5.4.2 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesterinin (7) sentezi

100 mg (0,36 mmol) 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6) bileşiğinin 30 mL etil asetattaki çözeltisi, 53 mg (0,44 mmol) fenilboronik asidin 20 mL etilasetattaki çözeltisine azot atmosferi altında ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3 Å moleküler elek (2,00 g) içeren 100 mL yuvarlak dipli balonda geri soğutucu altında azot atmosferinde 24 saat süreyle kaynatılır. Esterleşme reaksiyonunda açığa çıkan su moleküler elek kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Reaksiyon çözeltisi sıcakken süzülür ve çözücüsü düşük basınç altında uçurulur. Elde edilen açık yeşil renkli katı ürün hegzan ve dietil eterle yıkanır, vakumda kurutulur.

C₂₀H₂₀BN₃O₃ Verim: 96 mg (% 73). E.N. 217 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve ¹¹B NMR spektrumları ektedir.



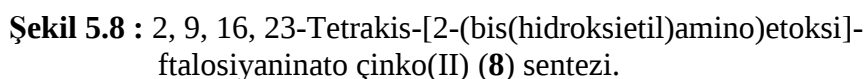
Şekil 5.7 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesterinin (7) sentezi.

Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66,50	5,58	11,63
Pratik	66,53	5,61	11,59

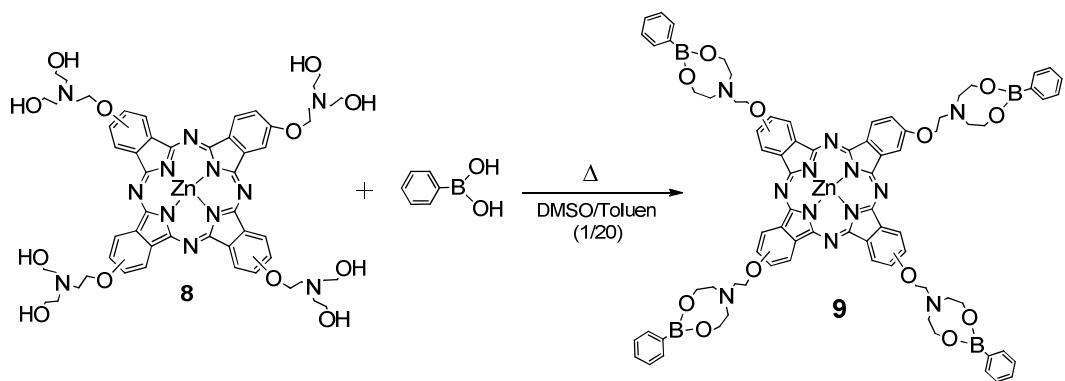
5.4.3 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyaninato çinko(II) (8) sentezi

0,727 mmol (0,200 g) 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (6), 0,182 mmol (0,023 g) kuru Zn(CH₃COO)₂ ve 2,5 ml kuru 2-(dimetilamino)etanol bir tüp içine konur. Tüpten azot geçirilirken reaksiyon karışımına katalitik miktarda (8 µL) 1.8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) ilave edilir. Reaksiyon karışımının bulunduğu tüp mikrodalga fırınına yerleştirilir ve 135 °C'de 15 dakika süreyle ısımaya maruz bırakılır. Bu sürenin ardından reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur ve karışıma metanol eklenerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Süzme işleminin ardından elde edilen yeşil renkli katı ürün, reaksiyona girmeden kalan metal tuzlarının uzaklaştırılması için önce su ile ardından safsızlıkların uzaklaştırılması için sırasıyla sıcak metanol, etil asetat, aseton ve dietil eter ile yıkanarak kurutulur. C₅₆H₆₈N₁₂O₁₂Zn Verim: 0,142 g (% 67), E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57,66	5,88	14,41
Pratik	57,58	5,93	14,44

0,086 mmol (0,100 g) 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) (**8**) ve 0,043 mmol (0,052 g) fenilboronik asidin 84 mL dimetilsulfoksit/toluen (1/20) içindeki süspansiyonu 24 saat süreyle geri soğutucu varlığında azot atmosferi altında kaynatılır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su ve çözücünün bir kısmı Dean-Stark aparatı kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon hegzan, etil asetat ve dietil eterle yıkanarak kurutulur. C₈₀H₈₀B₄N₁₂O₁₂Zn Verim: 0,057 g (% 44), E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, ¹¹B NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.9 : Fenilboronik azaester süstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis (hidroksietil)-amino)etoksi]-ftalosiyanimato çinko(II) (**9**) sentezi.

Çizelge 5.9 : **9** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63,62	5,34	11,13
Pratik	63,68	5,39	11,09

6. SONUÇLAR

Tez çalışması dört kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında salisilaldimin grubu içeren ftalonitril ve bu ftalonitrilin boronik asit esteri sentezlerini içermektedir. İkinci kısımda, tetra salisilaldimin sübstitüentler içeren çinko ftalosiyanın bileşiğinin boronik asit esterinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ftalosiyanın türevinde boronik asit grubundaki oksijenlerinden biri etoksi grubu taşımaktadır. Çalışmanın üçüncü kısmında, dört adet salisilaldimino grubunun ftalosiyanın halkasına direkt bağlı olduğu çinko ftalosiyanın bileşiğinin fenilboronik asit esteri hazırlanmıştır. Çalışmanın son kısmında 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiği ve bu ftalonitril bileşiğinin fenilboronik asit esteri sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında periferik konumlarında dört adet 2-[bis(2-hidroksietil)amino]etoksi grubu taşıyan çinko ftalosiyanın bileşiği ve bu ftalosiyanın türevinin fenilboronik asit ile esterifikasyon reaksiyonundan dioksazaborakan sübstitüe çinko ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamındaki bileşiklerin sentezinde, bor atomunun azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarıyla düşük yük dağılımlı koordine bağlar oluşturma kabiliyetinden faydalanılmıştır. Bor atomunun, kendiliğinden düzenlenme prosesine olanak sağlayan bu becerisi, bor makrohalkalarının sentezini kolaylaştırmaktadır. Şelat etkisi özellikleri nedeniyle çokdişli ligandların kullanımı heterohalka kararlılığını artırmaktadır. Bu sebepler nedeniyle tez çalışmamızda ONO donor atom grubuna sahip olan üç dişli ligand türevi ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden elde edilen fenilboronik asit ester yapılarındaki kovalent B-O ve koordine N-B (bor atomunun tetra-koordine olduğu durumlarda) bağlar nedeniyle hidrolitik ve oksidatif kararlılık sergilemişlerdir.

6.1 Salisilaldimin Grubu İçeren Ftalonitril ve Boronik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu

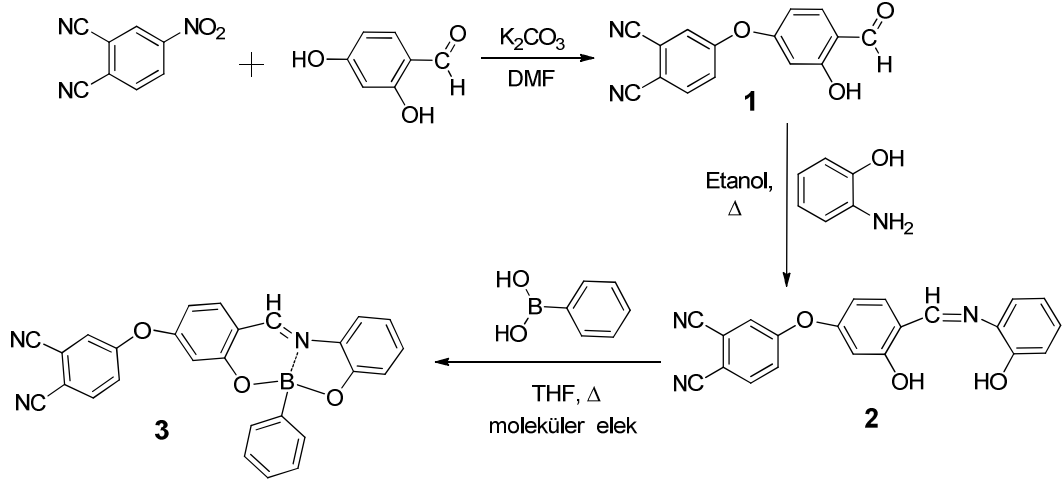
Bağlanma ve şelat özellikleri sergileyen çok dişli Schiff Bazı ligandları ile boronik asitlerin kondenzasyonlarından elde edilen imin ve ilgili substratların bor esterleri,

çok çeşitli uygulama alanlarındaki olası kullanımları nedeniyle son zamanlarda yoğun ilgi çekmektedirler. Bu sebeple çalışmanın ilk kısmında, salisilaldimin grubu içeren ftalonitril ve bu ftalonitrilin boronik asit esterinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşikler elemental analiz, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR ve UV-Vis spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Hedeflenen ftalonitril türevlerinin sentezi Şekil 6.1’de görülmektedir. Bu çalışmanın ilk kademesinde 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiği, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 2,4- dihidroksibenzaldehit ile baz-katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon, potasyum karbonatın baz olarak kullanıldığı, tek basamaklı bir reaksiyon olarak oda sıcaklığında, kuru dimetilformamid içerisinde, azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. 2,4- dihidroksibenzaldehit bileşiğindeki iki adet fenolik OH-gruplarından, karbonil grubu ile moleküliçi hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle orto-hidroksi grubunun asiditesinin daha düşük olması nedeniyle zayıf bazların kullanıldığı ya da düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon koşullarında para-hidroksi grubunun seçimli olarak reaksiyona girdiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir [249]. Bu nedenle ürün olarak yalnızca **1** nolu bileşik elde edilmiş, izomer karışımı elde edilmemiştir. Çalışmanın ikinci kademesi fenilboronik asit ile esterleşme reaksiyonu için gerekli olan Schiff Bazı yapısına sahip ftalonitril türevinin sentezini kapsamaktadır. 4-(3-Hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril (**2**) bileşiği, eşit molar miktarlarda kullanılan **1** nolu bileşik ile 2-aminofenolün etanol içerisindeki kondenzasyon reaksiyonu ile yüksek verimde (% 82) elde edilmiştir. Bileşik **2**’nin fenilboronik asit ile THF içerisinde geri soğutucu varlığında kaynatılmasıyla hedeflenen 4-(3-hidroksi-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin fenilboronik asit esteri (**3**) yüksek verimle (% 78) elde edilmiştir. Yanürün olan suyun etkin bir şekilde uzaklaştırılması için reaksiyon 3 Å moleküler elek varlığında gerçekleştirilmiştir [250].

Elde edilen bu yeni çift halkalı bileşik **3**, yapısında bulunan koordine B-N ve kovalent B-O bağları nedeniyle hidrolize karşı dayanıklılık sergilemekte ve açık havada saklanabilmektedir. Ayrıca; B-N bağının kuvveti koordine bağın polarizasyonu ile azot ve bor atomu üzerindeki süstitüsyon derecesine bağlı olduğundan, elde edilen bu fenil bor heterohalkasının **3** kararlılığı, bor atomunun

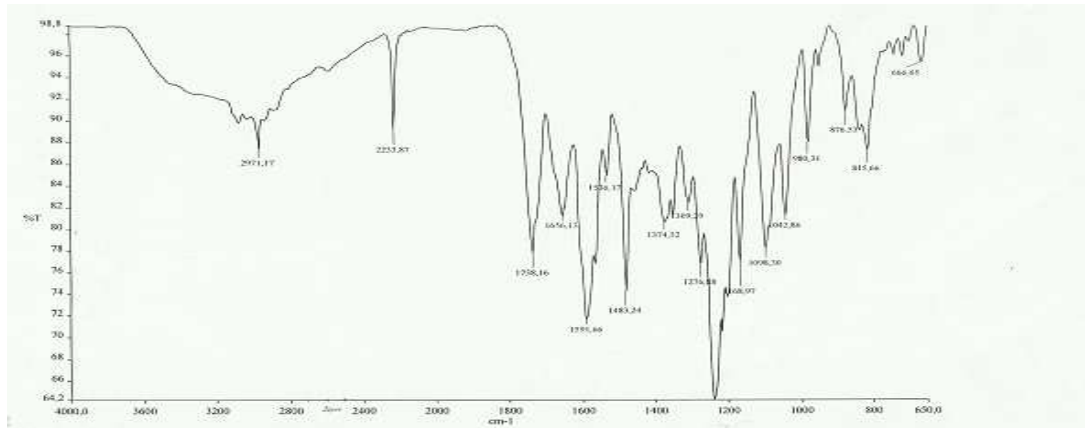
fenil grubunun elektron çekme davranışı nedeniyle oluşan yüksek asiditesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.1 : 1-3 bileşiklerinin sentezi.

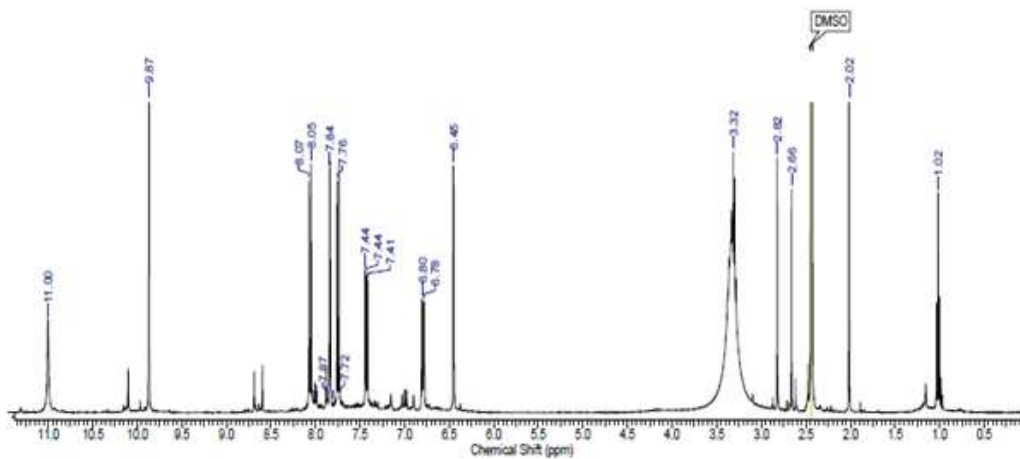
Bu çalışma kapsamında kullanılan sentez yöntemleri kolay yöntemlerdir ve 2 ve 3 nolu bileşikler yüksek verimlerle elde edilmişlerdir. Esterleşme reaksiyonları, denge reaksiyonu olduğundan reaksiyon mekanizmasının kendiliğinden düzenlenmeye dayandığı düşünülmektedir. Reaksiyonlardan elde edilen yüksek verimler bu kendiliğinden düzenlenmeden kaynaklanmaktadır.

Dinitril bileşiğinin (1) FT-IR spektrumunda, 1548 cm^{-1} 'deki aromatik $-\text{NO}_2$ bandının kaybolması ve 1246 cm^{-1} 'daki aromatik C–O–C yapısı kaynaklı şiddetli pikin gözlenmesi hedeflenen yapının oluştuğunu doğrulamıştır. Ayrıca karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimine ait şiddetli pik beklenen frekansta (2233 cm^{-1}) gözlenmiştir. 1 bileşiğinin FT- IR spektumundaki $3078\text{--}2971\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik C-H piklerinin, 1738 cm^{-1} 'deki C=O pikinin ve 3300 cm^{-1} civarındaki O-H piklerinin varlığı beklenen yapının oluştuğunu kanıtlayan diğer delillerdir (Şekil 6.2).

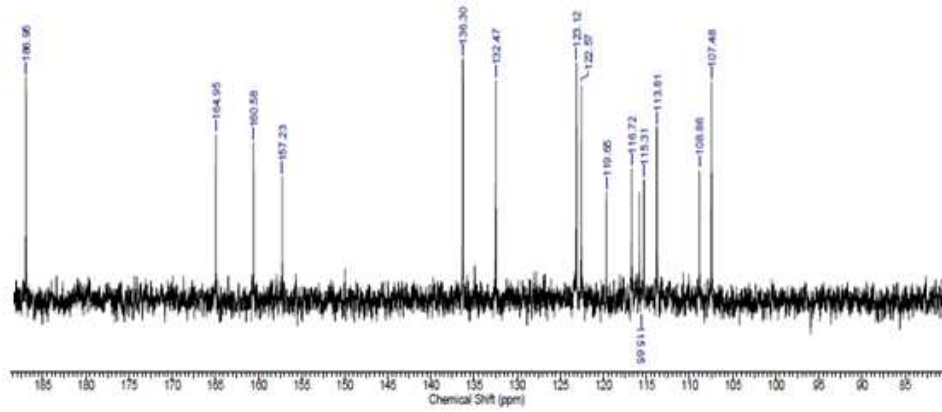


Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, benzaldehit grubuna ait aromatik protonlar 7,76-7,72; 6,80-6,78 ve 6,45 ppm’lerde sırasıyla dublet, dublet, singlet olarak gözlenirken ftalonitril grubunun aromatik protonları daha düşük alanda 8,06; 7,84 ve 7,43 ppm’de sırasıyla dublet, singlet, dublet olarak ortaya çıkmıştır. CH=O ve O-H protonları singlet olarak sırasıyla 11,00 ve 9,87 ppm’de gözlenmiştir (Şekil 6.3). **1** nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda aromatik karbonlara ait sinyaller beklendiği gibi 186,95 ppm ve 107,48 ppm aralığında gözlenmiştir. Benzaldehit yapısında OH grubuna bağlı olan karbon 157,23 ppm’de gözlenirken formil karbonunun sinyali 186,95 ppm’de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, **1** bileşiğinde nitril gruplarının varlığı 116,72 ve 115,65 ppm aralığında rastlanan sinyaller ile kanıtlanmıştır (Şekil 6.4)..

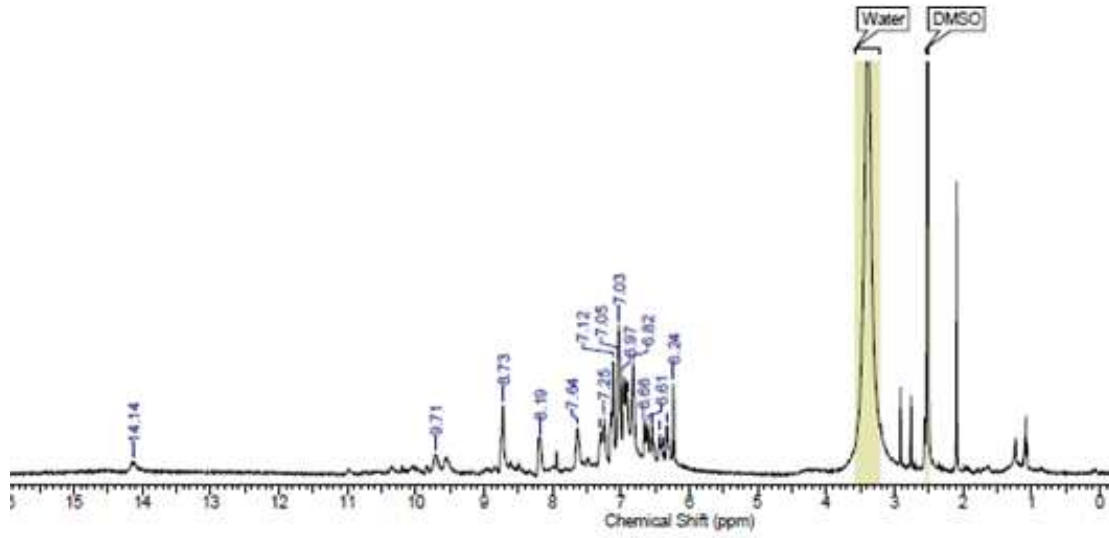


Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.4 : 1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

ONO bağlanma zarfına sahip olan 2 bileşiğinin oluşumu FT-IR spektrumundaki 3330 cm^{-1} civarındaki O-H pikleri , $3063\text{-}2964\text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatik CH pikleri, 2200 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ piki ve 1227 cm^{-1} civarındaki aromatik C-O-C pikleri tarafından kanıtlanmıştır. 2 bileşiğindeki Schiff Bazı yapısını kanıtlayan bir diğer delil ise $\text{CH}=\text{O}$ absorpsiyon bandının (1738 cm^{-1}) kaybolması ve $\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait şiddetli bir pikin 1585 cm^{-1} 'de ortaya çıkmasıdır. Bu imin protonunun varlığı, ^1H NMR spektrumunda 8,73 ppm'deki singlet pik ile de kanıtlanmıştır. Kimyasal çevrelerinin farklı olması nedeniyle OH gruplarının protonları farklı kimyasal kayma değerlerinde (14,14 ppm ve 9,71 ppm) gözlenmiştir ve aromatik protonlara 7,64 -6,24 ppm aralığında rastlanmıştır (Şekil 6.5).



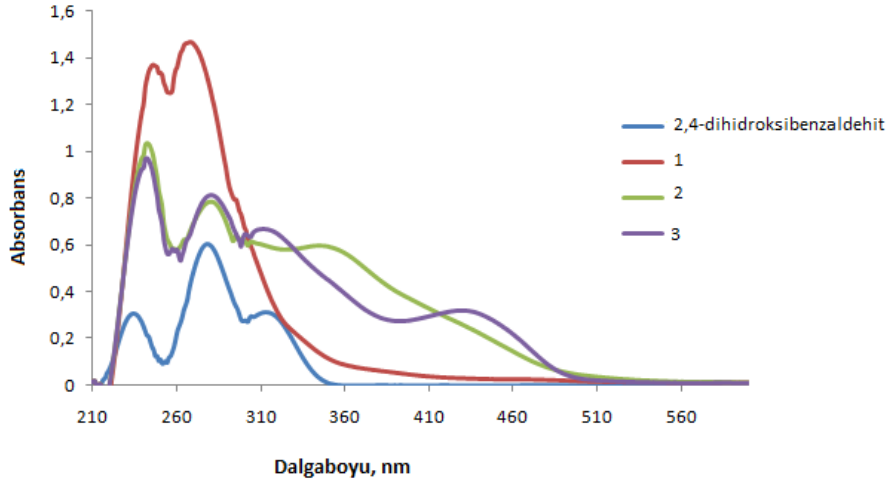
Şekil 6.5 : 2 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda aromatik karbonlar δ 169,05 ve 103,96 ppm aralığında gözlenmiştir. Azometin karbonu 164,75 ppm'de, nitril karbonları 117,63 ve 116,96 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca OH gruplarına komşu olan aromatik karbon atomları 160,13 ve 149,96 ppm'de açığa çıkmıştır.

3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda Schiff Bazı yapısındaki 2 bileşiğinin spektrumunda 3330 cm^{-1} civarında gözlenen OH gruplarının bandları ortadan kalkmıştır. Diğer bir önemli tanı parametresi de B-N ve B-O titreşim frekanslarıdır. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda B-N ve B-O pikleri sırasıyla 1440 cm^{-1} ve $1344\text{--}1312\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca, B-N bağının oluşumu 1601 cm^{-1} 'deki $\text{CH}=\text{N}$ gerilim bandının varlığı ile de kanıtlanmaktadır. 2 bileşiğindeki aynı band (1585 cm^{-1}) ile kıyaslandığında bu band daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Bu durumun sebebi; B-N intramoleküler koordinasyonu nedeniyle $\text{C}=\text{N}$ bağının elektron yoğunluğunun azalmasıdır [251]. Ayrıca, aromatik CH pikleri $3068\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenirken şiddetli $\text{C}\equiv\text{N}$ piki 2223 cm^{-1} 'de açığa çıkmıştır.

2 ve 3 nolu bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarının arasındaki en belirgin fark 2 nolu bileşikteki OH kimyasal kaymalarının kaybolması ve aromatik bölgede 3 bileşiğine kondanse olan benzen gruplarının protonlarından kaynaklanan yeni kimyasal kaymaların ortaya çıkmasıdır. İmin protonu 8,19 ppmde gözlenmiştir. Aromatik protonlar 8,17–6,42 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.6).

242 ve 280 nm'deki bandlar π - π^* elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Fenilboronik asit ve Schiff Bazı **2** arasındaki kondenzasyon reaksiyonundan boronat **3** oluşumunun ardından **2** bileşiğinin spektrumunda önemli değişimler gözlenmiştir. **2** bileşiğinin 345 nm'deki piki 311 nm'ye (35 nm kadar maviye) kaymıştır ve absorpsiyon değeri artmıştır. 430-440 nm civarında geniş bir pikin ortaya çıkması hedeflenen ftalonitril grubu içeren Schiff Bazı'nın boronik asit esterinin oluştuğunu kanıtlamıştır.



Şekil 6.7 : 2,4-dihidroksibenaldehit, **1**, **2** ve **3** nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.

4-(4-formil-3-hidroksifenoksi)ftalonitril bileşiğinin (**1**) metalsiz ve çinko ftalosiyanın türevlerinin sentezi amacıyla 2 farklı yöntem, yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde kaynatma ve mikrodalga yöntemleri, denenmiştir. Ancak, bu denemeler sonucunda ftalosiyanın türevlerinin sentezlerinin gerçekleştirilemediği elde edilen koyu kahverenkli bileşiklerin UV-vis spektrumlarında Q bandının gözlenmemesiyle anlaşılmıştır.

