

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SUBSTİTUE KONUMDA BENZOTİAZOL HALKALARI İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA ORTAMINDA SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe AKTAŞ

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SUBSTİTUE KONUMDA BENZOTİAZOL HALKALARI İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA ORTAMINDA SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ayşe AKTAŞ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21.05.2010
Tezin Savunma Tarihi : 16.06.2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Doç. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan Sayın Arş. Gör. Rıza BAYRAK'a teşekkür ederim.

NMR spektrumlarını almakta yardımcı olan Uzman Gülsev DİLBER ve Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR'a, kütle spektrumlarını almakta yardımcı olan Bilge SOLAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında mutlu ve başarılı bir insan olmam için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim en başta babam Ekrem ve annem Nuran AKTAŞ olmak üzere, ağabeyim, ablam ve bütün yakın akrabalarımın çok teşekkür ederim.

Ayşe AKTAŞ
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	3
1.3. Benzotiazoller	5
1.4. Mikrodalga Teknolojisi	13
1.4.1. Mikrodalga Nedir.....	13
1.4.2. Mikrodalga ile Isıtma.....	13
1.4.3. Mikrodalga Destekli Reaksiyonlar	14
1.4.3.1. Çözücü İhtiva Eden Reaksiyonlar (Polar veya Apolar).....	14
1.4.3.2. Katı Hal Reaksiyonu	15
1.4.3.2.1. Çözücüsüz Reaksiyonlar	15
1.4.3.2.2. Katı Mineral Taşıyıcı Üzerindeki Reaksiyonlar	15
1.4.4. Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları.....	15
1.5. Ftalosiyaninler	16
1.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	17
1.7. Ftalosiyanin Türleri	19
1.7.1 Naftaftalosiyaninler	19
1.7.2 Subftalosiyaninler (SubPc)	19
1.7.3 Süperftalosiyaninler (SüperPc)	20
1.7.4 Asimetrik Ftalosiyaninler	22
1.7.5. Çözünebilir Ftalosiyaninler	23
1.7.6. Polimer Ftalosiyaninler	24

1.8.	Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	25
1.8.1.	Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	25
1.8.2.	Ftalimid Türevleri Üzerinden	26
1.8.3.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden	26
1.8.4.	2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden	27
1.8.5.	Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden	28
1.8.6.	1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden	29
1.8.7.	1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	29
1.8.8.	1-İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi.....	30
1.8.9.	Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyeninler Üzerinden.....	31
1.8.10.	Halka Büyümesi ile Subftalosiyeninler Üzerinden.....	31
1.8.11.	Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyeninler Üzerinden.....	32
1.8.12.	Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyeninler Üzerinden.....	33
1.9.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırılma Yöntemleri	33
1.10.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları	34
1.10.1.	Substituentlerle Olan Reaksiyonlar	34
1.10.2.	Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar	35
1.10.3.	Katalitik Reaksiyonlar	36
1.10.4.	Polimerik Reaksiyonlar	36
1.11.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları	37
1.12.	Ftalosiyeninlerin Elektronik Özellikleri	38
1.13.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	40
1.14.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri	42
1.14.1.	Infrared (IR) Spektroskopisi	42
1.14.2.	UV-Vis Spektroskopisi	43
1.14.3.	NMR Spektroskopisi	44
1.15.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	45
1.16.	Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyeninler ve Son Gelişmeler	46
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	52
2.1.	Kullanılan Aletler	52
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	52
2.3.	Başlangıç Maddesinin Sentezi	52
2.3.1.	4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3) Sentezi	52

2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	53
2.4.1.	4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) Sentezi	53
2.4.2.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanin (6) Sentezi.....	54
2.4.3.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanin (7) Sentezi	56
2.4.4.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanin (8) Sentezi	57
2.4.5.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanin (9) Sentezi	59
2.4.6.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanin (10) Sentezi	60
3.	BULGULAR.....	62
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
5.	ÖNERİLER.....	69
6.	KAYNAKLAR	70
7.	EKLER	84
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan yeni bir tip ftalosiyanin bileşiği ve bu yeni bileşiğin kompleksleri sentezlendi. 2-aminobenzentiol (1) ile 4-hidroksibenzaldehit (2) in reaksiyonu sonucu 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3) bileşiğin elde edildi. 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3) ile 4-nitroftalonitrilin (4) reaksiyonu sonucu 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin 2-(dimetilamino)etanol ile reaksiyonu sonucunda metalsiz ftalosiyanin (6) elde edilmiştir. Daha sonra (5) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde Ni, Pb, Zn ve Cu tuzları ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyaninler (7), (8), (9), (10) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, Metaloftalosiyanin, Metalsiz ftalosiyanin, Benzotiazol, Mikrodalga.