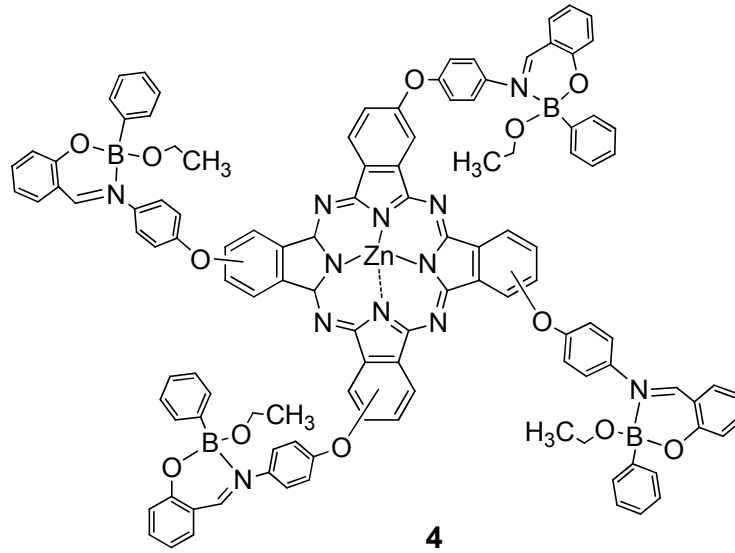
2, 9, 16, 23- Tetrakis-[3-hidroksi4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)]-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin sentezi için **2** bileşiği pentanol içerisinde çinko asetat tuzu varlığında kaynatılmış. Bu deneme sonucunda hedeflenen ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilememiştir. Bu ftalosiyanın türevinin eldesi için mikrodalga yönteminin kullanıldığı 2 farklı deneme daha gerçekleştirilmiştir. İlk denemede çözücü olarak pentanol kullanılırken ikinci denemede herhangi bir çözücü kullanılmamıştır. Bu denemeler sonucunda ftalosiyanın türevinin sentezi gerçekleştirilememiştir.

3 bileşiğinin siklotetramerizasyonu, 4-(3-hidroksi4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin benzenboronik asit esterinin çinko ftalosiyanın türevinin sentezi için gerçekleştirilen denemeler başarısız olmuş, hedeflenen çinko ftalosiyanın türevi elde edilememiştir.

6.2 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyanın Bileşiğinin Boronik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ikinci kısmında sübstituent olarak Schiff bazı gruplarının boronik asit esterlerini taşıyan çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bor rekatifinin reaksiyon verebileceği iki adet aktif gruba sahip olması nedeniyle 2,9,16,23-tetrakis-[4-(4-aminofenoksi)]-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği ile salisilaldehidin azot atmosferi altında THF içerisindeki reaksiyonundan elde edilen 2,9,16,23-tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği [247] tercih edilmiştir. Yapısında bulunan OH grubu bor esterini azot atomu ise N-B koordinasyon bileşiğini oluşturabileceğinden salisilaldimin sübstitüentli çinko ftalosiyanın türevi bu çalışma için tercih edilmiştir.

Böylece; bor komplekslerindeki hidrolitik kararlılığı düşük olan O-B bağının güçlendirilmesi, kuvvetli koordinatif N-B bağının oluşumuyla sağlanmıştır [254]. Salisilaldimin sübstitüentli ftalosiyanın bileşiğinin benzenboronik asit ile etanol/toluen (1/8) karışımı içerisinde geri soğutucu varlığında 12 saat süre ile kaynatılmasıyla periferik konumlarında 4 adet Schiff bazı gruplarının benzenboronik asit esterlerini taşıyan ftalosiyanın bileşiği (4) yeşil bir katı olarak elde edilmiştir (Şekil 6.8). Esterleşme reaksiyonu sırasında açığa çıkan suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması Dean-Stark tuzağının kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon; % 82,75 gibi nispeten yüksek bir verimle gerçekleştirilmiştir [247].

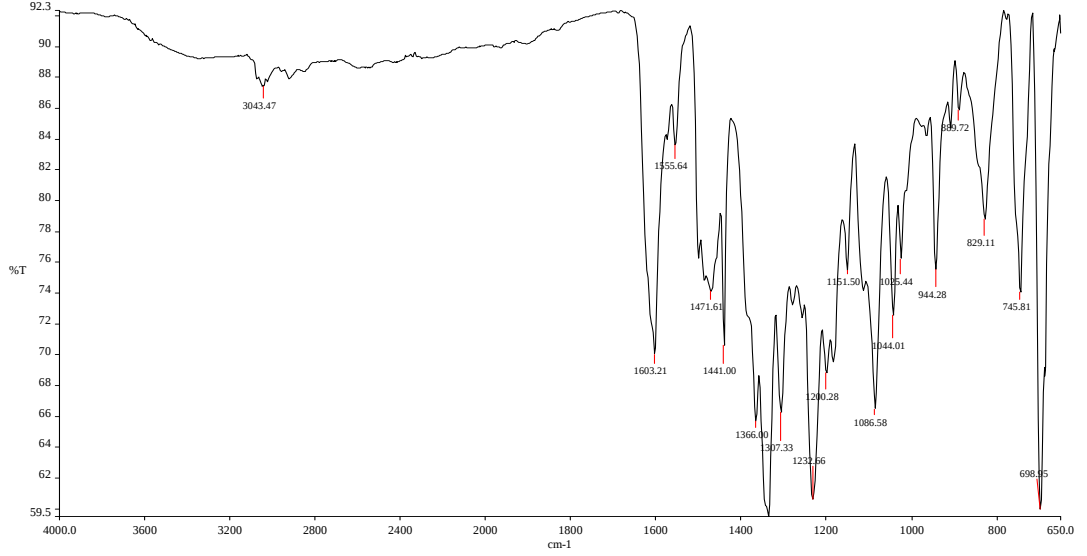


Şekil 6.8 : 2,9,16,23-tetrakis-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin fenilboronik asit ester (4).

Benzenboronik asidin ikinci –OH grubu ile etanolün kondenzasyonu sonucu yapıya etoksi grubunun dahil edilmesiyle Schiff bazı esterlerinin çözünürlüğünün artırılması amacıyla esterleşme reaksiyonunda difenilboronik asit yerine fenilboronik asit tercih edilmiştir. Alkil aril esterlerinin çözünürlüğüne kıyasla difenilboronik asit esterlerin çözünürlüğünün daha düşük olduğu literatürde gayet net bir şekilde belirtilmiştir [255]. Bu çalışmada gözlenen çözünürlük artışının nedeni yapıdaki boronik esterlere etoksi grubunun bağlanmasıdır. Salisilaldimin süstitüentli ftalosiyanın bileşiği sadece kloroform, tolüen, DMF ve DMSO’da çözünürken 4 bileşiği yapısındaki etoksi gruplarının varlığı nedeniyle yukarıdaki çözücülere ek olarak metanol ve etanolde oldukça yüksek, dietil eterde ise kısmi bir çözünürlük sergilemektedir.

Sentezi ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilen, süstitüent olarak Schiff bazı gruplarının boronik asit esterlerini taşıyan ftalosiyanın karakterizasyonu IR ve ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4 nolu ftalosiyanın IR spektrumunda HC=N grubunun gerilme bandı 1603cm^{-1} ’de kuvvetli bir absorpsiyon piki olarak gözlenmiştir. Azot atomunun bor atomuna koordinasyonu nedeniyle, bu absorpsiyon bandı, salisilaldimin süstitüentli ftalosiyanın bileşiğindeki aynı banda (1610cm^{-1}) kıyasla daha düşük dalga sayısına kaymıştır [251]. $2956\text{--}2845\text{cm}^{-1}$ ’deki alifatik CH gerilme titreşimleri, B-OH gruplarının B-OR gruplarına dönüştüğü göstermiştir. $1366\text{--}1307\text{cm}^{-1}$ bölgesinde yeni bir bandın gözlenmesi; B-O bağının

oluşturduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca; C-O-C (1232cm^{-1}) ve mono-süstitüe benzen (698cm^{-1}) gerilme titreşimleri beklenen frekanslarda açığa çıkmıştır (Şekil 6.9).



Şekil 6.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

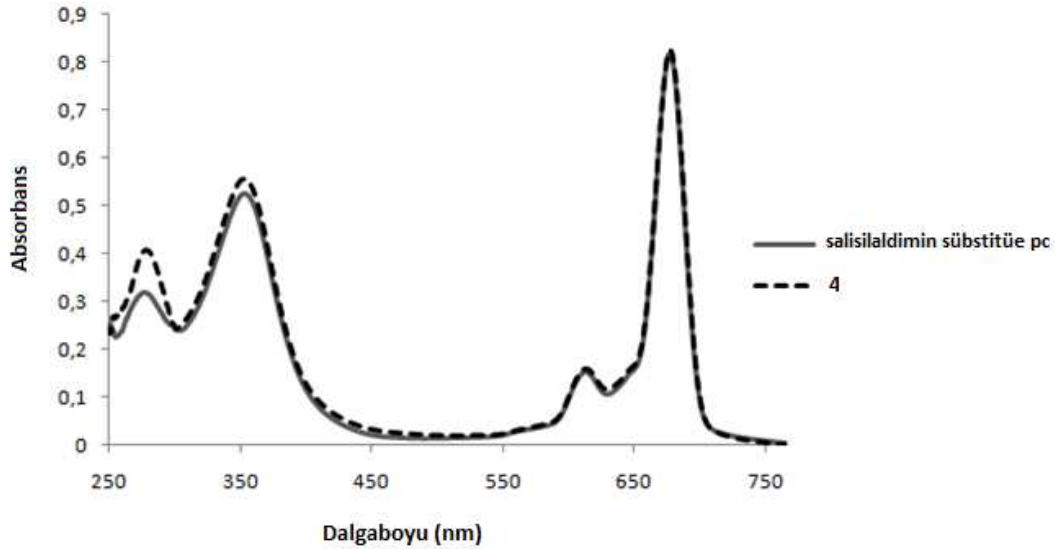
4 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda OH titreşim bandının gözlenmemesi B-OH gruplarının Ar-OH gruplarıyla kondanze olduğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte OCH_2 ve CH_3 kuartet ve triplet olarak sırasıyla 3,64 ve 1,18 ppm değerlerinde gözlenmiştir. Aromatik protonlar 7,84-6,92 ppm aralığında multipletler olarak gözlenmiştir. 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda imin protonu singlet bir sinyal olarak 8,15 ppm’de ortaya çıkmıştır.

4 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu; ^1H -NMR spektrumunun sonuçlarını destekler niteliktedir. Bor atomuna bağlı fenil grubunun karbon atomları 135,51; 132,45 ve 127,98 ppm’de ortaya çıkmıştır. Ester oluşumunu destekleyen diğer bir veri de 58,17 ve 23,21 ppm değerlerinde etoksi grubunun karbon sinyallerinin gözlenmesidir.

4 nolu ftalosiyanınin $\text{DMSO}-d_6$ içinde oda sıcaklığında çekilen ^{11}B -NMR spektrumu 2,3 ppm’de geniş bir pik göstermiştir. 2,3 ppm’deki bu sinyal benzenboronik esterlerin azot atomuyla koordinasyon verdiğini kanıtlamıştır. Elde edilen bu veri nedeniyle 4 nolu bileşikte molekül içi $\text{N} \rightarrow \text{B}$ koordinasyon sisteminin bulunduğu söylenebilir.

Süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanınler görünür bölgede 650-690 nm aralığında Q bandı adı verilen, UV bölgesinde 320-370 aralığında Soret bandı denilen kuvvetli absorpsiyon pikleri vermektedir Soret bandı daha içteki π -düzeyleri/LUMO geçişlerinden; Q bandı ise ftalosiyanın halkasındaki en yüksek dolu moleküler orbital

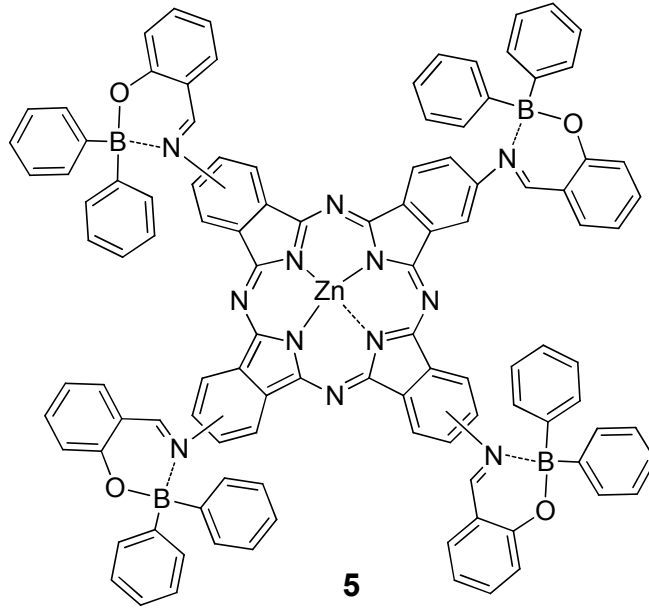
(HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasında gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [24]. Şekil 6.10'da 2,9,16,23-tetra-(4-[4-salisilideniminofenoksi])-ftalosiyaninatoçinko(II) ve 4 nolu ftalosiyanın bileşiklerinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları görülmektedir. 2,9,16,23-tetra-(4-[4-salisilideniminofenoksi])-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin absorpsiyon spektrumu 676 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan ve 612 nm'de bir omuza sahip kuvvetli bir Q bandı göstermiştir. Periferal sübstitüentlere borlu grupların bağlanmasının Q bandında önemli herhangi bir değişime neden olmadığını gösteren 4 nolu bileşiğin Q bandı absorpsiyon piki 677 nm'de açığa çıkmıştır. Bu durumun temel iki nedeni olduğu söylenebilir. Birinci neden; borlu gruplar ftalosiyanın çekirdeğinden fenoksi köprüleriyle ayrılmış durumdadır, ikinci neden ise; yapıda bor atomuna komşu oksijen atomlarının bulunduğundan 4 nolu ftalosiyanindeki bor atomunun Lewis asitliği azalmıştır. Oksijen atomunun bağ yapmamış elektron çiftleri bor atomunun boş p orbitallerinde dağıldığından, borun Lewis asitliği düşer ve bu durum B-N etkileşimlerinin zayıflamasına neden olur [256]. Bu sebeple; 4 nolu ftalosiyanın B-N etkileşimi zayıflamış olur.



Şekil 6.10 : 2,9,16,23-tetra-[4-(4-salisilideniminofenoksi)]-ftalosiyaninatoçinko(II) ve 4 nolu ftalosiyanın bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

6.3 Tetra Salisilaldimin Sübstitüenti İçeren Ftalosiyanin Bileşiğinin Difenilborinik Asit Esterinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Makrohalka çekirdeğine direkt bağlı olan 4 adet salisilidenimino sübstitüente sahip sahip 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin [248] trifenilboran ile THF içinde azot atmosferi altında 5 saat süre ile geri soğutucu varlığında kaynatılmasıyla periferik konumlarında 4 adet Schiff bazı gruplarının difenilborinik asit esterlerini taşıyan çinko ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir (5). Fenil-bor bağının salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanin bileşiği tarafından seçimli olarak kırılması sonucu 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin difenilborinik asit esteri (5) % 77,6 gibi nispeten yüksek bir verimle elde edilmiştir (Şekil 6.11). 5 bileşiğinin yapısı elementel analiz, FT-IR, ^1H NMR, ^{11}B NMR ve UV-vis spektral teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



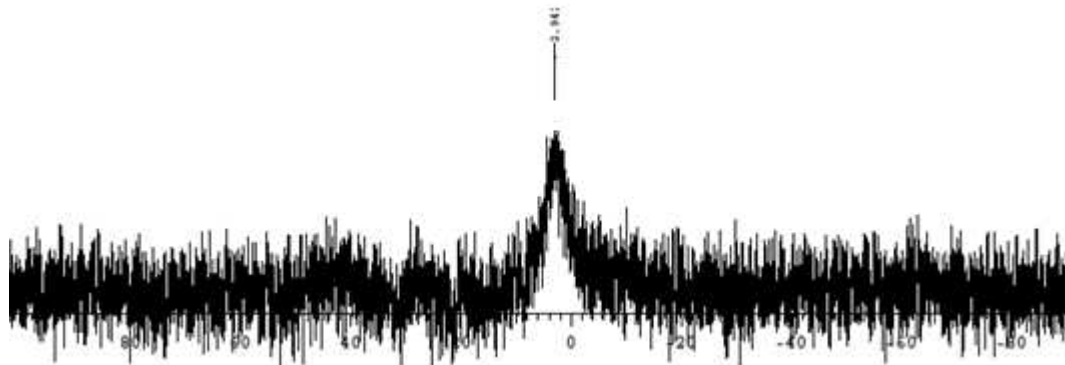
Şekil 6.11 : 2,9,16,23-Tetra(salisilaldimino)-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin difenilborinik asit esteri (5).

^1H NMR ve ^{11}B NMR spektrumları ve elemental analiz verileri; hedeflenen difenilborinik asit ester sübstitüe çinko ftalosiyanin bileşiğinin (5) eldesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlanmıştır. 5 nolu ftalosiyaninin single kristallerinin eldesi için gerçekleştirdiğimiz tüm girişimler başarısızlıkla sonuçlandığından katı fazdaki yapısı maalesef aydınlatılamamıştır. Salisilaldimino ftalosiyanin bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3330 cm^{-1} civarındaki geniş OH bandlarının, 5 ftalosiyaninin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi hedeflenen yapının

oluşturduğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte esterifikasyon sonucu 5 bileşiğindeki HC=N grubunun 1606 cm^{-1} 'deki gerilme bandı, Schiff bazı süstitüe ftalosiyanindekine (1619 cm^{-1}) kıyasla daha düşük dalga sayısına kaymıştır. FT-IR'de gözlenen kayma; moleküliçi koordinasyon oluşumuyla C=N bağındaki elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Ester oluşumunu destekleyen B-N ve B-O piklerine sırasıyla 1489 cm^{-1} ve 1305 cm^{-1} 'lerde rastlanmıştır. Aromatik CH pikleri $3066\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ civarında, alifatik CH pikleri $2920\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Schiff bazı süstitüe ftalosiyanın bileşiğinde $13,56\text{ ppm}$ 'de gözlenen fenolik OH proton sinyallerinin, 5 ftalosiyanınin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi kompleksin oluştuğunu ispatlamıştır. Karakteristik imin protonu $8,00\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Salisilaldimin süstitüe başlangıç ftalosiyaninine kıyasla ($8,90\text{ ppm}$), imin protonunun daha yüksek alana doğru kayması azometin azotu ile bor atomu arasında koordinasyonun oluştuğunu kanıtlamıştır. 4-süstitüe ftalonitrillerden elde edilen tetrasüstitüe ftalosiyanınler izomer karışımı halinde bulunduğu; ^1H -NMR spektrumunda geniş ve üst üste çakışan sinyaller görülmüştür. Aromatik protonların pikleri $9,02\text{-}6,78\text{ ppm}$ aralığında geniş multipletler olarak ortaya çıkmıştır.

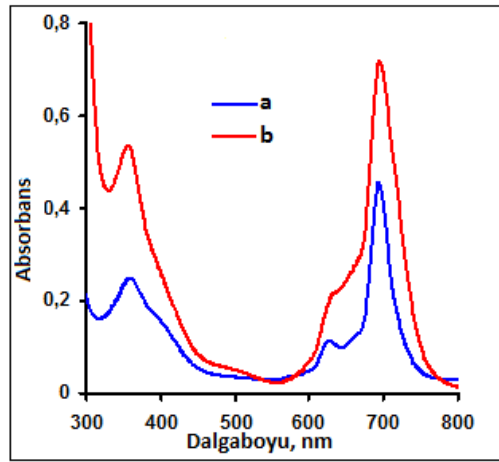
Bor atomunun geometrisi 5 nolu ftalosiyanınin DMSO- d_6 içinde alınan ^{11}B -NMR spektrumuyla tayin edilmiştir. Spektrumda 3 ppm 'de tek bir pike rastlanması; bor atomunun sp^3 hibrid yapısında olduğunu ve B-N koordinasyonunun DMSO- d_6 çözeltisinde varlığını sürdürdüğünü kanıtlamıştır (Şekil 6.12) [252].



Şekil 6.12 : 5 bileşiğine ait ^{11}B -NMR spektrumu.

6.3.1 Floresans ölçümleri

Periferal konumlarında 4 adet difenilborinik asit esteri taşıyan 5 nolu kompleksin THF içerisinde alınan temel hal elektronik absorpsiyon spektrumunda tek bir dar Q bandının olması kompleksin, monomerik davranış sergilediğini göstermiştir. Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanin ve 5 nolu kompleksin elektronik spektrumları Şekil 6.13'te görülmektedir. Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanin ve 5 nolu kompleksinin THF içerisinde alınan UV-vis absorpsiyon spektrumlarında şiddetli Q bandları sırasıyla 694 ve 699 nm'lerde görülmüştür.

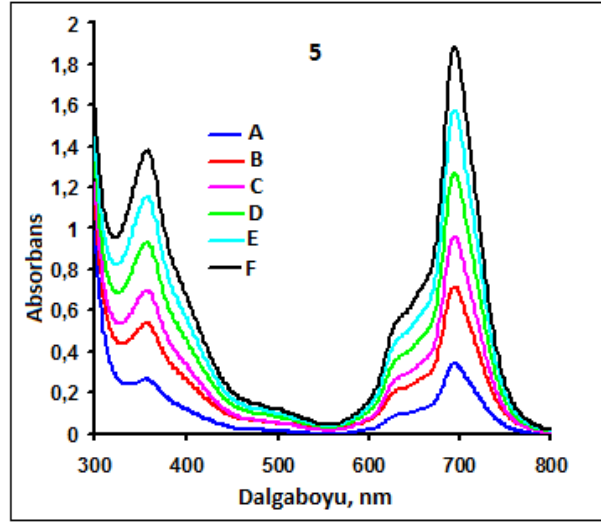


Şekil 6.13 : Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanin (a) ve 5 (b) bileşiklerinin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları.

Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanin ile kıyaslandığında periferal konumlarında borlu gruplar içeren ftalosiyaninin (5) Q bandı kırmızı (daha uzun dalga boyuna doğru) kaymıştır. Bu batokromik kayma, 5 kompleksinin periferal konumlarında bulunan bor atomlarının koordinasyonlarından kaynaklanmaktadır.

Aggregasyon; ftalosiyaninlerin monomerden dimere ve daha yüksek dereceli komplekslere doğru gidilirken, ftalosiyanin halkaları arasında gerçekleşen koplanar etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Aggregasyon; konsantrasyona, çözücünün türüne, sübstitüentlerin yapısına, kompleksleşen metal iyonlarının çeşidine ve sıcaklığa bağlıdır. 5 kompleksinin aggregasyon davranışı THF içerisinde incelenmiştir. 5 bileşiğinin konsantrasyonu arttıkça, Q bandının şiddeti de artmış ve bununla birlikte çözücü içerisinde yeni bir bandın (genelde daha kısa dalgaboyunda gözlenen) oluşumuna rastlanmamıştır. Aynı zamanda 2×10^{-6} 'dan 12×10^{-6} mol/L konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanununa uyulduğu görülmüştür (Şekil

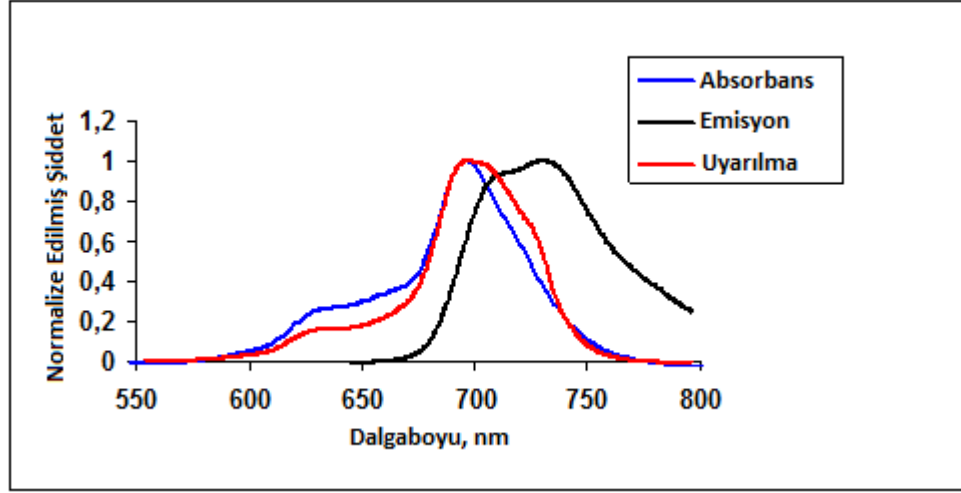
6.14). Bu konsantrasyon aralığı için 5 kompleksinde önemli bir aggregasyon görülmemiştir.



Şekil 6.14 : 5 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları. (2×10^{-6} (A), 4×10^{-6} (B), 6×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 10×10^{-6} (E), 12×10^{-6} (F) mol.dm⁻³)

Çinko ftalosiyanın kompleksinin (5) floresans davranışı THF içerisinde incelenmiştir. Şekil 6.15; 5 kompleksinin absorpsiyon, floresans emisyon ve uyarılma spektrumlarını göstermektedir. 5 kompleksinin THF içerisindeki floresans emisyon piki 729 nm’de açığa çıkmıştır. Salisilaldimin süstitüe ftalosiyanın floresans uyarılma spektrumu (salisilaldimin süstitüe ftalosiyanın bileşiği için 695 ve 5 kompleksi için 697 nm uyarılma dalga boyunda), absorpsiyon spektrumuna benzemekte ve her iki spektrum floresans spektrumlarının ayna görüntüleridir [248]. 5 bileşiğinin absorpsiyon ve uyarılma spektrumlarının Q bandları maksimumlarındaki yakınlık, temel ve uyarılmış hallerinin nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve bu maksimumların THF içinde gerçekleştirilen uyarılmalardan etkilenmediklerini göstermiştir. THF içerisindeki 5 kompleksi için absorpsiyon, floresans uyarılma ve emisyon konusunda uyumsuzluk bulunmaktadır. Ftalosiyanın yapısında 4 adet difenilborinik asit ester grubunun katılmasından kaynaklanan simetri değişikliği nedeniyle, 5 kompleksinin uyarılma spektrumlarında genişleme gözlenmiştir (Şekil 6.15). Her ne kadar pikler arası bir uyum olsa da 5 kompleksinin absorpsiyon ve floresans uyarılma spektrumları birbirlerine benzememektedir. Uyarılma yoğunluk aktarımı ve iki ana geçiş arasındaki değişim nedenleriyle bu spektrumlar ters çevrilmiştir. Absorpsiyon

spektrumlarına kıyasla 5 kompleksinin emisyon spektrumlarında kıvrıla kayma ve genişleme görülmüştür. 5 bileşiği için THF içinde gözlenen Stokes kayması 30 nm'dir.



Şekil 6.15 : 5 bileşiğine ait absorbands, uyarılma ve emisyon spektrumları. (THF içerisinde 697 nm ile uyarılmıştır).

6.3.2 Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri

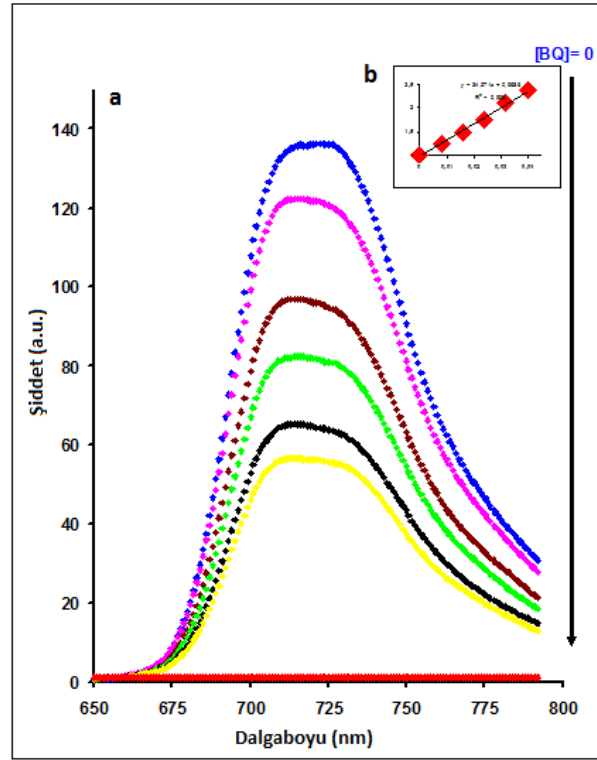
Çinko flotasianin türevinin (5) floresans kuantum verimleri (Φ_F) THF içerisinde incelenmiştir. Sübstitüe olmamış çinko ftalosianine kıyasla ($\Phi_F = 0,25$), 5 nolu kompleksin Φ_F değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir [257]. Bu durum; sübstitüent olarak difenilborinik asit ester gruplarının varlığının salisilaldimin sübstitüe ve 5 nolu ftalosianinlerde floresansa yol açtığını göstermiştir. Periferik konumlarda 4 adet difenilborinik asit ester grubu nedeniyle 5 kompleksi ($\Phi_F = 0,09$); salisilaldimin ftalosianine ($\Phi_F = 0,07$) [248] göre daha yüksek floresans kuantum verimlerine sahiptir.

Φ_F ile direkt ilişkili olan floresans yaşam süresi (τ_F); bir molekülün floresans ışıması oluşmadan önce uyarılmış halde kaldığı ortalama süredir. Floresans yaşam süresi (τ_F) Strickler-Berg denklemi ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada da görüldüğü gibi Strickler-Berg denkleminin kullanımıyla agrege olmayan moleküller için deneysel ve teorik olarak belirlenen yaşam süreleri arasında güzel bir uyum görülmektedir. Aynı uyum bu çalışmamızda da gözlenmiştir [258]. Bu nedenle bu denklemden elde edilen değerler floresans yaşam sürelerinin ölçümü için uygundur. Salisilaldimin ftalosianin bileşiğinin τ_F değeri ($\tau_F = 0,17\text{ns}$) [248] uygun aralıkta olmakla birlikte 5

kompleksinin ($\tau_F = 0,15\text{ns}$) τ_F değeri ftalosiyanın bileşikleri için daha önce bildirilmiş olan değerlerden daha düşüktür [259]. THF içerisindeki 5 ftalosiyanın bileşiği; süstitüe olmamış çinko ftalosiyaninininden ($\tau_F = 2,72\text{ns}$) daha düşük bir τ_F değerine sahiptir. Bu çalışmada floresans değerleri ve doğal ışıma ömürleri (τ_0) için hız sabitleri de tayin edilmiştir. Salisilaldimin ($\tau_0 = 7,02\text{ns}$) [248] ve 5 ftalosiyanınlerinin ($\tau_0 = 6,45\text{ns}$) THF içerisindeki τ_0 değerleri; süstitüe olmamış çinko ftalosiyaninininkinden ($\tau_0 = 10,90\text{ns}$) daha düşüktür. 5 nolu ftalosiyanın kompleksinin floresans hız sabitlerinin değerleri ($k_f = 17,20$); süstitüe olmamış çinko ftalosiyaninin k_f değerinden ($k_f = 9,17$) [248] daha yüksektir.

6.3.3 Benzokinon [BQ] ile floresans sönümlenmesi

Benzokinon ile THF içerisinde çinko ftalosiyanın kompleksi (5) floresans sönümlenmesinin; diffüzyon kontrollü bimoleküler reaksiyonlar ile uyumlu olan Stern-Volmer kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Şekil 6.16; 5 kompleksinin THF içerisinde BQ ile sönümlenmesini göstermektedir. Bu ölçümlerde kullanılan 5 bileşiğinin konsantrasyonu 1×10^{-5} ; BQ bileşiğinin toluendeki çözeltilerinin konsantrasyonları ise; 0; 0,08; 0,016; 0,024; 0,032; 0,040 M'dır. Şekil 6.16'da görülen eğrilerin eğimleri K_{sv} değerlerini vermektedir. Kompleks 5'in Stern-Volmer eğrileri; diffüzyon kontrollü sönümlenme mekanizmasının varlığını kanıtlayacak şekilde düz çizgiler vermektedir. Kinonların elektron ilgilerinin yüksek olduğu ve elektron transferi proseslerindeki etkinlikleri literatürde detaylı bir şekilde bildirilmiştir [260]. Kinonların en düşük uyarılmış hal enerjisinin; metalli ftalosiyanın komplekslerinin uyarılmış singlet hal enerjisinden yüksek olduğu ve uyarılmış metalli ftalosiyaninden benzokinona doğru elektron transferinin pek de mümkün olmadığı bilinmektedir. Ayrıca metalli ftalosiyanınlar çok kolay bir şekilde indirgenmektedirler. Bu nedenlerden dolayı; metalli ftalosiyanınların benzokinon tarafından floresans sönümlenmeleri metalli ftalosiyaninden benzokinona olan uyarılmış hal elektron transferi üzerinden gerçekleşmektedir [261].

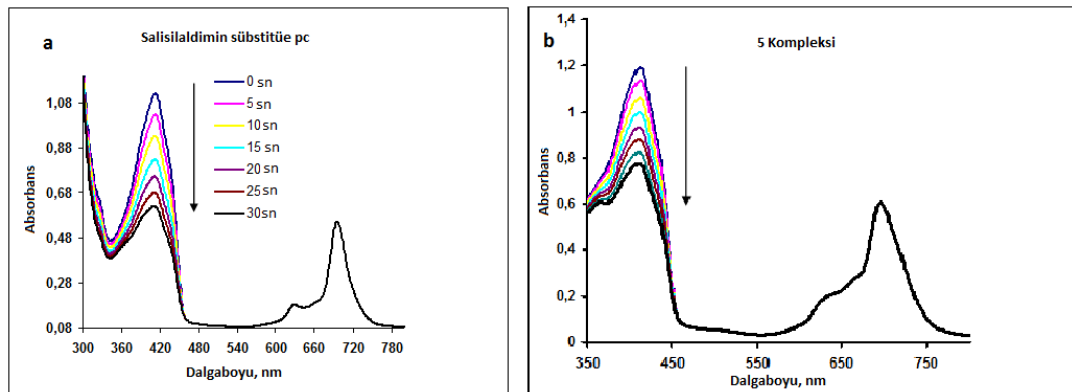


Şekil 6.16 : BQ bileşiğinin toluendeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin ilavesine karşı 5 bileşiğinin THF içerisindeki floresans emisyon spektrumunda meydana gelen değişiklikler (a), 5 bileşiğinin benzokinon (BQ) ile sönmülmesi için Stern-Volmer grafiği (b).

5 kompleksinin THF içerisindeki BQ ile sönmülmesinin K_{sv} ve bimoleküler sönmülme sabiti (k_q) değerleri $34,57M^{-1}$ 'dir. Sübstitüe ftalosiyanın komplekslerinin (5) THF içerisindeki K_{sv} değerleri; standart çinko ftalosiyanın değerlerinden daha düşüktür. Salisilaldimin sübstitüe ftalosiyanın ve 5 kompleksinin K_{sv} değerleri kıyaslandığında; salisilaldimin ftalosiyanın K_{sv} değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. 4 adet difenilborinik asit ester grubunun ftalosiyanın halkasına sübstitüsyonu ile birlikte komplekslerin K_{sv} değerlerinin azaldığı görülmüştür. 5 bileşiğinin THF içindeki bimoleküler sönmülme sabiti (k_q) $1,99 \times 10^{10}s^{-1}$ 'dir. $\sim 10^{10}M^{-1}s^{-1}$ olarak tayin edilen k_q değerleri; diffüzyon kontrollü limitlere yakın büyüklüktedir. Bu değer, diffüzyon-kontrollü bimoleküler etkileşimler için oda sıcaklığında Einsteine-Smoluchowski yaklaşımı ile uyumludur [262].

6.3.4 Singlet oksijen kuantum verimleri

Singlet oksijen kuantum verimi, singlet oksijen oluşumunun bir ölçüsüdür. Singlet oksijen kuantum verimleri; salisilaldimin ftalosiyenin ve 5 kompleksi için THF içerisinde kimyasal metod (1,3-difenilizobenzofuran, DPBF) kullanılarak tayin edilmiştir. Ölçümlerde kullanılan 5 bileşiğinin THF içerisindeki konsantrasyonu $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ 'dir. Şekil 6.17 b; 5 kompleksinin THF içerisinde DPBF varlığındaki fotolizi sırasında gerçekleşen spektral değişimleri göstermektedir. DPBF'nin kaybolması UV-Vis spektral değişimleri kullanılarak takip edilmiştir. Φ_{Δ} değerlerinin tespiti sırasında Q bandı yoğunluklarında herhangi bir değişimin gözlenmemesi, kompleksin singlet oksijen çalışmaları sırasında parçalanmadığını göstermiştir [263]. THF içerisinde salisilaldimin ftalosiyenin Φ_{Δ} değerleri, 5 kompleksinin Φ_{Δ} değerlerinden daha yüksektir. Φ_{Δ} değerleri (salisilaldimin ftalosiyenin için 0,31; 5 bileşiği için 0,25) kıyaslandığında süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin için Φ_{Δ} THF içerisinde daha yüksek olduğu görülmüştür.

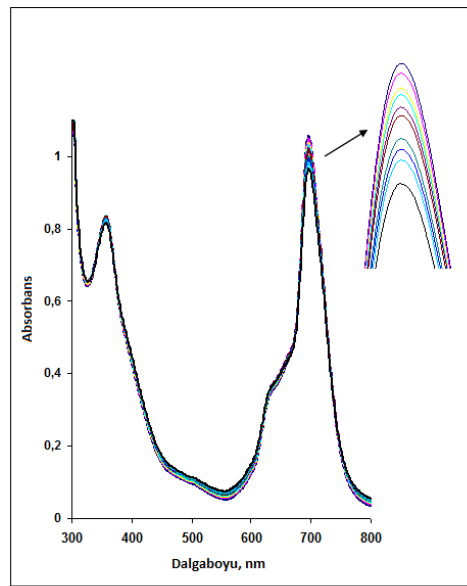


Şekil 6.17 : Salisilaldimin süstitüe ftalosiyenin (a) ve 5 nolu kompleksin (b) singlet oksijen kuantum verimlerinin tayin spektrumları.

6.3.5 Fotobozunma kuantum verimleri

Fotobozunma; ftalosiyenin bileşiğinin ışımayla bozunduğu prosestir. Bu proses, metalli ftalosiyenin kararlılığının tayini için kullanılmaktadır. Fotokataliz olarak kullanımı düşünülen moleküllerin kararlılıklarının, fotobozunma prosesi ile tayin edilmeleri özellikle önemlidir. Salisilaldimin süstitüe ftalosiyenin ve 5 bileşiğinin THF içerisindeki fotobozunmaya karşı olan kararlılıklarının tespiti; ışıma altında Q bandının yoğunluğundaki azalmanın zamana karşı takip edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Işıma sırasında 5 ftalosiyeninde gerçekleşen spektral değişimler Şekil 6.18' de görülmektedir. Salisilaldimin süstitüe ftalosiyenin

bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) değeri $0,2 \times 10^{-5}$, 5 kompleksinin fotobozulma kuantum veriminin (Φ_d) değeri de $4,18 \times 10^{-5}$ olarak tespit edilmiştir. Her iki değer de 10^{-5} - 10^{-4} aralığındadır. Bu değerler, kullanılan tüm çözücüler içinde moleküllerin kararlı olduğunu göstermiştir. Kararlı çinko ftalosiyanın molekülleri 10^{-6} kadar düşük değerler gösterirken, kararsız moleküller için 10^{-3} mertebesindeki değerler bildirilmiştir [259]. Fotobozunma kuantum değerleri kıyaslandığında salisilaldimin ftalosiyanın bileşiğinin daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu değerler ışığında; aynı çözücü içinde salisilaldimin ftalosiyanın bileşiğinin, 5 kompleksinden daha kararlı olduğu görülmüştür.



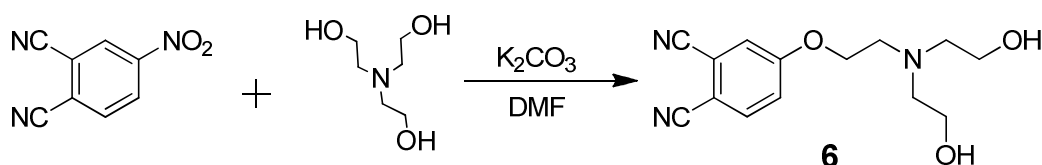
Şekil 6.18 : 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki Q bandının kaybolmasını beş dakika aralıklarla gösteren fotobozunma spektrumu.

6.4 Dietanolamin Sübstitüe Ftalonitril Ve Ftalosiyanınların Fenilboronik Asit Esterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Küçük molekülü dioksaazaborakanların sentezi ve karakterizasyonu konusundaki çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde gerçekleştirilirken arilboronik ester sübstitüe ftalosiyanın türevleri konusunda daha önce herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle; tez çalışmasının son kısmında tetrakis[2-bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalosiyanın ve bu ftalosiyanın bileşiğinin öncü bileşiği ile fenilboronik asit esterlerinin sentezlenmiştir. Bileşiklerin karakterizasyonu elemental analiz, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-vis, FT-IR, bor içeren bileşikler için ^{11}B NMR metotları

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden elde edilen spektral veriler hedef yapılarla uyumludur.

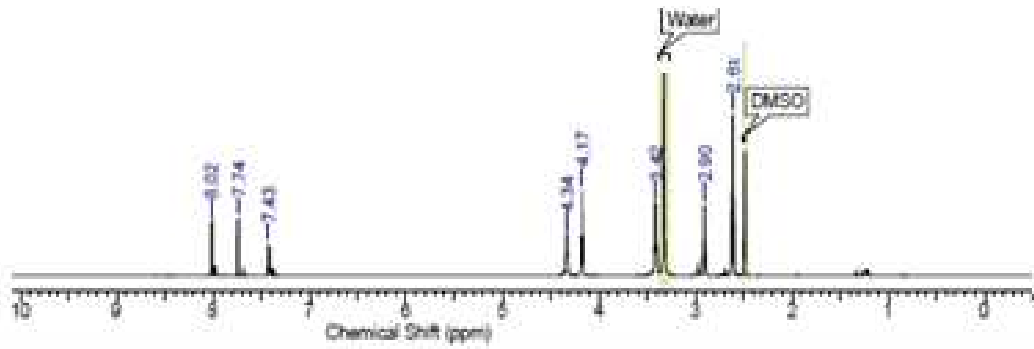
Çalışmanın ilk kademesi olarak; içerdiği serbest hidroksi grupları ve azotun bağ yapmamış elektron çifti üzerinden bor atomu ile kompleks oluşturabilen ftalosiyanın öncü bileşiğinin hazırlanması düşünülmüştür. Bu amaçla, 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (**6**) bileşiği; 4-nitroftalonitrilin trietanol amin ile potasyum karbonat varlığındaki aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 6.19). Reaksiyon kuru dimetil formamid içerisinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. **6** nolu bileşik; metanol, kloroform, THF, etil asetat, aseton, DMF ve DMSO çözücülerini içeren genel organik çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir [264].



Şekil 6.19 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril (**6**) bileşiğinin eldesi.

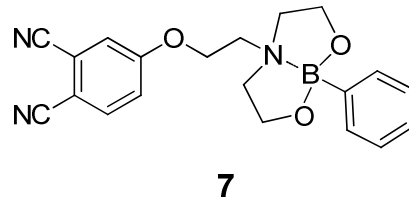
6 nolu bileşiğin IR spektrumunda 3368 cm^{-1} 'deki geniş --OH gerilme bandı, aromatik C-O-C grubuna ait 1252 cm^{-1} 'deki şiddetli absorpsiyon bandının varlığı ile 1548 cm^{-1} 'deki aromatik --NO_2 absorpsiyon bandının yok olması hedeflenen yapının oluştuğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte; karakteristik nitril grubu gerilme titreşimleri beklenen frekansta (2230 cm^{-1}) şiddetli tek bir pik olarak gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik CH gerilme bantları sırasıyla $3114\text{--}3044\text{ cm}^{-1}$ ve $2949\text{--}2879\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır.

6 nolu bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $4,34\text{ ppm}$ 'de gözlenen --OH grubunun protonlarından kaynaklı geniş pik, hedeflenen yapının oluştuğunu kanıtlamıştır. Aromatik protonlar $8,02\text{--}8,00$; $7,74$ ve $7,43\text{--}7,41\text{ ppm}$ aralığında sırasıyla dublet, singlet ve dublet olarak gözlenmiştir. Ftalonitril grubunun oksijen atomuna komşu alifatik protonları; triplet olarak $4,18\text{--}4,16\text{ ppm}$ 'de gözlenirken OH grubuna komşu olan alifatik protonlar $3,42\text{--}3,40\text{ ppm}$ 'de triplet olarak ortaya çıkmıştır. Azot atomuna bağlı alifatik CH_2 protonları $2,92\text{--}2,89\text{ ppm}$ 'de, OH grubuna komşu alifatik protonlar da $2,62\text{--}2,60\text{ ppm}$ 'de tripletler olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.20).



Şekil 6.20 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

6 nolu bileşik ve fenilboronik asidin etil asetat içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilen kompleksleşme reaksiyonu sonucu hedeflenen dioksazaborakan (7) %76 verim ile elde edilmiştir (Şekil 6.21). Yan ürün olan suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması için; reaksiyon 3Å moleküler elek varlığında gerçekleştirilmiştir. 7 nolu fenilboronik azaester; kloroform, aseton, DMF ve DMSO'da oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. 7 nolu bileşiğin yapısal özelliklerinin tayini için yeterli kalitede tek kristallerin eldesi gerçekleştirilememekle birlikte; spektral veriler hedeflenen sp^3 -hibridleşmiş boronat ester yapısının oluştuğunu kanıtlamıştır.

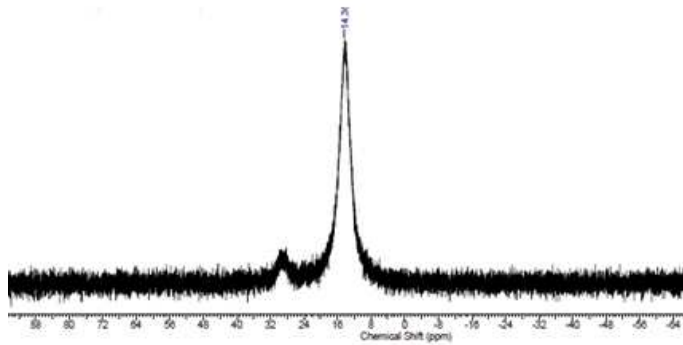


Şekil 6.21 : 4-[2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi]ftalonitril bileşiğinin fenilboronik azaesteri (7).

7 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu hedeflenen yapı ile uyumludur. Aromatik ve alifatik CH pikleri sırasıyla $3036\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ ve $2920\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarken, şiddetli $\text{C}=\text{N}$ piki 2232 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Dinitril bileşiğinde (6) 3360 cm^{-1} civarında bulunan OH gruplarının gerilme bandları, 7 nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Diğer bir tanısal parametre de B-N ve B-O piklerinin sırasıyla $1457\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ ve 1320 cm^{-1} 'de gözlenmesidir. Bununla birlikte C-O-C (1261 cm^{-1}) ve mono-süstitüe benzen (708 cm^{-1}) gerilme titreşimleri beklenen frekanslarda açığa çıkmıştır.

7 nolu bileşiğin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Bor ile kompleksleşme gerçekleştiğinden dietanol amin yapısındaki hidroksi protonları ^1H NMR spektrumunda gözlenmemiştir. Bununla birlikte; aromatik bölgede **6** bileşiğine kondanze olan benzen grubunun protonlarından kaynaklanan ilave kimyasal kaymalara rastlanmıştır. O-B bağına komşu olan OCH_2 gruplarının alifatik protonları 4,20 ppm’de triplet, CH_2N grubuna bağlı olan protonlar da 4,10 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. Ayrıca; heretobisiklik esteri oluşturan NCH_2 gruplarının protonları diastereotopik sinyallere ayrılarak 3,47 ppm ve 3,16 ppm’de ortaya çıkmıştır. ^1H -NMR spektrumundaki bu diastereotopik sinyallerin varlığı molekülüçi $\text{N} \rightarrow \text{B}$ kordinasyon bağının varlığını ispatlamaktadır [265,266]. C- CH_2N grubunun protonları 2,83 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlar 7,77-7,06 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. ^{13}C -NMR spektrumunda 133,74; 133,33; 128,17 ve 128,69 ppm’de ortaya çıkan fenilboronik asit grubunun fenolik karbon atomlarından kaynaklanan sinyaller; **6** bileşiğine fenilboronik asidinin bağlandığını kanıtlamıştır.