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Novel Metal free and Metallo- Phthalocyanines Containing Substituted Benzothiazol Moieties in Microwave Irradiation Media

In this work, A new type soluble phthalocyanine and its complexes not recording in literature were synthesized. 4-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol (3) was prepared by the reaction of 2-aminobenzenethiol (1) with 4-hydroxybenzaldehyde (2). 4-[4-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenoxy]phthalonitrile (5) was prepared by the reaction of 4-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol (3) with 4-nitrophthalonitrile (4). The metal free phthalocyanine was synthesized from compound (5) in dimethylaminoethanol. Metallophthalocyanines (7), (8), (9), (10) were synthesized by the reaction of compound (5) in dimethylaminoethanol with Ni, Pb, Zn, Cu salts, respectively. The structures of the synthesized compounds were identified by using IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, and MS spectrometers.

Key Words: Phthalonitrile, Metallophthalocyanines, Metal free phthalocyanine, Microwave, Benzothiazol.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	3
Şekil 2.	İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu.....	4
Şekil 3.	Metal katyonu ile makrosiklik halkanın kompleks oluşturması	5
Şekil 4.	(4-hidroksifenil)benzotiazol bileşiğinin DAIB oksidasyonu	7
Şekil 5.	2-substitue benzotiazollerin sentez aşaması.....	8
Şekil 6.	Benzotiazollerin sentezi için başlıca yaklaşımlar	10
Şekil 7.	2-aminobenzentiol ve aromatik aldehitten 2-arilbenzotiazol sentez reaksiyonu	11
Şekil 8.	Tiyoflavin-T analoglarının kimyasal türevleri	12
Şekil 9.	Elektromanyetik spektrum	13
Şekil 10.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanın örnekleri.....	17
Şekil 11.	Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.....	18
Şekil 12.	1,2- ve 2,3- naftalosiyanın.....	19
Şekil 13.	Bir subftalosiyanın örneği	20
Şekil 14.	Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu	21
Şekil 15.	Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu	22
Şekil 16.	Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri	23
Şekil 17.	Polimer Ftalosiyanın	24
Şekil 18.	Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	26
Şekil 19.	Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	26
Şekil 20.	Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	27
Şekil 21.	2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	28
Şekil 22.	Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	28
Şekil 23.	1,3-Diiminoizindol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	29
Şekil 24.	1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	30
Şekil 25.	1-İmino-3-metiltiyo-izindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi	30
Şekil 26.	Halka büzülmesiyle süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi	31
Şekil 27.	Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	32
Şekil 28.	Hidrojen-Metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi	32

Şekil 29. Metal/Metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi	33
Şekil 30. Ftalosiyanınların substituentlerle olan reaksiyonu	35
Şekil 31. Ftalosiyanınların merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları	35
Şekil 32. Ftalosiyanınların polimerik reaksiyonları	37
Şekil 33. Kristal yapıdaki ftalosiyanınların α - ve β - formları örnekleri	38
Şekil 34. Ftalosiyanınların ve porfirinlerin absorbsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler	39
Şekil 35. H ₂ Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir	41
Şekil 36. Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorbsiyon spektrumu	42
Şekil 37. Metalsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyanınların genel UV spektrumları	44
Şekil 38. a) Benzen halkasının manyetik alan içerisinde oluşturduğu manyetik alan ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Benzen halkasının etrafında oluşan manyetik anizotropinin şematik olarak gösterilmesi	45
Şekil 39. Taç eter substitue ftalosiyanınlar	47
Şekil 40. Azataç halkası içeren ftalosiyanınlar	47
Şekil 41. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi	49
Şekil 42. Mikrodalga enerjisi ile tetratiya makrosiklik içeren ftalosiyanın sentezi	49
Şekil 43. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi	50
Şekil 44. Polimerik metalli ve metalsiz ftalosiyanınların sentez reaksiyonu	51
Şekil 45. 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol'ün sentez reaksiyonu	53
Şekil 46. 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril sentez reaksiyonu	54
Şekil 47. Metalsiz ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	55
Şekil 48. Ni (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	57
Şekil 49. Pb (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	58
Şekil 50. Zn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	60
Şekil 51. Cu (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu	61

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Aromatik aldehytler ve ilgili 2-substitute benzotiazoller.....	9
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	62
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri.....	62
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C NMR spektral değerleri	63
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri	63
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm ⁻¹).....	63