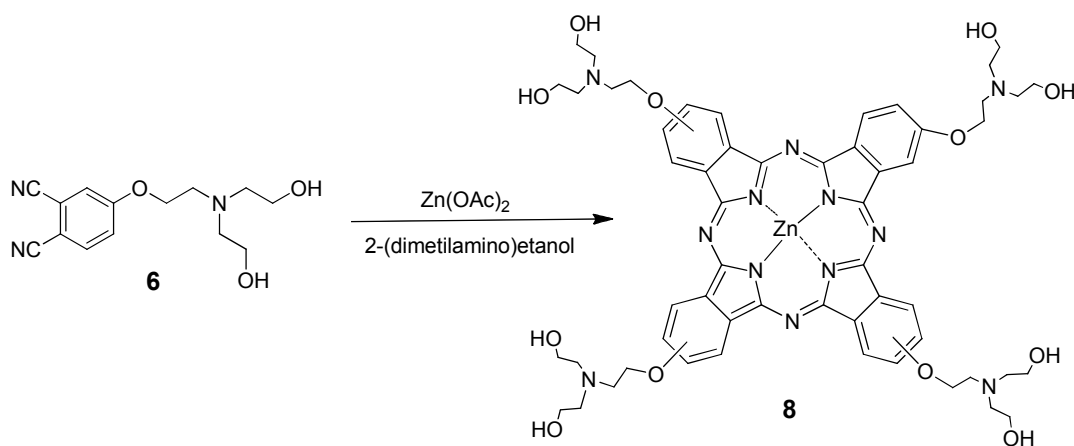
Boronik asitlerin ve boronat ester komplekslerinin yapı analizi için etkin bir yöntem olan ^{11}B NMR spektroskopisi ile bor atomundaki hibridleşme türü tespit edilebilmektedir [252]. **7** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{11}B -NMR spektrumunda 14 ppm’de açığa çıkan sinyal ile bir karbon, iki oksijen ve bir azot atomuna bağlanmış tetrahedral bor atomunun varlığı kanıtlanmıştır (Şekil 6.22) [158,267].



Şekil 6.22 : **7** bileşiğine ait ^{11}B -NMR Spektrumu.

Hedeflenen bir sonraki bileşik olan periferik konumlarda 2-(bis(2-hidroksietil)amino)etoksi sübstüentlerini taşıyan çinko ftalosiyanın (**8**); dinitril türevi **6**’nin susuz çinko (II) asetat ile baz olarak birkaç damla 1,8-diazobisiklo

[5.4.0]undek-7-en (DBU)'un bulunduğu reaksiyonundan %67 verimle elde edilmiştir. **6** bileşiğinin siklotetramerizasyonu; bileşiğin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde 135 °C'de 15 dakika süreyle mikrodalga ışımasına mahruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.23). **8** nolu ftalosiyanin pridin, DMF ve DMSO içerisinde zayıf bir çözünürlüğe sahiptir. Genel organik çözücülerde çözünmemesi; molekül içi- ve moleküllerarası hidrojen bağlarının varlığı ve ftalosiyanin moleküllerinin çözelti içindeki aggregasyon davranışları ile açıklanabilir. Diğer taraftan; **8** nolu ftalosiyanin 1N HCl çözeltisinde çözünürken; asidik çözeltisi 1N NaOH ile muamele edildiğinde **8** nolu ftalosiyanin yeşil bir katı olarak çökmektedir. **8** nolu ftalosiyaninin sergilediği bu çözünürlük davranışı, dietanolamin gruplarının ftalosiyanin molekülündeki varlığını ispatlamaktadır.



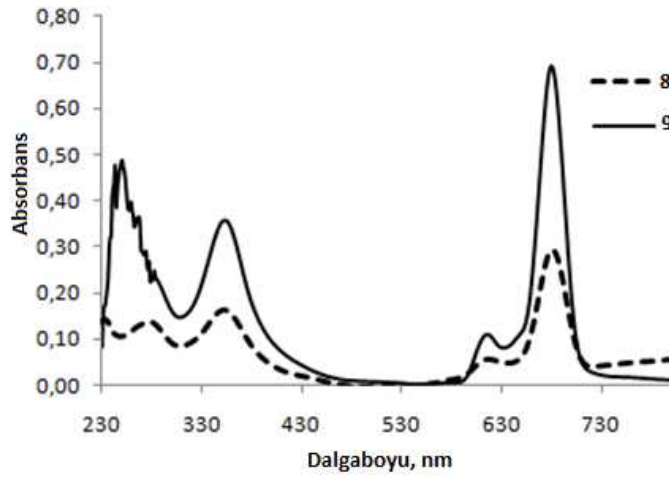
Şekil 6.23 : 2, 9, 16, 23-Tetrakis-[2-(bis(hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (**8**) eldesi.

8 nolu ftalosiyaninin FT-IR spektrumu **6** nolu öncü bileşiğinin FT-IR spektrumuna oldukça benzemektedir; geniş OH gerilme bandı 3257 cm⁻¹'de, şiddetli eterik bandlar 1226 cm⁻¹'de, alifatik CH gerilme bandları da 2947 cm⁻¹- 2851 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Tanısal fark ise nitril grubunun gerilme titreşimlerinin **8** nolu ftalosiyaninin FT-IR spektrumunda gözlenmemesidir; nitril pikinin kaybolması ftalosiyanin yapısının oluştuğunu kanıtlamıştır.

8 nolu çinko ftalosiyaninin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu; hedef yapı için beklenen karakteristik kimyasal kaymaları sağlamıştır. 4-süstitüe ftalonitrillerden elde edilen tetrasüstitüe ftalosiyaninler izomer karışımları halinde bulunduğundan; **8** nolu ftalosiyaninin ¹H-NMR spektrumu; dinitril türevi **6** bileşiğinkine kıyasla daha geniş pikler vermiştir. **8** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda -OH protonları 4,41 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik

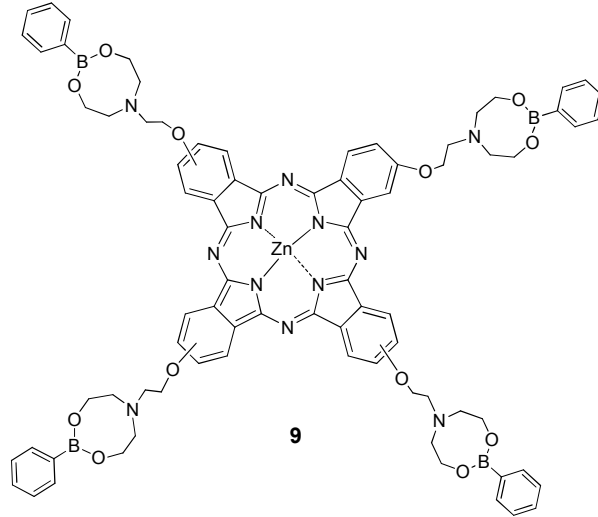
protonlar 9,21-9,17; 8,83-8,77 ve 7,73 ppm’lerde sırasıyla dublet, dublet, singlet olarak ortaya çıkmıştır. Ftalosiyanin çekirdeğine bağlı OCH₂ protonları 4,62 ppm’de gözlenirken -OH grubuna komşu OCH₂ protonları 3,63 ppm’de triplet olarak ortaya çıkmıştır. Azot atomuna bağlı CH₂ gruplarının alifatik protonları 2,62 ppm’de; -OH grubuna komşu CH₂ protonları 2,87 ppm’de triplet olarak tespit edilmiştir.

8 nolu ftalosiyanin bileşiğinin DMF’deki absorpsiyon spektrumunda beklenen Q ve B bandı sırasıyla 677 nm ve 341 nm’de gözlenmiştir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24 : **8** ve **9** nolu ftalosiyanin bileşiklerinin THF içerisindeki UV-vis spektrumları.

Ftalosiyanin **8** ve fenilboronik asidin, 24 saat süreyle başlangıç maddelerinin çözünürlüğünün artırılması amacıyla DMSO/Toluen (1/20) karışımı içerisinde kaynatılmasıyla hedeflenen dioksazaborakan süstitüe çinko ftalosiyanin (**9**) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 6.25). Suyun azeotropik olarak uzaklaştırılması için Dean-Stark aparatı kullanılmıştır. Ftalosiyanin makromolekülünden kaynaklanan sterik ve çözünürlük engellemeleri nedeniyle hedef ftalosiyanin bileşiği (**9**) % 44 gibi düşük bir verimle elde edilebilmiştir.



Şekil 6.25 : Fenilboronik azaester süstitüe 2, 9, 16, 23-tetrakis-[2-(bis (hidroksietil)amino)etoksi]-ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiği (**9**).

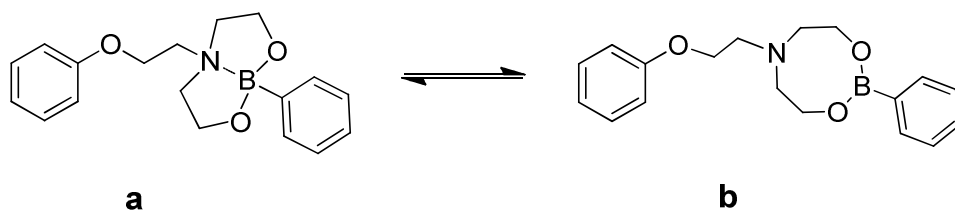
9 nolu bileşiğin IR spektrumunda, **8** ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda 3282 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş OH gerilme bandının kaybolması hedeflenen ester yapısının oluştuğunu kanıtlamıştır. 1336 cm^{-1} 'de yeni bir banda rastlanması B-O bağının oluştuğunu ispatlamıştır. Bununla birlikte aromatik ve alifatik CH gerilme bandları sırasıyla 3070 cm^{-1} ve 2874 cm^{-1} 'de gözlenirken; C-O-C (1224 cm^{-1}) ve monosüstitüe benzen (703 cm^{-1}) gerilme titreşimleri beklenen frekanslarda ortaya çıkmıştır.

8 ve **9** nolu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen temel fark, **9** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH kimyasal kaymalarına rastlanmamasıdır. **9** bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar 9,17-6,51 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Fenilboronik asidin orto protonları için önemli miktarda yukarı alana doğru kayma tespit edilmiştir. Hedef fenilboronik azaester yapısının oluşumunu kanıtlayan bu önemli miktardaki kimyasal kayma; protonların ftalosiyanın moleküllerinin üzerinde oluşan kuvvetli perdeleme alanında bulunmalarından kaynaklanmaktadır [268]. OCH_2 grubunun alifatik protonları 4,60 ppm'de, heterohalkanın protonları ise 4,09 ppm'de geniş pikler olarak tespit edilmiştir. Heterohalkayı oluşturan NCH_2 gruplarının alifatik protonları 3,62 ppm'de; OCH_2 grubuna komşu olan aynı protonlar ise 2,92-2,85 ppm'de geniş pikler halinde ortaya çıkmıştır.

9 nolu ftalosiyanınin UV-Vis spektrumu DMF içinde alınmıştır [Şekil 6.24]. **9** bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda B bandı 346 nm 'de gözlenmiştir. 678 nm 'de

gözlenen Q bandı, periferel konumlarda borlu süstitüentlerin varlığının **8** nolu bileşiğin UV-Vis spektrumuna kıyasla **9** nolu bileşiğin UV-Vis spektrumunda Q bandının konumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir. **8** nolu ftalosiyanınin 263 nm'deki bandına kıyasla, **9** ftalosiyanınin absorpsiyon spektrumunda 243 nm'de daha yüksek absorpsiyon değerine sahip bir pik gözlenmiştir. Absorbans değerinde gözlenen bu artış fenilboronik asit ile **8** bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu **9** bileşiğine bağlanmış olan fenil gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir.

9 nolu bileşiğininin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹¹B NMR spektrumunda 20 ppm'de tek bir pik görülmüştür. Literatürde belirtildiği üzere; boronik asitlerin azaesterleri B-N bağının yapısı nedeniyle uç konformasyonları halinde (kapalı ya da açık form) bulunabilirler (Şekil 6.26) [265,269,270]. 20 ppm'de gözlenen bu tek pik çözeltide yalnızca sp² bor atomlarının (açık yapı) bulunduğunu kanıtlamıştır [252].



Şekil 6.26 : Arilboronik azaesterler için olası formlar: (a) B–N datif bağııı içeren kapalı form ve (b) B ve N atomları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı açık form.

Fenilboronik aside bağlanan gruplar aynı olduğu halde ftalonitril **7** ve ftalosiyanın **9** bileşiklerinde her iki konformer de gözlenmiştir. Dioksazaborokanlara bağlanan grubun yapısı ile sterik özellikleri; gözlenecek konformerin türünü etkileyen önemli faktörlerdir. **7** nolu bileşikte olduğu gibi, sterik engellemelerin olmadığı durumlarda, 4 koordinasyonlu bor atomuna sahip kapalı konformer oluşmaktadır. Diğer taraftan; ftalonitrilin fenil grubunun tamamen düzlemsel π - π etkileşime eğilimli ftalosiyanine doğru yönelmesi, sp³ bor atomunu içeren hacimli konformerin (kapalı yapı) oluşumunu engellemektedir. Kapalı yapı yerine, **9** bileşiğinde olduğu gibi, sp² bor atomuna sahip açık konformer oluşumu tercihli olarak gerçekleşmektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında çeşitli ftalosiyanın başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın türevlerinin fenil boronik asit esterleri kapsamlı olarak ilk defa ele alınmıştır. Bu amaçla beş adet yeni ftalonitril türevi ile bunların iki adet fenil boronik asit esteri izole ve karakterize edilmiştir. Yine bu tez kapsamı içerisinde dört adet

ftalosiyenin türevinin üç adet fenil boronik asit esterine geçilmiştir. Fenilboronik asit esterlerinde fenil boronik asidin bağlandığı gruplar aynı olsa bile molekülün bütününe ait özelliklerden dolayı bor esterinde bor atomunun sp^2 ve sp^3 hibridi yapmış tetrahedral örneklerinin oluşabileceği ^{11}B -NMR spektrumlarıyla net olarak gösterilebilmiştir. Sentezlenen bor türevleri için bundan sonra yapılabilecek çalışmalar, BNCT gibi uygulamalarda etkinliklerinin değerlendirilmesidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sharman, W. M., van Lier, J. E.** (2003). *The Porphyrin Handbook. Phthalocyanines: Synthesis; Synthesis of Phthalocyanine Precursors*, 15 (97), 1-60.
- [2] **McKeown, N. B.** (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [3] **Moser, F. H., Thomas, A. L.** (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*. Vol. 2 , Boca Raton Florida: CRC Press.
- [4] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.** (1989-1996). *Phthalocyanines Properties and Applications*. Vol. 1-4, Weinheim: Wiley-VCH Press.
- [5] **Braun, A., Tcherniac, J.** (1907). Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714.
- [6] **Dandridge, A. G., Dunworth, S. W., Drescher, H. A. E., Thomas, A. L.** (1929). *United Kingdom Patent No: GB322169*. London: U.K. Patent and Trademark Office.
- [7] **Linstead, R. P.** (1934). Phthalocyanines I. A new type of synthetic coloring matters. *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017.
- [8] **Linstead, R. P., Lowe, A. R.** (1934). Phthalocyanines V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *J. Chem. Soc.*, 28, 1031-1033.
- [9] **Christie, R. M.** (2001). *Colour Chemistry*. Cambridge: RSC Publishing.
- [10] **Guillaud, G., Simon, J., Germain, J. P.** (1998). Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coord. Chem. Rev.*, 180 (2), 1433–1484.
- [11] **Lawton , E. A.** (1958). The thermal stability of copper phthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 62, 384-384.
- [12] **Linstead, R. P., Weiss, F. T.** (1950). Phthalocyanines and related compounds. Part XXI. The oxidation of phthalocyanine, tetrabenzporphin, and allied substances. *J. Chem. Soc.*, 2981-2987.
- [13] **Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto I., Kuroda, H.** (1982). Structure of lead phthalocyanine (triclinic form). *Acta Crystallogr.*, B38, 766-770.
- [14] **Boucher, L.J.** (1979). *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. New York: Plenum Press.
- [15] **Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A.** (1975). Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline). *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519-4527.

- [16] **Marks, T. J., Stojacovik, D. R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions. chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695-1705.
- [17] **Jasat, A., Dolphin, D.** (1997). Expanded porphyrins and their heterologs. *Chem. Rev.*, 97, 2267-2340.
- [18] **Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., ... Ma, C.** (2009). Design, synthesis, characterization, and ofet properties of amphiphilic heteroleptic tris(phthalocyaninato) Europium(III) complexes. The effect of crown ether hydrophilic substituents. *Inorg. Chem.*, 48 (1), 45-54.
- [19] **McKeown, N. B.** (2003). The Porphyrin Handbook. *Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, 15, 98, 61-124.
- [20] **Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., ... Maitrot, M.** (1987). A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5119-5122.
- [21] **Moser, F. H., Thomas, A. L.** (1963). *Phthalocyanine Compounds*. New York: Reinhold Publ. Corp.
- [22] **Berezin, B. D.** (1981). *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. New York: John Wiley and Sons Ltd.
- [23] **Mack, J., Stillman M. J.** (2001). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coord. Chem. Rev.*, 219, 993–1032.
- [24] **Nyokong, T.** (2010). Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines. In J. Jiang (Ed.), *Functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding* (pp. 45-87). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [25] **Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, W. D. Jr., Schmidt, P. H.** (1984). The preparation, spectral properties, and X-ray structural features of 2,3-naphthalocyanines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 112, 345-358.
- [26] **Booth, G.** (1971). *The Chemistry of Synthetic Dyes*. New York: Academic Press.
- [27] **Wöhrle, D., Schnurpfeil, G.** (1992). Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases. *Dyes Pigments*, 18, 2, 91-102.
- [28] **Owen, J. E., Kenny, M. E.** (1962). Phthalocyaninoaluminum compounds. *Inorg. Chem.*, 1, 331-333.
- [29] **Lonsdale, K.** (1937). Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules. *Proc. Roy. Soc. London*, A159, 149-161.
- [30] **Rager, C., Schmid, G., Hanack, M.** (1999). Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines. *Chem. Eur. J.*, 5, 280-288.

- [31] **Nemykin, V. N., Lukyanets, E. A.** (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*, (i), 136-208.
- [32] **Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y., Bai, J.** (2006). Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response. *J. Mater. Sci.*, 41, 2169–2185.
- [33] **Cook, M. J.** (2002). Properties of some alkyl substituted phthalocyanines and related macrocycles. *The Chemical Record*, 2, 225–236.
- [34] **Lukyanets, E. A., Nemykin, V. N.** (2010). The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 14, 1–40.
- [35] **Rodriguez-Morgade, M. S., Stuzhin, P.** (2004). The chemistry of porphyrazines: an overview. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8, 1129-1165.
- [36] **Claessens, C. G., Uwe, H., Torres, T.** (2008). Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8 (2), 75-97.
- [37] **Gregory, P.** (2000). Industrial applications of phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (4), 432–437.
- [38] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.** (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 2, 194-196.
- [39] **March, J.** (1992). *Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure* (4th edn.). New York: John Wiley and Sons Ltd.
- [40] **Bieron, J. F.** (1970). *The chemistry of Amides*. New York: John Wiley and Sons Ltd.
- [41] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159.
- [42] **George, R. D., Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *J. Heterocyclic Chem.*, 32, 495-498.
- [43] **Zeigenbein, W.** (1965). α -Formyl ketones from aminoalkenes by vilsmeier formylation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 358-359.
- [44] **Aranyos, V., Castano, A. M., Grennberg, H.** (1999). An application of the Stille coupling for the preparation of arylated phthalonitriles and phthalocyanines. *Acta Chem. Scand.*, 53, 714-720.
- [45] **Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R., Leznoff, C. C.** (1996). Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ^1H NMR spectra. *J. Org. Chem.*, 61, 3034-3040.
- [46] **Leznoff, C. C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A. M., Terekhov, D. S.** (1999). Syntheses of octaalkynylphthalocyanines from halophthalonitriles. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 406-416.

- [47] **Haddock, N. H.** (1945). Phthalocyanine colouring matters-their chemistry and uses. *J. Soc. Dyers Colourists*, 61, 768-773.
- [48] **Ellis, G. P., Romney-Alexander, T. M.** (1987). Cyanation of aromatic halides. *Chem. Rev.*, 87, 779-794.
- [49] **Connar, J. A., Leeming, S. W., Price, R.** (1990). Influence of substrate structure on copper(I)-assisted cyanide substitution in aryl halides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1127-1132.
- [50] **Drager, A. S., O'Brien, D. F.** (2000). Novel synthesis of liquid crystalline phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 65, 2257-2260.
- [51] **Islyaikin, M. K., Kudrick, E. V., Yelkin, I. A.** (2000). Approaches to the synthesis of triphenylmethyl-phthalocyanines and their analogues. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 574-577.
- [52] **Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M.** (1999). Synthesis of novel functionalised zinc phthalocyanines applicable in photodynamic therapy. *Eur. J. Org. Chem.*, 3441-3453.
- [53] **Drechsler, U., Hanack, M.** (1998). An easy route from catechols to phthalonitrile. *Synlett*, 1207-1208.
- [54] **McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J.** (1990). Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. I*, 1169-1177.
- [55] **Faust, R., Mitzel, F. J.** (2000). NIR chromophores from small acetylenic building blocks: A Diels–Alder approach to octaalkynylphthalocyanines. *Chem. Soc., Perkins Trans. I*, 3746-3751.
- [56] **Ganschow, M., Wöhrle, D., Schulz-Ekloff, G.** (1999). Incorporation of differently substituted phthalocyanines into the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3 (4), 299-309.
- [57] **Xu, H., Li, K.** (2001). Synthesis of novel amphiphilic zinc phthalocyanines and fabrication of zinc phthalocyanine–titanium oxide multilayers. *Dyes Pigments*, 49, 9-14.
- [58] **Snow, A. W., Griffith, J. R., Marullo, N.P.** (1984). Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds. *Macromolecules*, 17, 1614–1624.
- [59] **Ng, A. C. H., Li, X., Ng, D. K. P.** (1999). Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents. *Macromolecules*, 32, 5292–5298.
- [60] **McKeown, N. B.** (1999). Phthalocyanine-containing dendrimers. *Adv. Mater.*, 11, 67-69.
- [61] **Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.** (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag^{I} and Pd^{II} . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 497-500.
- [62] **Sastre, A., del Rey, B., Torres, T.** (1996). Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 61, 8591–8597.

- [63] Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C.R., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. (1994). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of metal-free 2,9,16,23-tetraferrocenylphthalocyanine. *J. Organomet. Chem.*, 468, 205-212.
- [64] Leznoff, C. C., Terekov, D. S., McArthur, C. R., Vigh, S., Li, J. (1995). Multisubstituted phthalonitriles, naphthalenedicarbonitriles, and phenanthrenetracarbonitriles as precursors for phthalocyanines syntheses. *Can. J. Chem.*, 73, 435-443.
- [65] Agar, E., Sasmaz, S., Akdemir, N., Keskin, I. (1997). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing four 15-membered oxadithiadiazas mixed-donor macrocycles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2087-2090.
- [66] Altuntas Bayir, Z., Hamuryudan, E., Gurek, A. G., Bekaroglu, Ö. (1997). Synthesis and characterization of octakis(hydroxyethyl-thio)-substituted phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1, 349-353.
- [67] Birchall, J. M., Hazeldine, R.N., Morley, J. O. J. (1970). Polyfluoroarenes. part XI. Reactions of tetrafluorophthalonitrile with nucleophilic reagents. *Chem. Soc. C.*, 456-462.
- [68] Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.*, 16, 4467-4470.
- [69] de Meijere, A., Meyer, F. E. (1994). Fine feathers make fine birds: the Heck reaction in modern garb. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2379-2411.
- [70] Miyaura, N., Suzuki, A. (1995). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.
- [71] Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga, K. (2000). Phthalocyanines obtained from phthalonitriles with phenyl derivatives: A new method for the synthesis of the phthalonitriles by use of Suzuki-Coupling reaction. *Chem. Lett.*, 1200-1201.
- [72] Stille, J. K. (1986). The Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 508-524.
- [73] Farina, V. (1996). New perspectives in the cross-coupling reactions of organostannanes. *Pure Appl. Chem.*, 68, 73-78.
- [74] Dumoulin, F., Zorlu, Y., Ayhan, M. M., Hirel, C., Isci, Ü., Ahsen, V. (2009). A first ABAC phthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 13, 161-165.
- [75] Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., ... Lever, A. B. P. (1987). Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine. *Inorg. Chem.*, 26, 891-899.