SEMBOLLER DİZİNİ

CDCl ₃	: Dötero Kloroform
DAIB	: [di(asetoksi)iyodo]benzen
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyanin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NPc	: Naftaftalosiyanin
Py-d ₅	: Dötero Piridin
R	: Alkil
SPS	: Katı Faz Sentezi
SubPc	: Subftalosiyanin
SüperPc	: Süper ftalosiyanin
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
vic-	: Visinal
W	: Watt
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri

^1H -NMR : Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
 ^{13}C -NMR : Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler karmaşık yapıları olduklarından dolayı bunlara kompleks bileşikler adı verilmiştir. Kompleks veya Koordinasyon bileşikleri olarak adlandırılan bu bileşikler inceleyen bilim dalına Koordinasyon Kimyası denir. Geniş kullanım alanı bulan Koordinasyon Kimyasında yapılan çalışmalar son yıllarda çok hızlı ilerlemeler göstermiştir [1]. Bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik maddelerin reaksiyonlarından oluşması günümüzde organik ve inorganik kimya arasında bir bağ oluşturmıştır [2].

Koordinasyon kimyası ve koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarından ötürü 1913 yılında Werner'e Nobel Ödülü verilmiştir. [3] Werner oksidasyon sayısına eşit olmayan (birinci valens) bir grup molekülün bir atoma bağlandığını (ikinci valens) ifade ederek koordinasyon kimyasına yeni bir soluk getirmiştir. Ayrıca, her elementin birbirinden bağımsız olarak değişebilen birinci ve ikinci valensleri olabileceğini ileri sürmüştür. Günümüzde Werner'in iddiaları pek fazla değişmemiş, fakat ikinci valens terimi, koordinasyon sayısı ve birinci valens terimi ise oksidasyon basamağı terimleriyle yeniden adlandırılmıştır [4].

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya nötral (Lewis bazı, donör) grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar; yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içermesi durumunda, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşikler “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır, metal iyonu ile reaksiyona giren maddelere ise “şelat teşkil edici” denir. Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atoma bağlı atomların sayısına “koordinasyon sayısı” denir ve koordinasyon

kimyası adını bu sayıdan alır. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir, fakat en çok rastlananlar 4 ile 6'dır [1]. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner'in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Yardımcı valens ile katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Metal atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye ise "koordinasyon küresi" denir.

İlk koordinasyon bileşiğinin resim boyası yapmakla ünlü Diesbach tarafından 18.asır başlarında sentezlenen Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$) olduğu kabul edilmektedir. Koordinasyon Kimyasının başlangıcını 1798 yılında Tassaert'in hekzaamin kobalt(III) klorür'ü $[CoCl_3.6(NH_3)]$ sentezlenmesi oluşturmuştur. Bilinen en eski amin-metal kompleksi Magnus tarafından 1828'de elde edilen yeşil renkli $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ kompleksidir. Böylece bileşiklere Magnus tuzları adı verilmiştir [2].

Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ortaya sürülmüştür. Valens bağ teorisi, koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teoridir. Bu teori; merkez atomunun valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan (σ) bağlarını esas alır. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur [2]. Valens Bağ Teorisinden sonra, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teorisi ortaya çıkmıştır ve 1950'li yıllara kadar valens bağ teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [6]. Kristal Alan Teorisinden sonra ise bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu oluştuğunu gösteren Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teoridir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır [5].

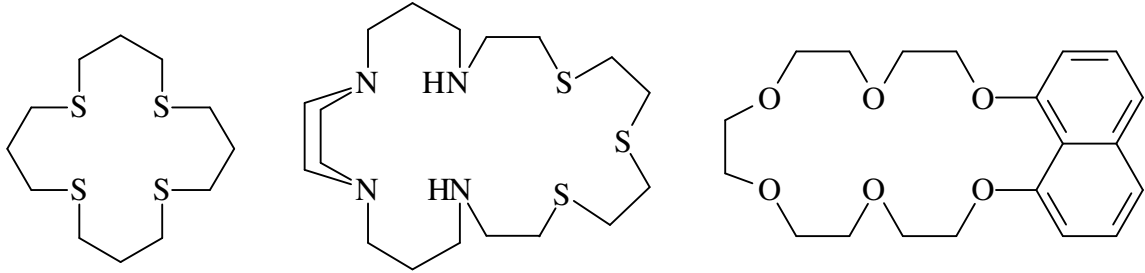
Koordinasyon kimyası günümüzde hızla gelişmekte ve geniş kullanım alanı içermektedir. Bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi ve özellikle yaşamın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu koordinasyon bileşiklerine örnektir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir [7]. Bu tür koordinasyon bileşikleri ftalosiyaninler olarak adlandırılmıştır. "Ftalosiyanin" sözcüğü yunanca "kaya yağı" anlamına gelen nafta ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler porfirin makro

halkası gibi düzlemsel, 18 π elektronuna sahip oldukları için aromatik özellik göstermeleri bu komplekslerin oldukça geniş alanda kullanılmalarına sebep olmuştur [8].