- [76] **de la Torre, G., Claessens, C. G., Torres, T.** (2000). Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches. *Eur. J. Org. Chem.*, 2821-2830.
- [77] **Kobayashi, N., Ishizaki, T., Ishii, K., Konami, H.** (1999). Synthesis, spectroscopy, and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines, subnaphthalocyanines, and compounds derived there from by ring expansion. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9096-9110.
- [78] **Leznoff, C.C., Hall, T. W.** (1982). The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Lett.*, 23, 3023-3026.
- [79] **Nolan, K. J. M., Hu, M., Leznoff, C. C.** (1997). Adjacent substituted phthalocyanines. *Synlett*, 5, 593-594.
- [80] **Thomas, A.L.,** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- [81] **Enokida, T., Hirohashi R. J., Nakamura T.** (1990). Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors. *J. Imag. Sci.*, 34, 234-242.
- [82] **Suzuki, Y.** (1990). *Infrared Absorbing Dyes*. New York: Plenum Press.
- [83] **van Haeringen, C. J., West, J. S., Davis, F. J., Gilbert, A., Hadley, P., Pearson, S., ... Henbest, R. G. C.** (1998). The development of solid spectral filters for the regulation of plant growth. *Photochem. Photobiol.*, 67, 407-413.
- [84] **Nalwa, H. S., Shirk, J. S.** (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York: VCH Publishers.
- [85] **Tian, M., Wada, T., Sasabe, H. J.** (1997). Synthesis of unsymmetrically substituted dodecakis(trifluoroethoxy)-phthalocyaninato vanadyl complexes. *Heterocyclic Chem.*, 34, 171-176.
- [86] **Zhang, J., Wang, H., Yan, X., Wang, J., Shi J., Yan, D.** (2005). Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors. *Adv. Mater.*, 17, 1191-1193.
- [87] **Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., ... Zhu, D.** (2006). Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine. *Adv. Mater.*, 18, 65-68.
- [88] **Generosi, A., Paci, B., Abertini, V.R., Perfetti, P., Paoletti, A. M., Pennesi, G., ... Caminiti, R.** (2005). Evidence of a rearrangement of the surface structure in titanium phthalocyanine sensors induced by the interaction with nitrogen oxides molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 181904-1-181904-3.
- [89] **Palomares, E., Martínez-Díaz, M. V., Torres, T., Coronado, E.** (2006). A highly sensitive hybrid colorimetric and fluorometric molecular probe for cyanide sensing based on a subphthalocyanine dye. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 9, 1166-1170.

- [90] **Uehara, M.** (2006). *EPO Patent No. WO2006/075724*. Munich: European Patent Office.
- [91] **Rostalki, J., Meissner, D.** (2000). Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63, 37-47.
- [92] **Martínez-Díaz, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S., ... Torres, T.** (2003). New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. *Tetrahedron Lett.*, 44, 8475-8478.
- [93] **Hagfeldt, A., Graetzel, M.** (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, 95, 49-68.
- [94] **Levy, G. J., Obochi, M.** (1996). New applications in photodynamic therapy introduction. *Photochem. Photobiol.*, 64, 737-739.
- [95] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33.
- [96] **Phillips, D.** (1997). Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines. *Prog. Reaction Kinetics*, 22, 175-300.
- [97] **Wilson, B. C.** (1989). *Photosensitizing Compounds: Their Chemistry, Biology and Clinical Use*. Chichester, UK: Wiley&Sons Ltd.
- [98] **Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K., Okura, I.** (2000) Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 278-284.
- [99] **Boustani, I., Rubio, A. and Alonso, J.A.,** (2000). Ab initio study of boron-hydrogen spheres. In M. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade (Ed.), *Contemporary boron chemistry* (pp. 493-496). Bodmin, Cornwall: MPG Boks Ltd.
- [100] **Smith, R. and McBroom, R.** (1992). Boron oxide, boric acid and borades. In *Kirk-orthmer encyclopedia of chemical technology* (4th ed.) (pp. 365-413). NewYork: John Wiley & Sons.
- [101] **Sariz, K. ve Nuhoğlu, İ.** (1992). *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Basımevi.
- [102] **Özpeker, I.** (2001). Borat yataklarının değerlendirilmesi. İçinde M. S. Kırıkoğlu, M. Budakoğlu, A. Çelenli (Ed.), *Türkiye Borat Yatakları: Workshop*, 16 Mart, (s.57-68). İstanbul: İTÜ.
- [103] **Leeman, W.P. and Sisson, V.B.** (1996). Geochemistry of boron and its implication for crustal and mantle processes. In E. S. Grew, L. M. Anovitz (Ed.), *Boran mneralogy, petrology and geochemistry* (pp.645-662). Washington: The Mineralogical Society of America.
- [104] **Poslu, K. ve Arslan, P.İ.** (1997). Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri. İçinde H. Köse, V. Arslan (Ed.), *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17 Ekim, (s.33-46). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.

- [105] **Stock, A.** (1933). *Hydrides of Boron and Silicon*. Ithaca, NewYork: Cornell University Press.
- [106] **Grimes, R. N.** (1982). *Metal Interractions with Boron Cluster*. NewYork: Plenum.
- [107] **Öksüz, Ş.** (2007). *Sodyum Borhidrür ile Çeşitli İndirgenme Reaksiyonları*, (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri, İstanbul.
- [108] **Özaslan, B.** (2002). Bor ürünleri ve Türk seramik sektörüne etkileri. İçinde K. Erarslan (Ed.), *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 3-4 Ekim, (s.22-25). Ankara : TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- [109] **Weimer, W.** (1997). *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Production*. London: Chapman & Hall Pub.
- [110] **Kırıkoglu, S.** (1990). *Endüstriyel Hammaddeler*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [111] **Özpeker, I.** (1973). Borun kullanımı, tüketimi ve ulusal gelire katkı olanağı. İçinde *Türkiye Madencilik Ulusal Bilimsel ve Teknik Kongresi*, 10-12 Mart, (s.313-334). Ankara: TMMOB.
- [112] **Selçuk, B., İpek, R., Karamış, M.B., Kuzucu, V.** (2000). An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carborizing). *Elsevier-Materials Processing Technology*, 103, 310-317.
- [113] **Geçkinli, E.** (1991). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul: İTÜ Matbaası.
- [114] **Nyomura, A.M.S., Brawn, P.H., Krueger, B.** (1999). Raid and time of boron application increase almond productivity and tissue boron concentration. *HortScience: and Application of the American Society for HortiCultural Science*, 34, 2, 242-245.
- [115] **Baysal, E.** (2002). Borlu ve su itici maddelerle muamele edilen cennet odununun fiziksel özellikleri. İçinde K. Erarslan (Ed.), *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 3-4 Ekim, (s.176-183). Ankara: TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- [116] **Kuzvart, M.**, (1984). *Industrial Minerals and Rock*. Czechoslovakia: Elsevier.
- [117] **Yazıcıoğlu, M. T.**, (1995). *Taşıtlarda Alternatif Tahrik ve Yakıt Tiplerinin Etüdü*, (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri, İstanbul.
- [118] **Kahl, S. B., Radel, P. A.** (1994). Recent development in tumor-selective targeting of boron for neutron capture therapy: Carboranylalanine. In D. W. Kabakla (Ed.), *Current topics in the chemistry of boron* (pp.155-161). Cambridge: Bookcraft (Bath) Ltd.
- [119] **Helvacı, C.** (2001). Türkiye borat yatakları jeolojik konum, mineroloji, depolanma ortamları. İçinde M. S. Kırıkoglu, M. Budakoğlu, A. Çelenli (Ed.), *Türkiye Borat Yatakları: Workshop*, 16 Mart, (s.11-35). İstanbul: İTÜ.
- [120] **Kahraman, B., Batar, T., Köse, H., Ediz, N., Erdoğan, N.** (2002). Dünya bor stratejisi ve borun Türkiye için önemi. İçinde K. Erarslan (Ed.), *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 3-4 Ekim, (s.275-284). Ankara: TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

- [121] **DPT** (2000). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- [122] **Bulutçu, A.N.** (2001). Bor teknolojileri ve kullanım alanları. İçinde M. S. Kırıkoğlu, M. Budakoğlu, A. Çelenli (Ed.), *Türkiye Borat Yatakları: Workshop*, 16 Mart, (s.37-42). İstanbul: İTÜ.
- [123] **Güyagüler, T.** 2001. Türkiye bor potansiyeli. İçinde H. Köse, V. Arslan, M. Tanrıverdi (Ed.), 4. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 18-19 Ekim, (s.18-27). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi
- [124] **Cheng, F., Jackle, F.** (2011). Boron-containing polymers as versatile building blocks for functional nanostructured materials. *Polym. Chem.*, 2, 2122-2132.
- [125] **Frankland, E., Duppa, B. F.** (1860). Vorläufige Notiz über Boräthyl. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 115, 319-322.
- [126] **Michaelis, A., Becker, P.** (1882). Ueber monophenylborchlorid und einige derivate desselben. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 15, 180-185.
- [127] **Khotinsky, E., Melamed, M.** (1909). Die Wirkung der magnesium organischen verbindungen auf die Borsäureester. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 3090–3096.
- [128] **Hall, D. G.** (2005). *Boronic Acids. Structure, Properties, and Preparation Of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [129] **M. Groziak, Groziak, M. P.** (2001). Boron therapeutics on the horizon. *Am. J. Therap.*, 8, 321–328.
- [130] **Rettig, S. J., Trotter, J.** (1977). Crystal and molecular structure of phenylboronic acid, $C_6H_5B(OH)_2$. *Can. J. Chem.*, 55, 3071–3075.
- [131] **Fournier, J. H., Galoppini, E., Guo, W., Maris, T., Wuest, J. D.** (2003). Molecular tectonics. Use of the hydrogen bonding of boronic acids to direct supramolecular construction. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1002-1006.
- [132] **Mancilla, T., Contreras, R.** (1886). New bicyclic organylboronic esters derived from iminodiacetic acids. *J. Organomet. Chem.* 307, 1-6.
- [133] **Snyder, H. R., Kuck, J. A., Johnson, J. R.** (1938). Organoboron compounds, and the study of reaction mechanisms. Primary aliphatic boronic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 105–111.
- [134] **Matteson, D. S., Soloway, A. H., Tomlinson, D. W., Campbell, J. D., Nixon, G. A.** (1964). Synthesis and biological evaluation of water-soluble 2-boronoethylthio compounds. *J. Med. Chem.*, 7, 640–643.
- [135] **Lorand, J. P., Edwards, J. O.** (1959) Polyol complexes and structure of the benzenboronate ion, *J. Org. Chem.*, 24, 769–774.
- [136] **Branch, G. E. K., Yabroff, D. L., Bettmann, B.** (1934). The dissociation constants of the chlorophenyl and phenetyl boric acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 937–941.

- [137] **Torssell, K., Mclendon, J. H., Somers, G. F.** (1958). Chemistry of arylboric acids. VIII. The relationship between physico-chemical properties and activity in plants. *Acta Scand. Chem.*, 12, 1373–1385.
- [138] **Matteson, D. S.** (1995). *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*. Berlin: Springer.
- [139] **Johnson, J. R., Van Campen, M. G. Jr.** (1938). Organoboron compounds. IV. Reaction of tri-N-butylborine with peroxides and with oxygen. Mechanism of autooxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 121–124.
- [140] **Snyder, H. R., Wyman, F. W.** (1948). Synthesis and reactions of some substituted naphthaleneboronic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 234–237.
- [141] **Korich, A. L., Iovine, P. M.** (2010). Boroxine chemistry and applications: A perspective. *Dalton Trans.*, 39, 1423–1431.
- [142] **Brock, C. P., Minton, R. P., Niedenzu, K.** (1987). Structure and thermal motion of triphenylboroxin. *Acta Crystallogr., Sect. C*, 43, 1775–1779.
- [143] **Hawkins, R. T., Lennarz, W. J., Snyder, H. R.** (1960). Arylboronic acids. V. Methyl-substituted boronic acids, borinic acids and triarylborons. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3053–3059.
- [144] **Duggan, P.J., Tyndall, E. M.** (2002). Boron acids as protective agents and catalysts in synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1325–1339.
- [145] **Ferrier, R. J.** (1978). Carbohydrate boronate. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 35, 31-80.
- [146] **Garlaschelli, L., Mellerio, G., Vidari, G.** (1989). High yield preparation of boronic esters of 1,2-diols with lithium trialkylborohydrides. *Tetrahedron Lett.*, 30, 597–600.
- [147] **Bhaskar, V.K., Duggan, P.J., Humphrey, D.G., Krippner, G.Y., McCarl, V., Offerman, D.A.** (2001). Phenylboronic acid as a labile protective agent: The selective derivatisation of 1,2,3-triols. *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1*, 1098-1102.
- [148] **Langston, S., Bernet, B., Vasella, A.** (1994). Temporary protection and activation in the regioselective synthesis of saccharide sulfates. *Helv. Chim. Acta*, 77, 2341-2353.
- [149] **Luithle, J. E. A., Pietruszka, J.** (1999). Synthesis of enantiomerically pure cyclopropanes from cyclopropylboronic acids. *J. Org. Chem.*, 64, 8287–8297.
- [150] **Vedejs, E., Chapman, R. W., Fields, S. C., Lin, S., Schrimpf, M. R.** (1995). Conversion of arylboronic acids into potassium aryltrifluoroborates: Convenient precursors of arylboron difluoride lewis acids. *J. Org. Chem.*, 60, 3020–3027.
- [151] **Fang, H., Kaur, G., Wang, B.** (2004). Progress in boronic acid-based fluorescent glucose sensors. *J. Fluoresc.*, 14, 481-489.
- [152] **Springsteen, G., Wang, B.** (2002). A detailed examination of boronic acid–diol complexation. *Tetrahedron*, 58, 5291–5300.

- [153] **Springsteen, G., Wang, B.** (2001). Alizarin red S. as a general optical reporter for studying the binding of boronic acids with carbohydrates. *Chem. Commun.*, 1608–1609.
- [154] **Yan, J., Springsteen, G., Deeter, S., Wang, B.** (2004). The relationship among pKa, pH, and Binding constants in the interactions between boronic acids and diols – It is not as simple as it appears. *Tetrahedron*, 60, 11205–11209.
- [155] **Dunn, H. E., Catlin, J. C., Snyder, H. R.** (1968). Arylboronic acids. Imino derivatives from O-formylbenzeneboronic acid. *J. Org. Chem.*, 33, 4483–4486.
- [156] **Nishiyabu, R., Kubo, Y., James, T. D., Fossey, J. S.** (2012). Boronic acid building blocks: tools for sensing and separation. *Chem. Commun.*, 47, 1106–1123.
- [157] **Bosch, L.I., Fyles, T.M., James, T.D.** (2004). Binary and ternary phenylboronic acid complexes with saccharides and Lewis bases. *Tetrahedron*, 60, 11175–11190.
- [158] **Zhu, L., Shabbir, S. H., Gray, M., Lynch, V. M., Sorey, S., Anslyn, E. V.** (2006). A structural investigation of the N–B interaction in an O-(N,N-dialkylaminomethyl)arylboronate system. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1222–1232.
- [159] **Höpfel, H.** (1999). The tetrahedral character of the boron atom newly defined—a useful tool to evaluate the N→B bond. *J. Organomet. Chem.*, 581, 129–149.
- [160] **Lappert, M. F.** (1956). Organic compounds of boron. *Chem. Rev.*, 56, 959–1064.
- [161] **Babcock, L., Pizer, R.** (1980). Dynamics of boron acid complexation reactions. Formation of 1:1 boron acid-ligand complexes. *Inorg. Chem.*, 19, 56–61.
- [162] **Gilman, H., Moore, L. O.** (1958). Some studies on the preparation of arylboronic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3609–3611.
- [163] **Seaman, W., Johnson, J. R.** (1931). Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 711–723.
- [164] **Bean, F. R., Johnson, J. R.** (1932). Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4415–4425.
- [165] **Alo, B. I., Kandil, A., Patil, P. A., Sharp, M. J., Siddiqui, M. A., Snieckus, V.** (1991). Sequential directed ortho metalation-boronic acid cross-coupling reactions. A general regiospecific route to oxygenated dibenzo[b,d]pyran-6-ones related to ellagic acid. *J. Org. Chem.*, 96, 3763–3768.
- [166] **Caron, S., Hawkins, J. M.** (1998). Directed ortho metalation of neopentyl benzoates with LDA: Preparation of arylboronic acids. *J. Org. Chem.*, 63, 2054–2055.

- [167] **Sharp, M. J., Cheng, W., Snieckus, V.** (1987) Synthetic connections to the aromatic directed metalation reaction. Functionalized aryl boronic acids by ipso borodesilylation. General syntheses of unsymmetrical biphenyls and m-terphenyls. *Tetrahedron Lett.*, 28, 5093–5096.
- [168] **Ishiyama, T., Murata, M., Miyaura, N.** (1995). Palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of alkoxydiboron with haloarenes: A direct procedure for arylboronic esters. *J. Org. Chem.*, 60, 7508–7510.
- [169] **Murata, M., Oyama, T., Watanabe, S., Masuda, Y.** (2000). Palladium-catalyzed borylation of aryl halides or triflates with dialkoxyborane: A novel and facile synthetic route to arylboronates. *J. Org. Chem.*, 65, 164–168.
- [170] **Waltz, K. M., Hartwig, J. F.** (1997). Selective functionalization of alkanes by transition-metal boryl complexes. *Science*, 277, 211–213.
- [171] **Ishiyama, T., Takagi, J., Ishida, K., Miyaura, N., Anasrasi, N. R., Hartwig, J. F.** (2002). Mild iridium-catalyzed borylation of arenes. High turnover numbers, room temperature reactions, and isolation of a potential intermediate. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3, 390–391.
- [172] **Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A.** (1981). The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases. *Synth. Commun.*, 11, 513–519.
- [173] **Martin, A. R., Yang, Y.** (1993). Palladium-catalyzed cross coupling reactions of organoboronic acids with organic electrophiles. *Acta Chem. Scand.*, 47, 221–230.
- [174] **Goossen, L.J. , Ghosh, K.** (2001). Palladium-catalyzed synthesis of aryl ketones from boronic acids and carboxylic acids or anhydrides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 3458–3460.
- [175] **Miyaura, N., Suzuki, A.** (1981). A convenient stereospecific synthesis of alpha, beta-unsaturated carboxylic esters via the palladium-catalyzed carbonylation of 1-alkenylboranes. *Chem. Lett.*, 7, 879–882.
- [176] **Chaumeil, H., Signorella, S., Le Drian, C.** (2000). Suzuki cross-coupling reaction of sterically hindered aryl boronates with 3-Iodo-4-methoxybenzoic acid methylester. *Tetrahedron*, 56, 9655–9662.
- [177] **Yin, J., Rainka, M. P., Zhang, X. -X., Buchwald, S. L.** (2002). A highly active suzuki catalyst for the synthesis of sterically hindered biaryls: Novel ligand coordination. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1162–1163.
- [178] **Walker, S. D., Barder, T. E., Martinelli, J. R., Buchwald, S. L.** (2004). A rationally designed universal catalyst for Suzuki–Miyaura coupling processes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 1871–1876.
- [179] **Blais, J., L'Honoré, A., Soulié, J., Cadiot, P.** (1974). Boronates allyliques, alleniques et propargyliques: Preparations et proprietes. *J. Organomet. Chem.*, 78, 323–337.
- [180] **Rauniyar, V., Hall, D. G.** (2004). Lewis acids catalyze the addition of allylboronates to aldehydes by electrophilic activation of the dioxaborolane in a closed transition structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4518–4519.

- [181] **Zou, G., Wang, Z., Zhu, J., Tang, J.** (2003). Rhodium-catalyzed Heck-type reaction of arylboronic acids with A,B-unsaturated esters: Tuning B-hydrogen elimination vs. hydrolysis of alkylrhodium species. *Chem. Commun.*, 2438–2439.
- [182] **Farrington, E.J., Brown, J. M., Barnard, C. F. J., Rowsell, E.** (2002). Ruthenium-catalyzed oxidative Heck reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* 41, 1, 169–171.
- [183] **Cho, C.S., Uemura, S.** (1994). Palladium-catalyzed cross-coupling of aryl and alkenyl boronic acids with alkenes via oxidative addition of a carbon-boron bond to palladium(0). *J. Organomet.Chem.*, 465, 85–92.
- [184] **Sakai, M., Hayashi, H., Miyauro, N.** (1997). Rhodium-catalyzed conjugate addition of aryl- or 1-alkenylboronic acids to enones. *Organometallics*, 16, 4229–4231.
- [185] **Shintani, R., Takeda, M., Nishimura T., Hayashi, T.** (2010). Chiral tetrafluorobenzobarrelenes as efficient ligands for rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboroxines to β,β -disubstituted α,β -unsaturated ketones. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 3969–3971.
- [186] **Sakai, M., Ueda, M., Miyauro, N.** (1998). Rhodium-catalyzed addition of organoboronic acids to aldehydes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 23, 3279–3281.
- [187] **Batey, R.A., Thadani, A.N., Smil, D.V.** (1999). Potassium alkenyl- and aryltrifluoroborates: Stable and efficient agents for rhodium-catalyzed addition to aldehydes and enones. *Org. Lett.*, 1, 1683–1686.
- [188] **Chan, D. M. T., Monaco, K. L., Wang, R.-P., Winters, M. P.** (1998). New N- and O-arylations with phenylboronic acids and cupric acetate. *Tetrahedron Lett.*, 39, 2933–2936.
- [189] **Moneta, W., Baret P., Pierre, J.-L.** (1985). Design and syntheses of macrocyclic hosts containing convergent hydroxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 899–901.
- [190] **de Vries, J. G., Hubbard, S.A.** (1988). Conversion of benzoin into 9,10-phenanthrenequinone by photocyclisation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1172–1173.
- [191] **Corey, E. J., Pan, B.-C., Hua D.H., Deardorff, D. R.** (1982). Total synthesis of aplasmomycin. Stereocontrolled construction of the C(3)-C(17) fragment. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6816–6818.
- [192] **Flores-Parra, A., Paredes-Tepox, C., Joseph-Nathan, P., Contreras, R.** (1990). Preparation of new quinic acid boron esters in aprotic media. *Tetrahedron*, 46,12, 4137–4148.
- [193] **Oshima, K., Kitazono, E.-I., Aoyama, Y.** (1997). Complexation-induced activation of sugar OH groups. Regioselective alkylation of methyl fucopyranoside via cyclic phenylboronate in the presence of amine. *Tetrahedron Lett.*, 38, 28, 5001–5004.
- [194] **Kuivila, H. G., Keough, A. H., Soboczenski, E. J.** (1954). Areneboronates from diols and polyols, *J. Org. Chem.*, 19, 780–783.

- [195] **Norrild, J. C., Eggert, H.** (1996). Boronic acids as fructose sensors. Structure determination of the complexes involved using $^1J_{CC}$ coupling constants. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2583-2588.
- [196] **Liu, X.-C., Hubbard, J. L., Scouten, W. H.** (1995). Synthesis and structural investigation of two potential boronate affinity chromatography ligands catechol [2-(diisopropylamino)carbonyl]phenylboronate and catechol [2-(diethylamino)carbonyl,4-methyl] phenylboronate. *J. Organomet. Chem.*, 493, 1-2, 91-94.
- [197] **Matthews, D. A., Alden, R. A., Birktoft, J. J., Freer, S. T., Kraut, J.** (1975). X-ray crystallographic study of boronic acid adducts with subtilisin BPN' (Novo). A model for the catalytic transition state. *J. Biol. Chem.*, 250, 7120-7126.
- [198] **Yang, W., Gao, X., Wang, B.** (2003). Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. *Med. Res. Rev.* 23 (3), 346-368.
- [199] **Matteson, D.S., Sadhu, K.M., Lienhard, G.E.** (1981). R-1-Acetamido-2-phenylethaneboronic acid. A specific transition-state analog for chymotrypsin. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5241-5242.
- [200] **Matteson, D. S., Sadhu, K. M.** (1984). Synthesis of 1-amino-2-phenylethane-1-boronic acid derivatives. *Organometallics*, 3, 614-618.
- [201] **Fail, P.A., Chapin, R. E., Price, C. J., Heindel, J. J.** (1998). General, reproductive, developmental, and endocrine toxicity of boronated compounds. *Reprod. Toxicol.*, 12, 1, 1-18.
- [202] **Richold, M.** (1998). Boron exposure from consumer products. *Biol. Trace Elem. Res.*, 66, 121-129.
- [203] **Pahl, M. V., Culver, B. D., Strong, P. L., Murray, F. J., Vaziri, N. D.** (2001). The effect of pregnancy on renal clearance of boron in humans: A study based on normal dietary intake of boron. *Toxicol. Sci.*, 60, 2, 252-256.
- [204] **Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F.-G., Barth, R. F., Codogni, I. M., ... Wilson, G. J.** (1998). The chemistry of neutron capture therapy. *Chem. Rev.*, 98, 4, 1515-1562.
- [205] **Locher, G. L.** (1936). Biological effects and therapeutic possibilities of neutrons. *Am. J. Roentgenol. Radium Ther.*, 36, 1-13.
- [206] **Gabel, D., Fairchild, R. G., Larsson, B., Börner, H. G.** (1984). The relative biological effectiveness in V79 Chinese hamster cells of the neutron capture reactions in boron and nitrogen. *Radiat Res.*, 98 (2), 307-316.
- [207] **Ali, H. A., Dembitsky, V. M., Srebnik, M.** (2005). *Studies in Inorganic Chemistry, Contemporary Aspectsof Boron: Chemistryand Biological Applications*, Amsterdam: Elsevier.
- [208] **Barth, R. F., Joensuu, H.** (2007). Boron neutron capture therapy for the treatment of glioblastomas and extracranial tumours: As effective, more effective or less effective than photon irradiation? *Rad. Oncol.*, 82, 119-122.

- [209] **Fairchild, R. G., Bond, V. P.** (1985). Current status of B-10-neutron capture therapy - enhancement of tumor dose via beam filtration and dose-rate, and the effects of these parameters on minimum boron content - a theoretical evaluation. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 11, 831–840.
- [210] **Farr, L. E., Sweet, W.H., Locksley, H. B., Robertson J.** (1954). Neutron capture therapy of gliomas using boron. *Trans. Am. Neurol. Assoc.*, 13 (79TH), 110–113.
- [211] **Soloway, A. H.** (1958). Correlation of drug penetration of brain and chemical structure. *Science*, 128, 3338, 1572-1574.
- [212] **Snyder, H. R., Reedy, A.J., Lennarz, W.** (1958). Synthesis of aromatic boronic acids. aldehydo boronic acids and a boronic acid analog of tyrosine. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 835–838.
- [213] **Hawthorne, M. F., Pitochelli, A. R.** (1959). The reactions of bis-acetonitrile decaborane with amines. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 5519–5519.
- [214] **Soloway, A. H., Wright, R. L., Messer, J. R.** (1961). Evaluation of boron compounds for use in neutron capture therapy of brain tumors. I. Animal investigations. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 134, 117-122.
- [215] **Slatkin, D. N., Joel, D. D., Fairchild, R. G., Micca, P. L., Nawrocky, M. M., Laster, B. H., ... Sweet, W. H.** (1989). Distributions of sulfhydryl borane monomer and dimer in rodents and monomer in humans: boron neutron capture therapy of melanoma and glioma in boronated rodents. *Basic Life Sci.*, 50, 179-191.
- [216] **Barth, R. F., Coderre, J. A., Vicente, M. G. H., Blue, T. E.** (2005). Boron neutron capture therapy of cancer: Current status and future prospects. *Clin. Cancer. Res.*, 11, 387-402.
- [217] **Huang, Z.** (2005). A review of progress in clinical photodynamic therapy. *Techn. Cancer Res. Treat.*, 4, 283–293.
- [218] **Osterloh, J., Vicente, M. G. H.** (2002). Mechanisms of porphyrinoid localization in tumors. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 6, 305–324.
- [219] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.-C., Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9640-9641.
- [220] **Ali, H. and van Lier J. E.** (1999). Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [221] **Oeyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre A., ... Torres, T.** (1996). Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties. *Synthesis*, 9, 1139-1151.
- [222] **Kudrevich, S. V., Gilbert, S., Van Lier, J. E.** (1996). Syntheses of trisulfonated phthalocyanines and their derivatives using Boron(III) subphthalocyanines as intermediates. *J. Org. Chem.*, 61, 5706–5707.
- [223] **del Rey, B. and Torres, T.** (1997). Synthesis of highly conjugated boron (III) subphthalocyanines. *Tetrahedron Lett.*, 38 (30), 5351-5354.

- [224] **Belcher, W. J., Boyd, P. D. W., Brothers, P. J., Liddell, M. J., Rickard, C. E. F.** (1994). New coordination mode for the porphyrin ligand in the boron porphyrin complex $B_2OF_2(TTP)$. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8416 - 8417.
- [225] **Carrano, C. J., Tsutsui, M.** (1977). Unusual metalloporphyrins. Phosphorus complexes of tetraphenylporphine. *J. Coord. Chem.*, 7 (2), 79-83.
- [226] **Buchler, J. W.** (1978). *The Porphyrins*. Vol. 1, New York: Academic Press.
- [227] **Senge, M. O., Medforth, C. J., Forsyth, T. P., Lee, D. A., Olmstead, M. M., Jentzen, W., ... Smith, K. M.** (1997). Comparative analysis of the conformations of symmetrically and asymmetrically deca- and undecasubstituted porphyrins bearing meso-alkyl or -aryl groups. *Inorg. Chem.*, 36, 1149 -1163.
- [228] **Rauschnabel, M., Hanack, M.** (1995). New derivatives and homologues of subphthalocyanine. *Tetrahedron Lett.*, 36, 1629-1632.
- [229] **Odian, G.** (1991). *Principles of Polymerization*. New York: Wiley.
- [230] **Stork, J. R., Brewer, J. J., Fukuda, T., Fitzgerald, J. P., Yee, G.T., Nazarenko, A. Y., ... Durfee, W. S.** (2006). Chloro and hydroxo forms of a boron(III) subtriazaporphyrin macrocycle. *Inorg. Chem.*, 45 (16), 6148-6151.
- [231] **Kahl, S.B., Seo, K. M.** (1990). Synthesis of tetrakis-carborane-carboxylate esters of 2,4-bis-(dihydroxyethyl)-deuteroporphyrin IX. *J. Chem. Soc.*, 1769-1771.
- [232] **Fairchild, R. G., Bond, V.P., Woodhead, A. D.** (1988). *Clinical Aspects of Neutron Capture Therapy*. New York: Plenum.
- [233] **Delaney, T.F., Glatstein, E.** (1988). Photodynamic therapy of cancer. *Comp. Therapy*, 14 (5), 43-55.
- [234] **Spizziri, P. G., Hill, J. S., Kahl, S. B., Ghiggino, K. P.** (1996). Photophysics and intracellular distribution of a boronated porphyrin phototherapeutic agent. *Photochem. Photobiol.*, 64 (6), 975-983.
- [235] **Muram, M., Miccac, P.L., Fisher, D., Heindrichs, J.C., Donaldson, J. A., Finkel, G.C. ... Slatkin, D.N.**, (1996). Synthesis of a nickel tetracarboranylphenylporphyrin for boron neutron-capture therapy: biodistribution and toxicity in tumor-bearing mice. *Int. J. Cancer*, 68, 114-119.
- [236] **Hammer, N. D., Lee, S., Vesptter, B. J., Elseth, K. M., Hoffman, B. M., Barrett, A. G. M., ... Radosevich, J. A.** (2005). Charge dependence of cellular uptake and selective antitumor activity of porphyrazines. *J. Med. Chem.*, 48 (26), 8125–8133.
- [237] **Fuchter, M. J., Hoffman, B. M., Barrett, A. G.** (2005). ROM polymerization-capture-release: Application to the synthesis of unsymmetrical porphyrazinedithiols and peripherally metalated derivatives. *J. Org. Chem.*, 70, 5086-5091.

- [238] **Ratajski, M., Osterloh, J., Gabel, D.** (2006). Boron-containing chlorins and tetraazaporphyrins: Synthesis and cell uptake of boronated pyropheophorbide a derivatives. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 6, 159-166.
- [239] **Alam, F., Soloway, A. H., Bapat, B. V., Barth, R. F., Adams, D. M.** (1989). *Clinical Aspects of Neutron Capture Therapy*, New York: Plenum Press.
- [240] **Fabrisa, C., Jorib, G., Giuntinib F., Roncuccia, G.** (2001). Photosensitizing properties of a boronated phthalocyanine: Studies at the molecular and cellular level. *J. Photochem. Photobiol., B*, 64, 1–7.
- [241] **Tsaryova, O., Semioshkin, A., Wöhrle, D., Bregadze, V. I.** (2005). Synthesis of new carboran-based phthalocyanines and study of their activities in the photooxidation of citronellol. *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 9 (4), 268-274.
- [242] **Kahl, S.B., Li, J.** (1996). Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy. *Inorg. Chem.*, 35, 3878-3880.
- [243] **Alam, F., Soloway, A. H., Bapat, B. V., Barth, R. F., Adams, D. M.** (1989). Boron compounds for neutron capture therapy. *Basic Life Sci.*, 50, 107-111.
- [244] **Jori,G., Reddi, E.** (1993). The role of lipoproteins in the delivery of tumour-targeting photosensitizers. *Int. J. Biochem*, 25, 1369-1375.
- [245] **Zhu, L., Duquette, J., Zhan, M.** (2003). An improved preparation of arylboronates: application in one-pot Suzuki biaryl synthesis. *J. Org. Chem.*, 68, 3729–3732.
- [246] **Ali, H., van Lier, J. E.** (2009). Phthalocyanine-boronates: a synthon for the preparation of molecular assemblies. *Tetrahedron Lett.*, 50, 337–339.
- [247] **Özçelik, Ş., Keser Karaoğlu, G., Gümrükçü, G., Gül, A.** (2012). A novel soluble phthalocyanine capable of binding four boronic esters. *Turk J. Chem.*, 36, 899–906.
- [248] **Gümrükçü, G., Keser Karaoğlu, G., Erdoğan, A., Gül, A., Avcıata, U.**, (2012). A novel phthalocyanine conjugated with four salicylideneimino complexes: Photophysics and fluorescence quenching studies. *Dyes Pigments*, 95, 280-289.
- [249] **Tangdenpaisal, K., Sualek, S., Ruchirawat, S., Ploypradith, P.** (2009). Factors affecting orthogonality in the deprotection of 2,4-di-protected aromatic ethers employing solid-supported acids. *Tetrahedron*, 65, 4316-4325.
- [250] **Özcelik, Ş., Gül, A.** (2012). Boronic ester of a phthalocyanine precursor with a salicylaldimino moiety. *J. Organomet. Chem.*, 699, 87-91.
- [251] **Sánchez, M., Keizer, T. S., Parkin, S., Höpfl, H., Atwood, D. A.** (2002). Salen-supported dinuclear and trinuclear boron compounds. *J. Organomet. Chem.*, 654, 36-43.

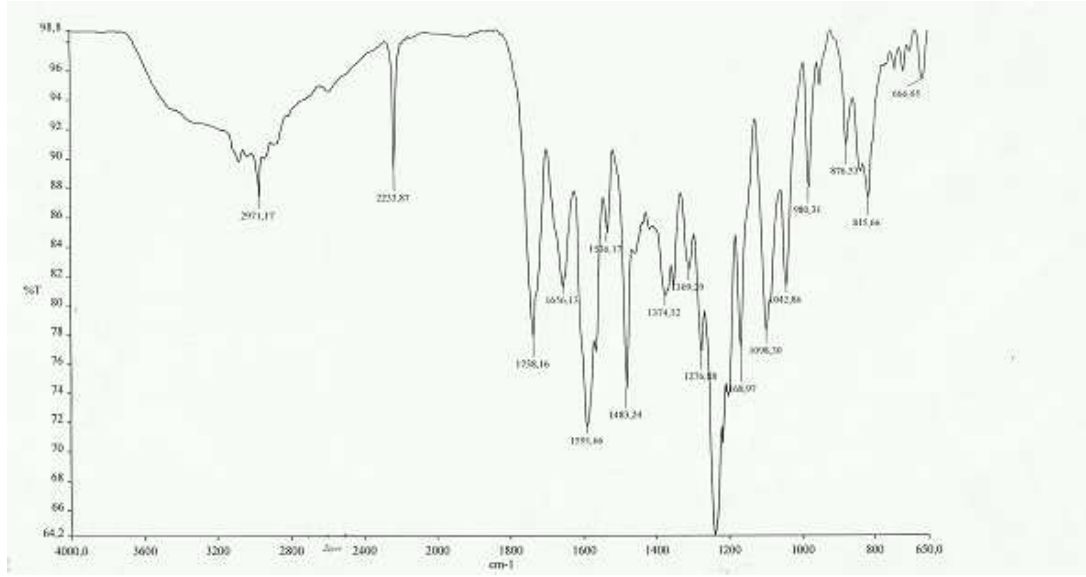
- [252] **Nöth, H., Wrackmeyer, B.** (1978) Nuclear magnetic properties of boron. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds; NMR Basic Principles and Progress Series*, C14. Berlin: Springer-Verlag.
- [253] **Rao, Y.-L., Wang, S.** (2011). Four-coordinate organoboron compounds with a π -conjugated chelate ligand for optoelectronic applications. *Inorg. Chem.*, 50 (24), 12263-12274.
- [254] **Trujillo, J., Höpfl, H.; Castillo, D., Santillan, R., Farfán, N.** (1998). X-ray crystallographic study of boroxazolidones obtained from L-ornithine, L-methionine, kainic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *J. Organomet. Chem.*, 571, 21-29.
- [255] **Barba, V., Höpfl, H., Farfán, N., Santillan, R., Beltran, H. I., Zamudio-Rivera, L. S.** (2004). Boron-nitrogen macrocycles: A new generation of calix[3]arenes. *Chem. Commun.*, 2834-2835.
- [256] **Yoshino, J., Kano, N., Kawashima, T.** (2008). Synthesis of organoboron compounds bearing an azo group and substituent effects on their structures and photoisomerization. *Tetrahedron*, 64, 7774-7781.
- [257] **Saka, E. T., Durmuş, M., Kantekin, H.** (2011). Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines. *J. Organomet. Chem.*, 696 (4), 913-924.
- [258] **Maree, M. D., Nyokong, T., Suhling, K., Phillips, D.** (2002). Effects of axial ligands on the photophysical properties of silicon octaphenoxyphtalocyanine. *J. Porphyrines Phthalocyanines*, 6 (6), 373-376.
- [259] **Nyokong, T.** (2007). Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.*, 251 (13-14), 1707-1722.
- [260] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.** (2005). Effects of central metal on the photophysical and photochemical properties of non-transition metal sulfophthalocyanine. *J. Porphyrines Phthalocyanines*, 9 (2), 121-129.
- [261] **Idowu, M., Nyokong, T.** (2009). Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of tetra- and octa-carboxy substituted silicon and germanium phthalocyanines. *J. Photoch. Photobio. A*, 204 (1), 63-68.
- [262] **Durmuş, M., Nyokong, T.** (2008). Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines. *Spectrochim. Acta. A*, 69 (4), 1170-1177.
- [263] **Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N., Nyokong, T.** (2001). Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 140, 215-222.
- [264] **Özcelik, Ş., Gül, A.** (2013). Different phenylboronic acid azaester formation modes in a substituted zinc phthalocyanine and its precursor. *Polyhedron*, 50, 461-466.

- [265] **Bien, J. T., Eschner, M. J., Smith, B. D.** (1995). Molecular recognition with boron acids. Part 10. A neutral paraquat receptor that uses oriented dipoles produced by dative B-N bonds. *J. Org. Chem.*, 60, 4525-4529.
- [266] **Gillis, E. P., Burke, M. D.** (2007). A simple and modular strategy for small molecule synthesis: Iterative Suzuki–Miyaura coupling of b-protected haloboronic acid building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 6716-6717.
- [267] **Doidge-Harrison, S. M. S. V., Musgrave, O. C., Wardell, J. L.** (1998). Structure of tetrahydro-2-naphthyl-4H-1,3,6,2-dioxazaboracine. *J. Chem. Crystallog.*, 28, 361-366.
- [268] **Cammidge, A. N., Berber, G., Chambrier, I., Hough, P. W., Cook, M. J.** (2005). Octaalkylphthalocyaninato ruthenium(II) complexes with mixed axial ligands and supramolecular porphyrin:phthalocyanine structures derived from them. *Tetrahedron*, 61, 4067–4074.
- [269] **Durka, K., Kamiński, R., Luliński, S., Serwatowski, J., Woźniak, K.** (2010). On the nature of the B-N interaction and the conformational flexibility of arylboronic azaesters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13126-13136.
- [270] **Sopková-De Oliveira Santos, J., Bouillon, A., Lancelot, J. C., Rault, S.** (2004). 2-(6-bromopyridin-2-yl)-6-methyl-[1,3,6,2]dioxazaborocane, a new stable (pyridin-2-yl)boronic acid derivative. *Acta Cryst.*, C60, O582-O584.

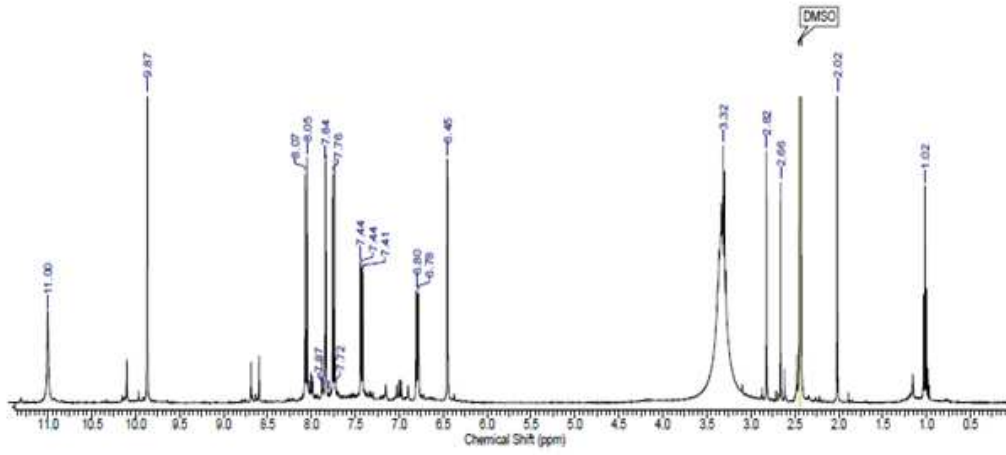
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

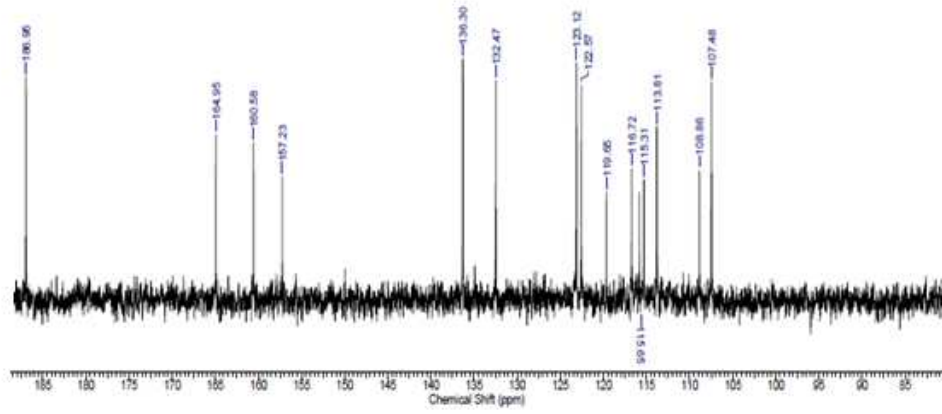
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları



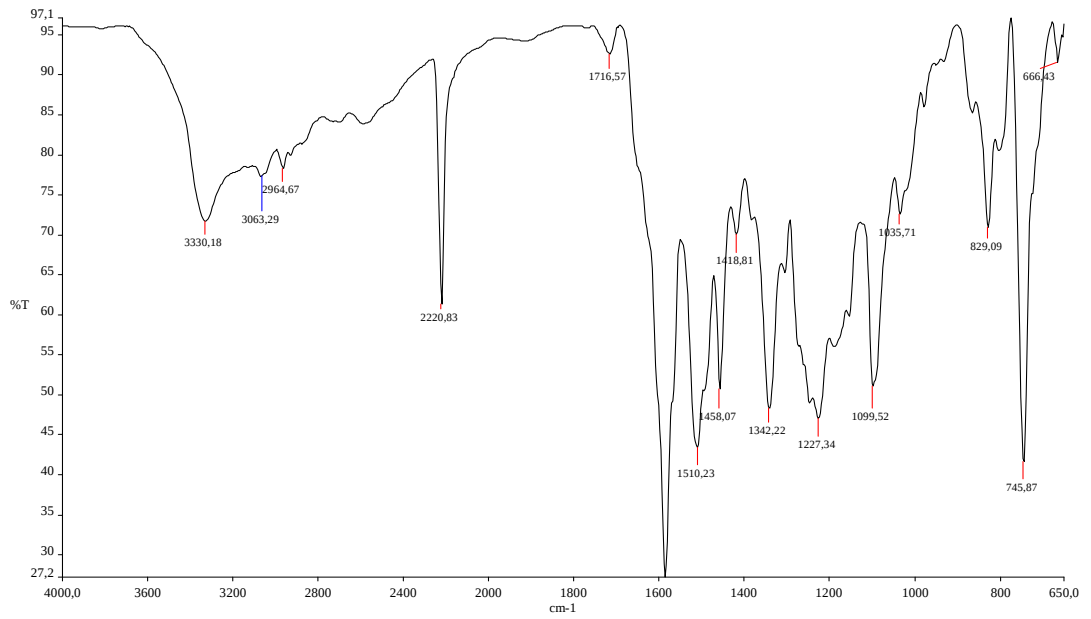
Şekil A.1 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



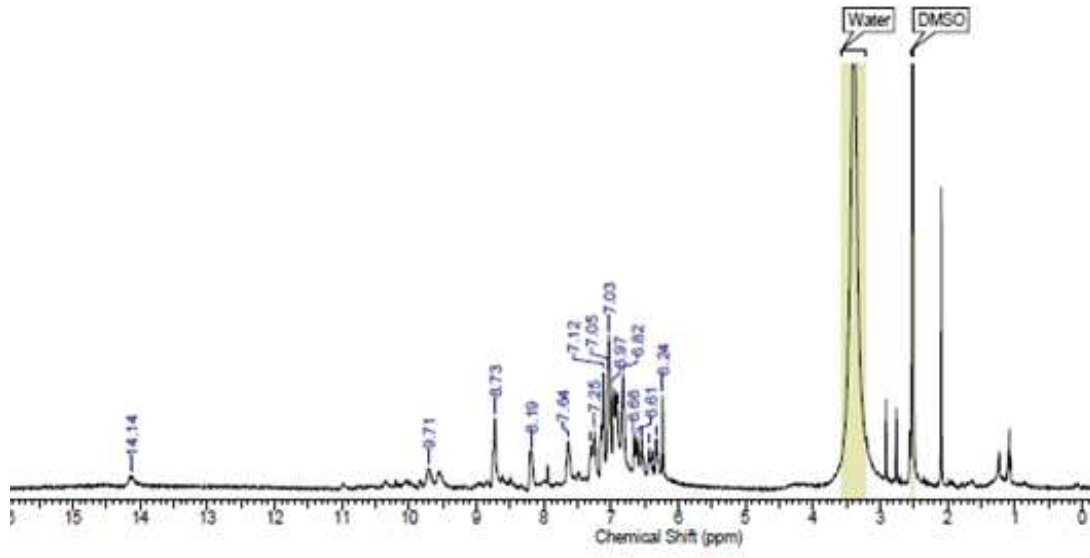
Şekil A.2 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



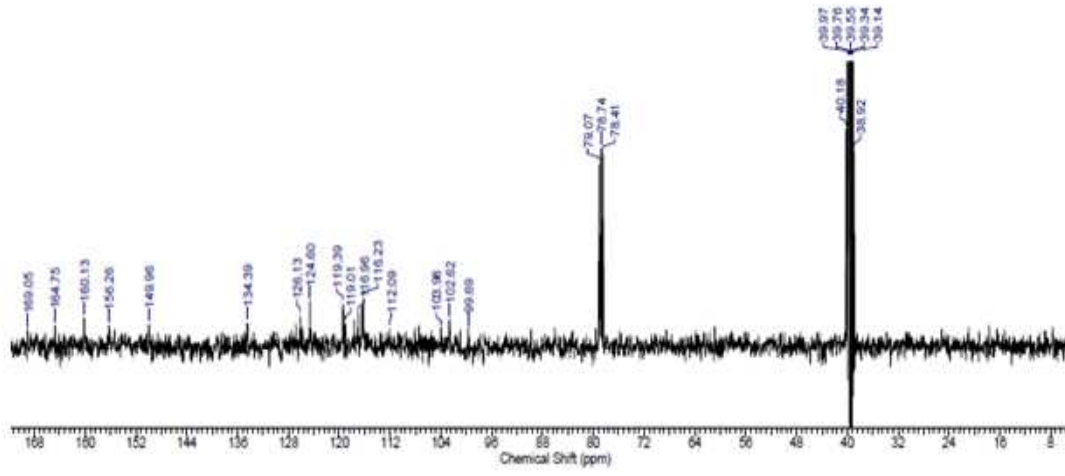
Şekil A.3 : 1 bileşiğine ait bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



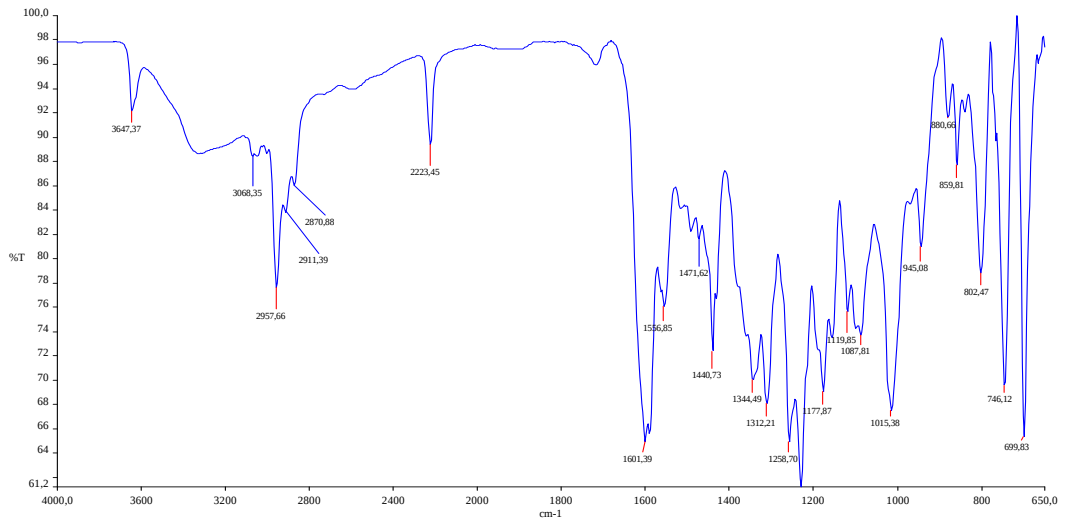
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



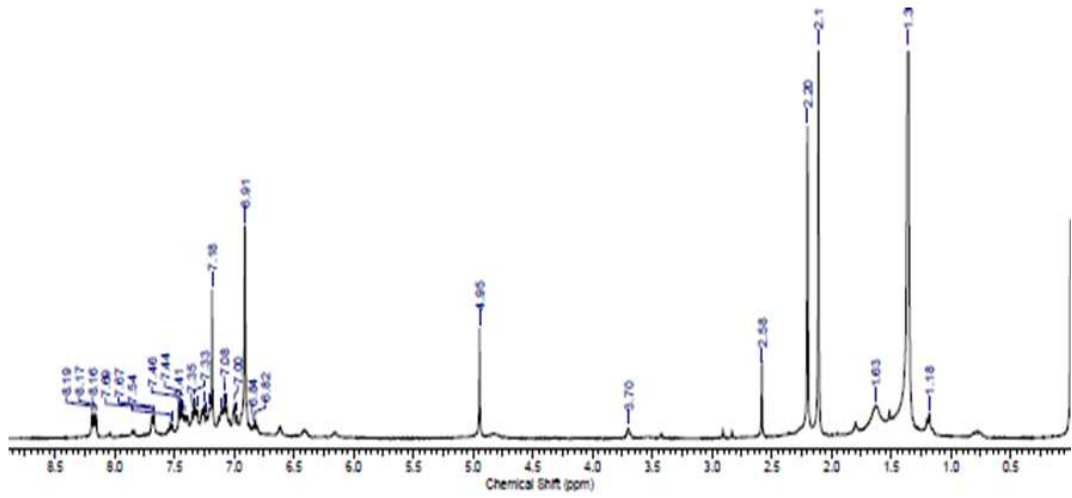
Şekil A.5 : 2 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



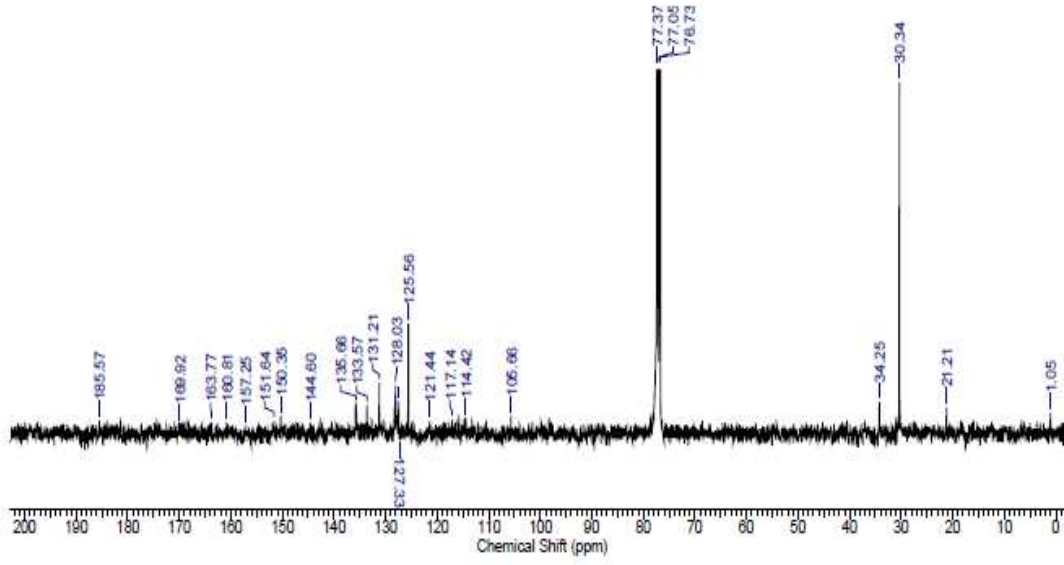
Şekil A.6 : 2 bileşiğine ait bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



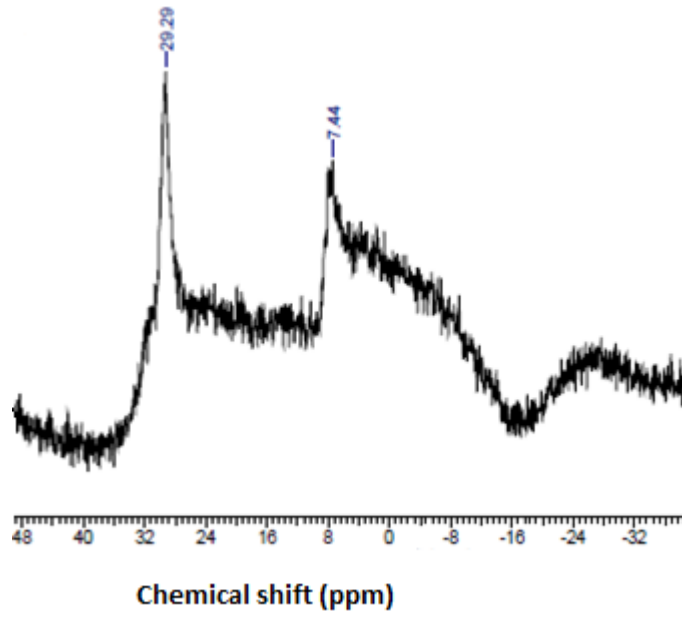
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



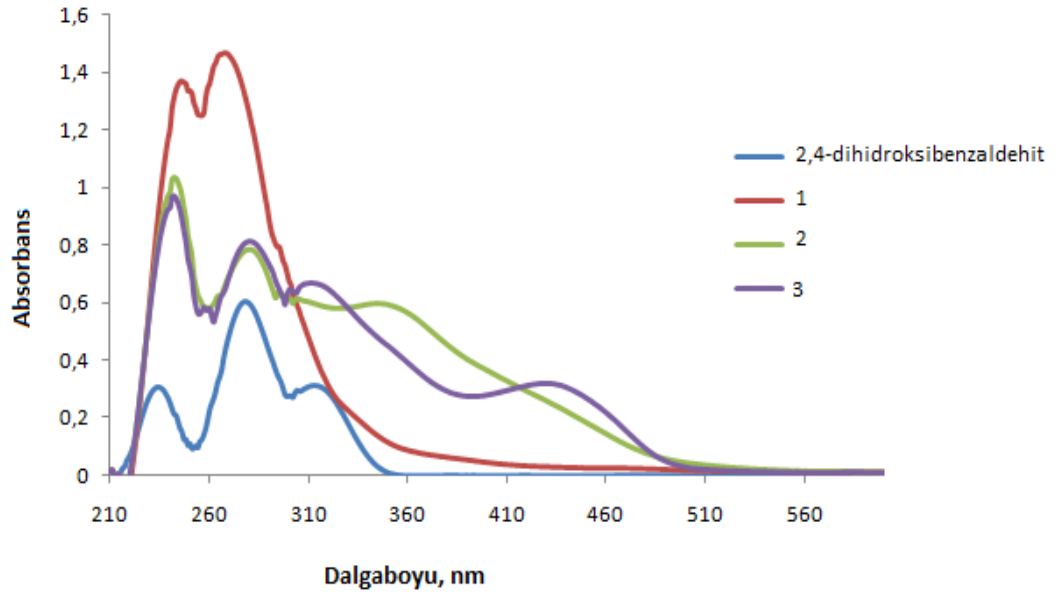
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



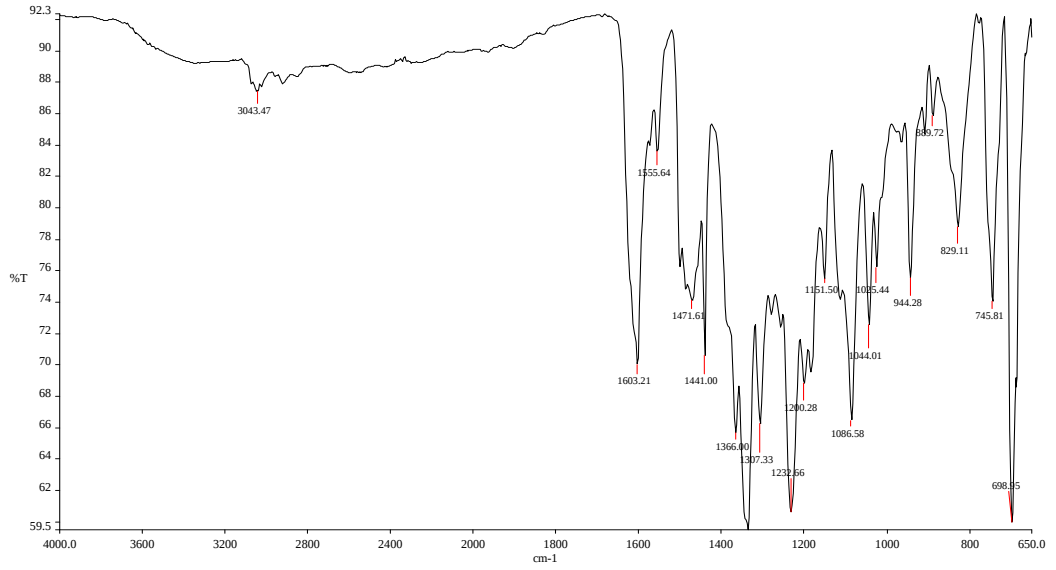
Şekil A.9 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



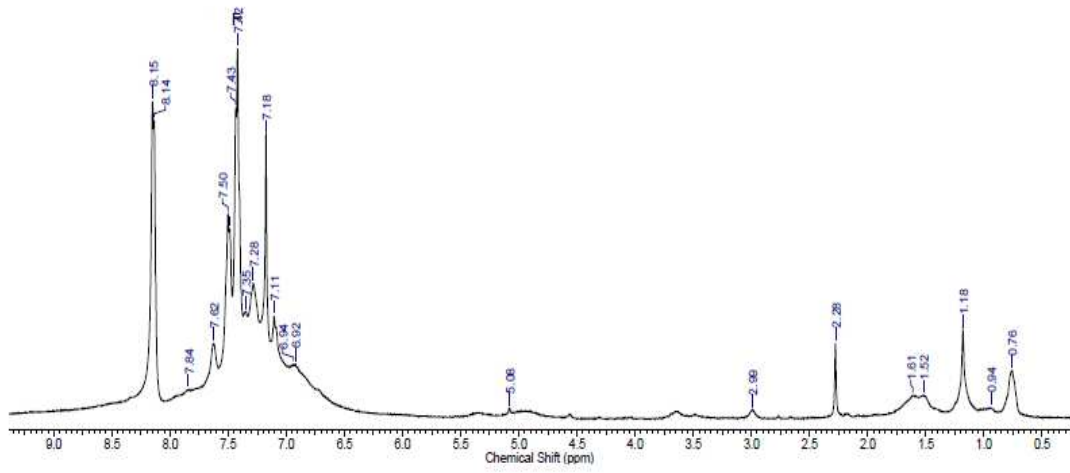
Şekil A.10 : 3 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.



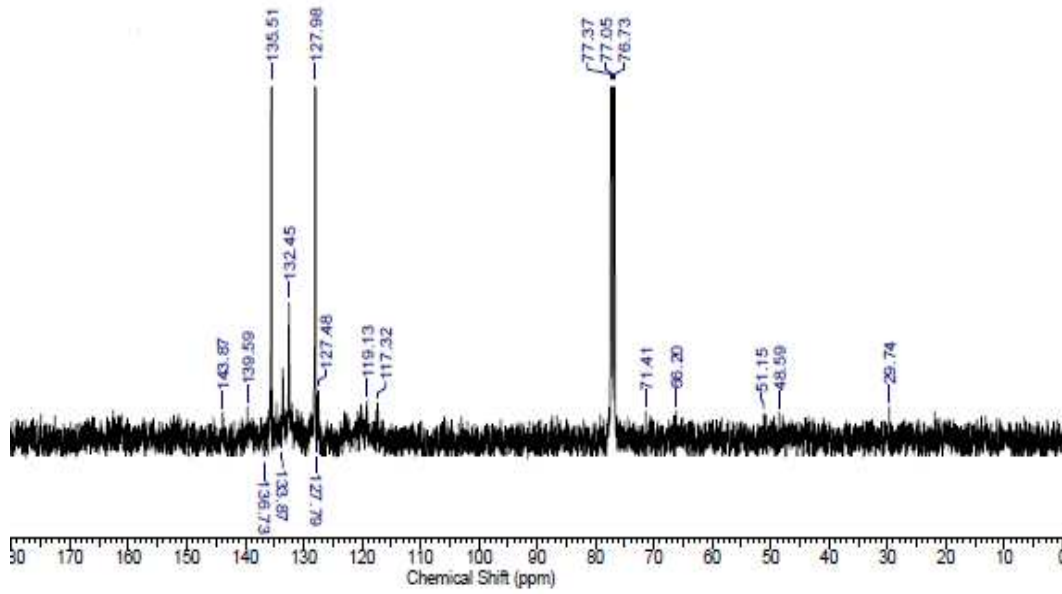
Şekil A.11 : 2,4-dihidroksibenaldehit, 1,2 ve 3 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.



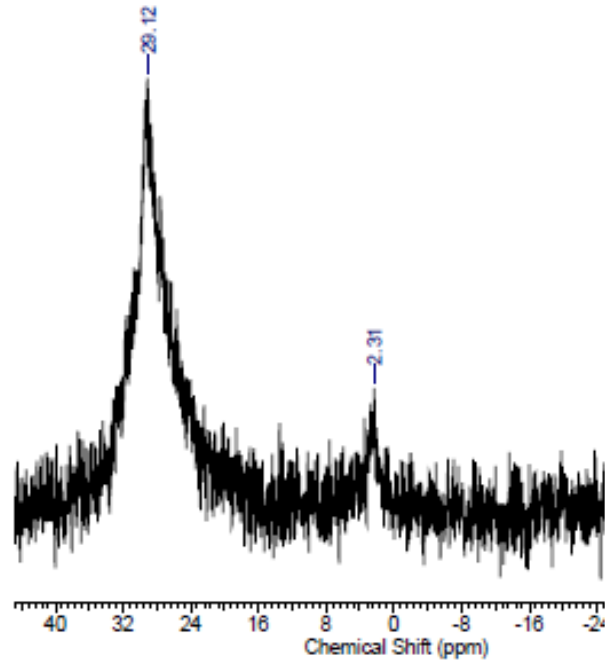
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



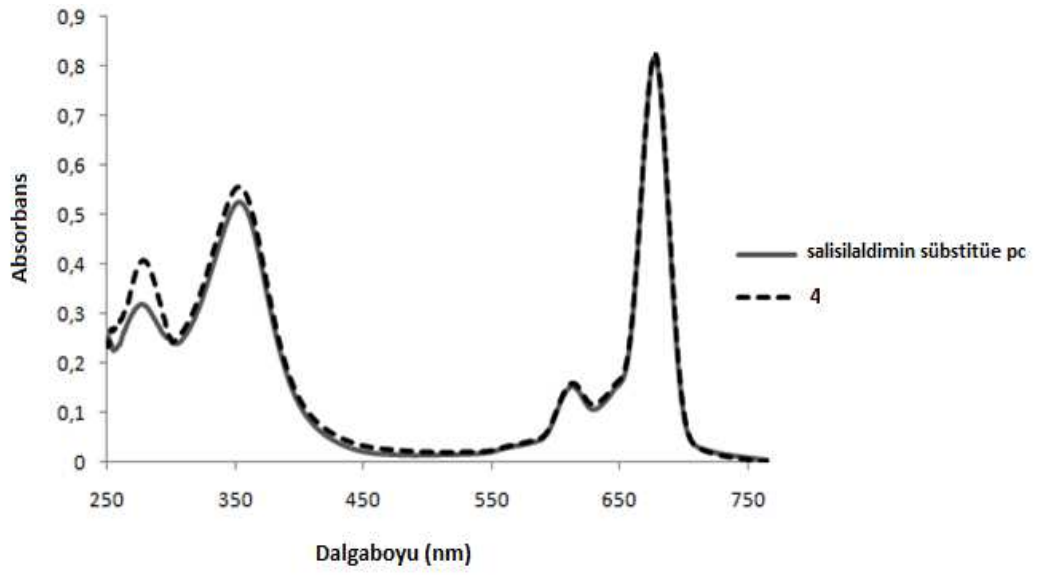
Şekil A.13 : 4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



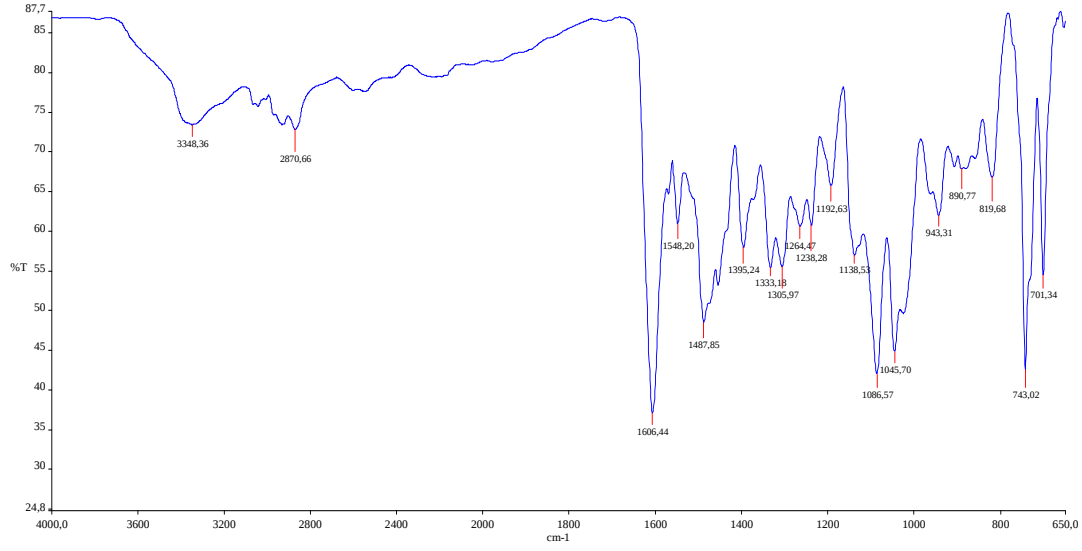
Şekil A.14 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



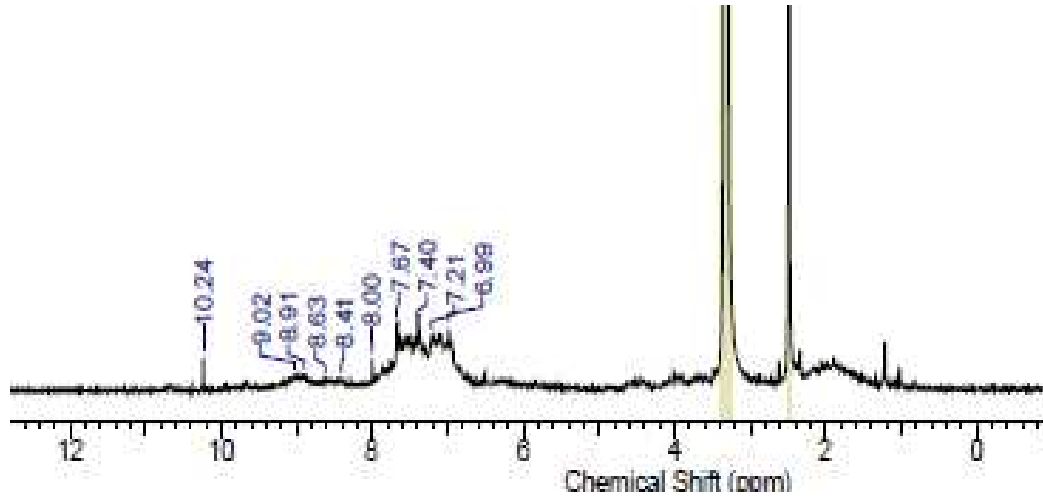
Şekil A.15 : 4 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.



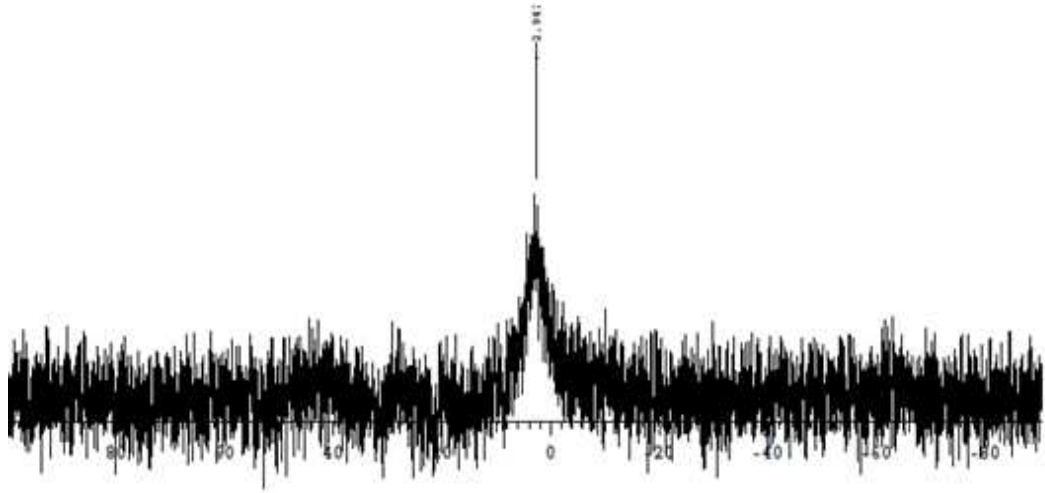
Şekil A.16 : Tetra-(4-[4-salisilideniminofenoksi])-ftalosiyanoçinko(II) ve 4 bileşiğine ait UV-vis spektrumları.



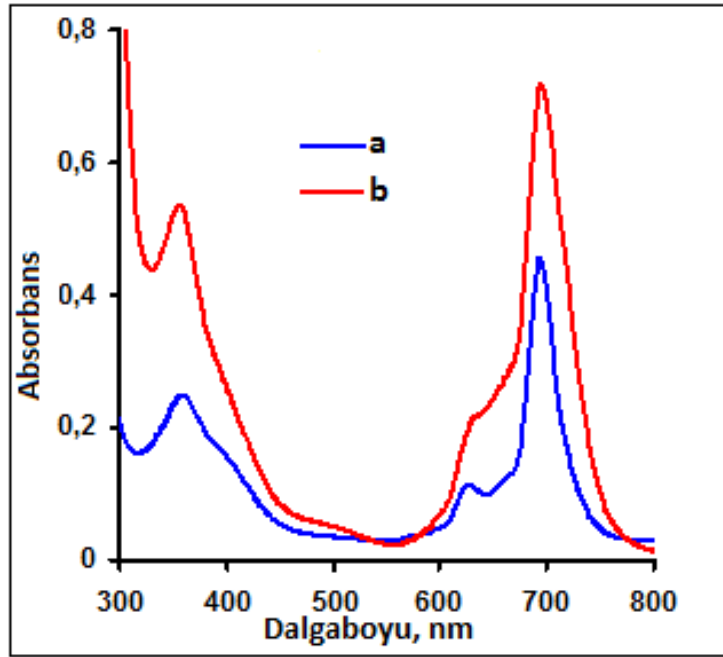
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



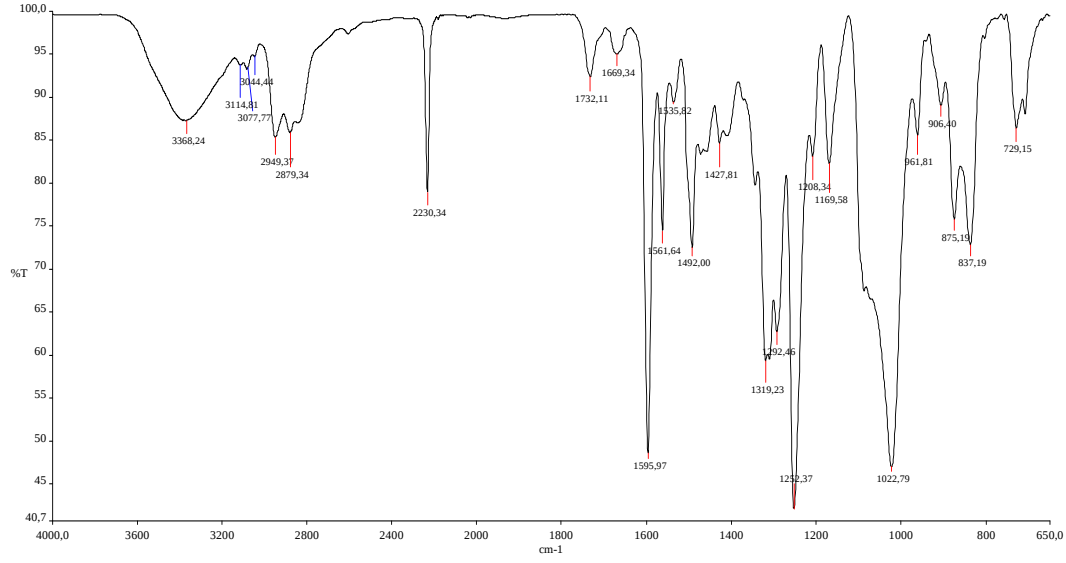
Şekil A.18 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



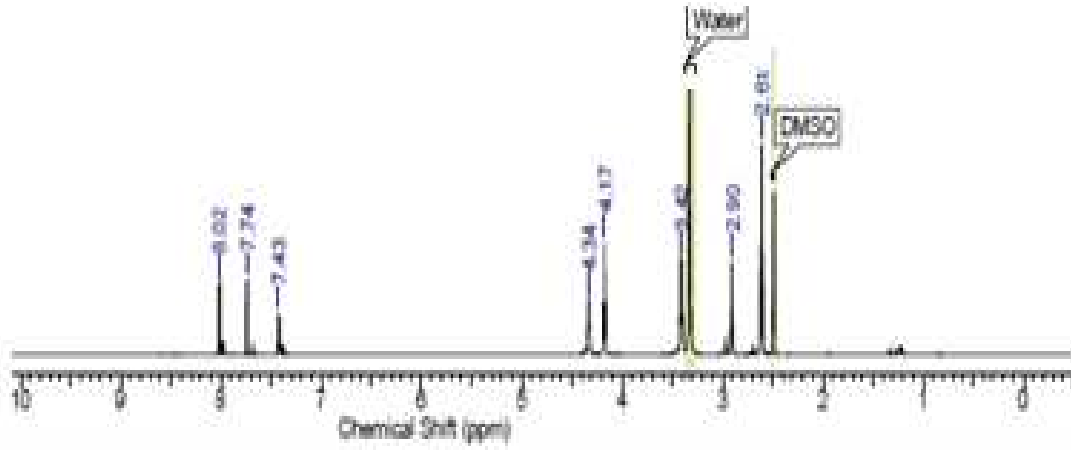
Şekil A.19 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.



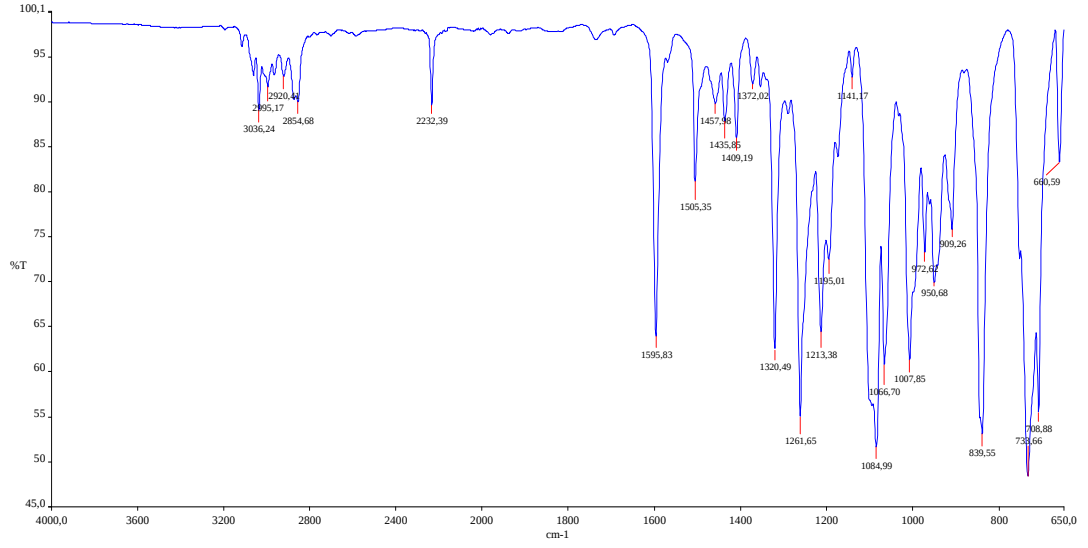
Şekil A.20 : Salisilaldimin süstitüe ftalosiyenin (a) ve 5 (b) bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.



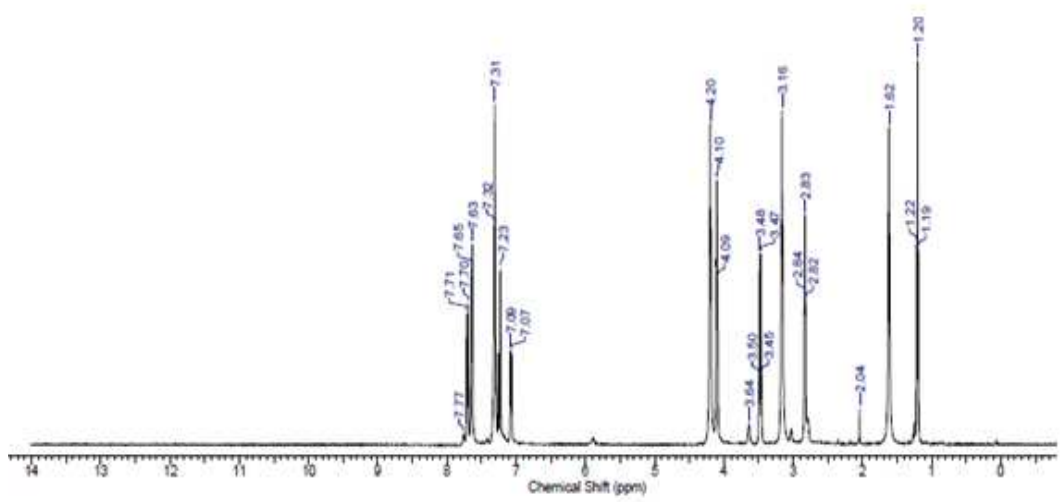
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



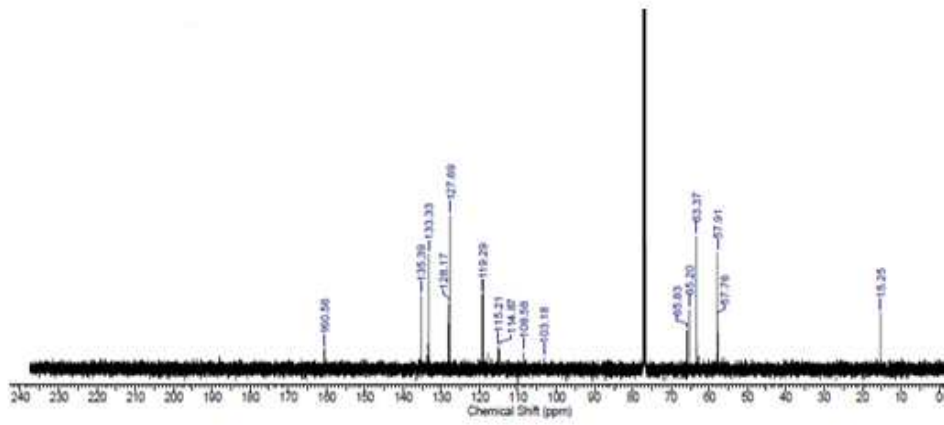
Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



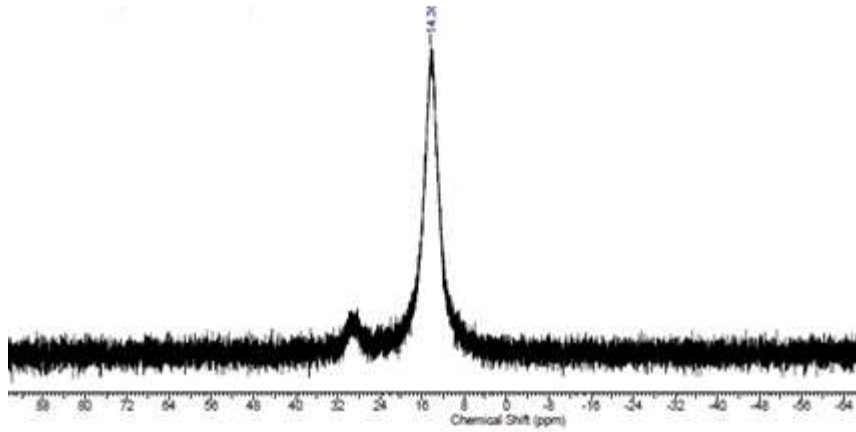
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



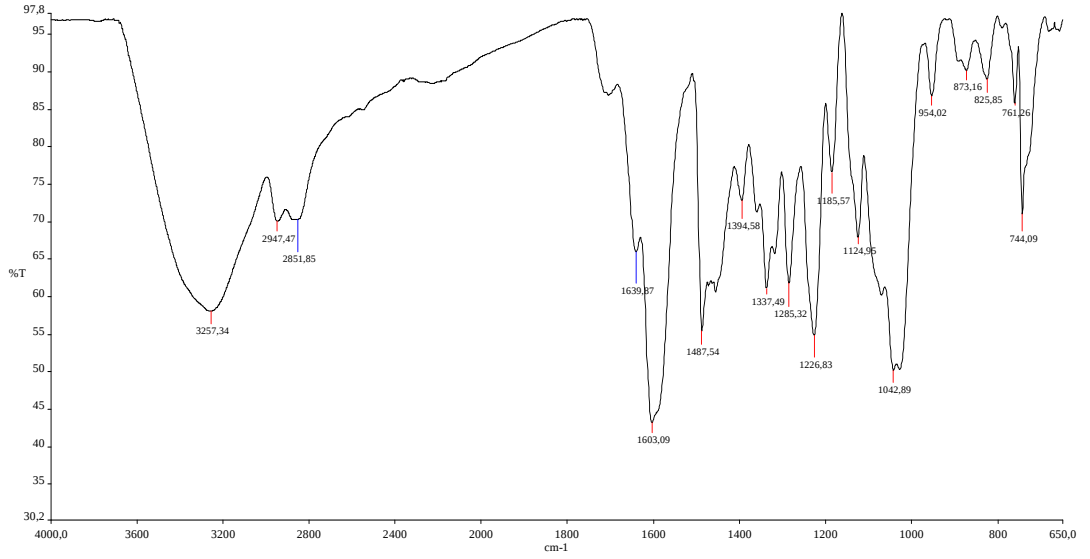
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



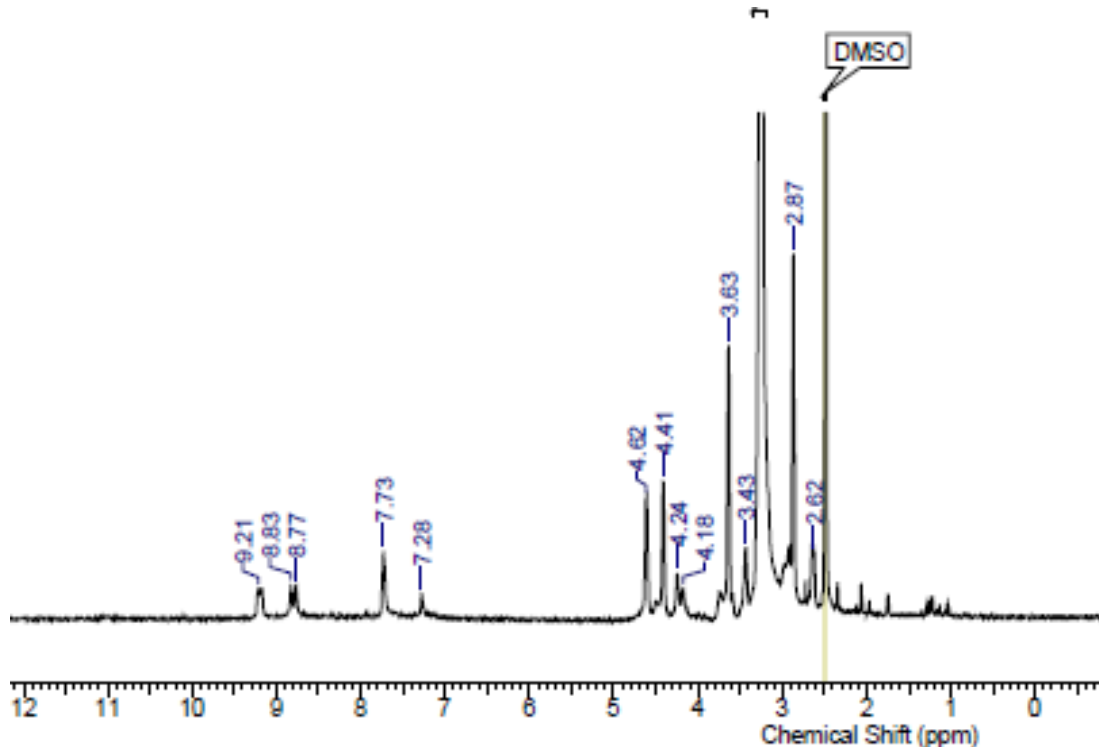
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



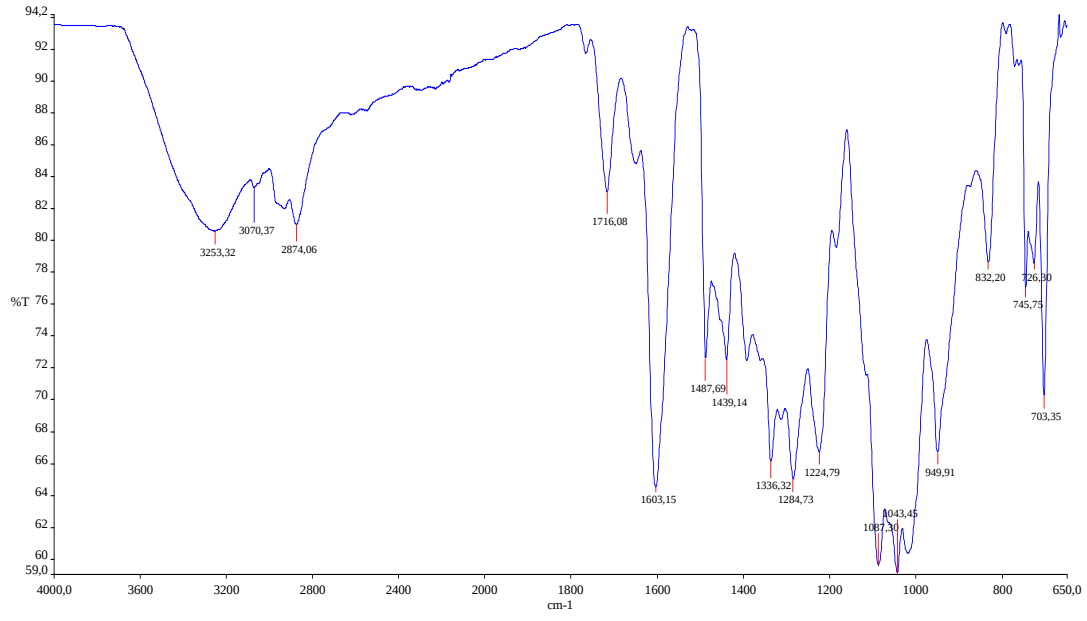
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.



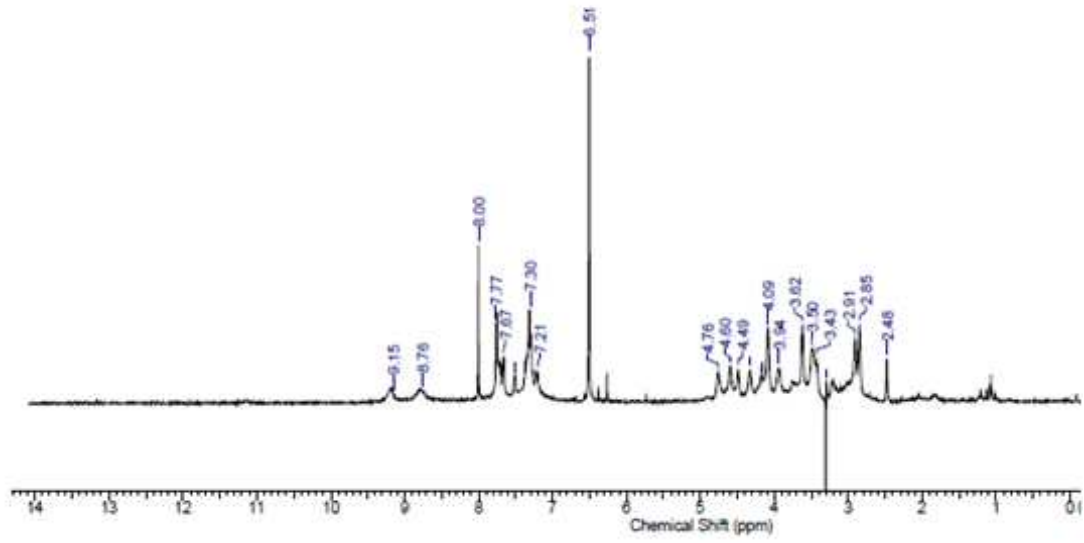
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



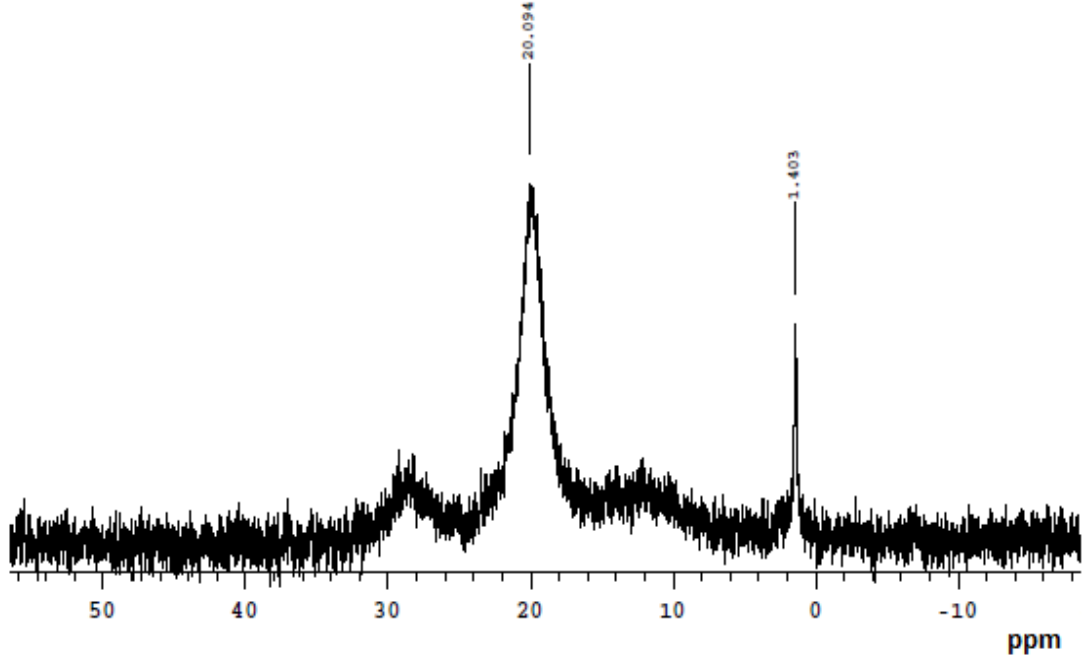
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



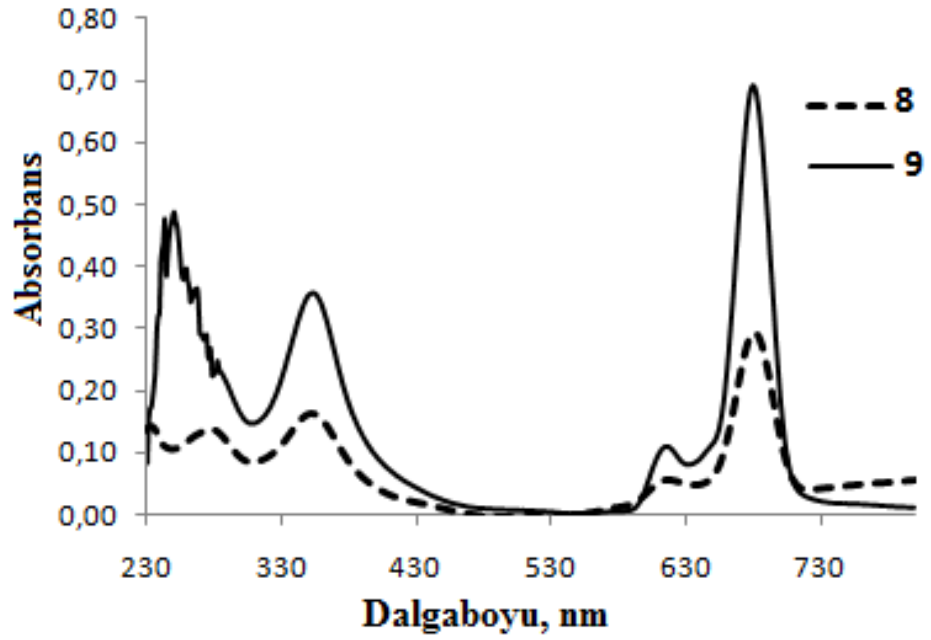
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu.



Şekil A.32 : 8 ve 9 ftalosiyenin bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Şennur ÖZÇELİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Pınarhisar, 12.10.1982

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak/İstanbul

E-Posta: oksuzse@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 2005.

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 2007.

Yayın Listesi:

- Şennur Özçelik, Ahmet Gül. (2012). Boronic ester of a phthalocyanine precursor with a salicylaldehyde moiety, *J. Organomet. Chem.*, **699**, 87-91
- Şennur Özçelik, Gülnur Keser Karaoğlu, Gülşah Gümrükçü, Ahmet Gül. (2012). A novel soluble phthalocyanine capable of binding four boronic esters, *Turk J. Chem.*, **36**, 899–906.
- Şennur Özçelik, Ahmet Gül. (2013). Different phenylboronic acid azaester formation modes in a substituted zinc phthalocyanine and its precursor. *Polyhedron*, **50**, 461-466.
- Şennur Özçelik, Atıf Koca, Ahmet Gül. (2012). Synthesis and electrochemical investigation of phthalocyanines with dendritic bulky ethereal substituents. *Polyhedron*, **42**, 227-235.
- Şükran Cenikli Başeren, Şennur Özçelik, Ahmet Gül. (2011). Boronic esters of a porphyrine and its precursor. *J Porphyrins Phthalocyanines*, **15**, 742–747.

Sunum Listesi:

- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül, 2007: Tetra(biphenylmethoxy) Substituted Phthalocyanines, *Figipas Meeting in Inorganic Chemistry*, Vienna-Austria.
- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül. 2008: Synthesis of New Phthalocyanines with Peripheral Naphthyl-Antenna, *2nd Euchems Chemistry Congress Chemistry: The Global Science*, September 16-20, Torino, Italy.
- Ahmet Gül, **Şennur Özçelik**. 2008: Sodium Borohydride as an Effective Reduction Agent, *XIII. İmeBoron International Conference on Boron Chemistry*, September 21-25, Girona, Spain.
- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül. 2010: Soluble Phthalocyanines with Bulky Etheral Aryloxy Substituents, *XXIVth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, August 23-27, Vienna-Austria.
- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül, 2011: Boronic Ester of a Triethanol Derivative, *Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS6)*, September 2-5, 2011 Beijing, China.
- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül, 2011: Boronic Ester of a Schiff's Base With a Phthalonitrile Group, *Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS6)*, September 2-5, 2011 Beijing, China.
- Ahmet Gül, **Şennur Özçelik**, Sükran C. Başeren, Bahar Birsöz, 2012: Synthesis and Characterization Of Boronated Tetrapyrroles and Their Applications, *Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7)*, July 1-6, 2012 Jeju, Kore.
- **Şennur Öksüz**, Ahmet Gül. 2007: Etkin Bir İndirgen Olarak Sodyum Borhidrür, *I. Ulusal Anorganik Kimya Günleri*, 20-23 Nisan, Adana.
- Özge Kurt, **Şennur Özçelik**, Özgül Sağlam, Ahmet Gül. 2008: Rijid Çubuk Şeklinde Bifenil Sübstitüentler Taşıyan Yeni Porfirazinlerin Sentezi, *XII. Ulusal Kimya Kongresi*, 6 Ekim – 10 Ekim 2008, Magosa.
- **Şennur Özçelik**, Ahmet Gül. 2008: Periferel Naftil-Antenli Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, *XII. Ulusal Kimya Kongresi*, 6 Ekim – 10 Ekim, Magosa.