Ti⁺, Cd⁺², Hg⁺², Pb⁺² gibi çok zehirli ağır metal katyonların sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde, boyar madde olarak, otooksidasyon kataliz, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, polimerizasyonda, analitik reaktifler olarak, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, biyolojik sistemlerde model bileşik olarak, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda ve daha birçok alanda koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır [7].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik ligandlar, ortaklanmamış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren siklik organik bileşiklerdir. En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az 3 ü donör karakterli (oksijen, azot, kükürt, fosfor, arsenik, silisyum gibi atomlar) olan halkalı sistemlere makrosiklik bileşikler denir [9].

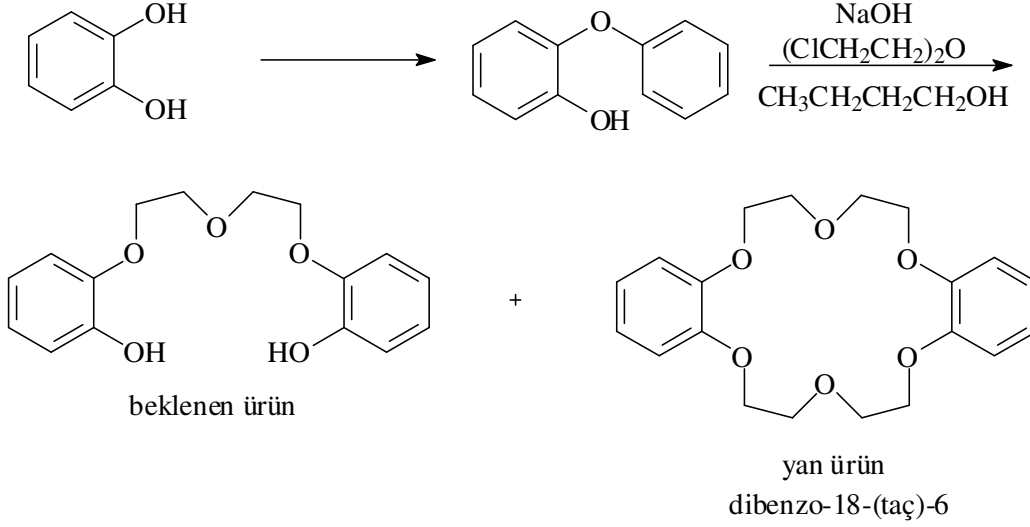


Şekil 1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politioeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [10].

Polieterler sınıfından taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezi oldukça ilginçtir. USA'da bir şirkette kimyager olarak çalışan Charles Pederson, yaptığı bir çalışma sırasında tesadüfî bir şekilde taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pederson kateholün monotetrahidropranil kompleksini hazırladı. Sonra bu bileşiği NaOH ve

dikloroetileterin bütanollü ortamda muamelesi sonucunda istenilen ürünü, bunun yanı sıra dibenzo-18-taç-6 bileşiğini elde etti.



Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu

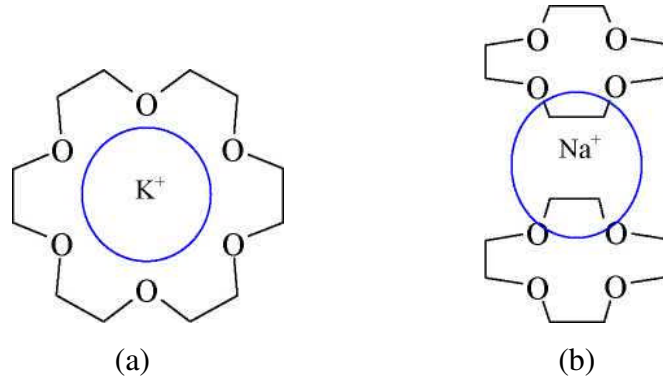
Pederson yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra, bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetti ve isimlerini “taç eterler” olarak tanımladı [11].

Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile “konak-konuk etkileşimi” yaparlar. 1977 yılında konak, konuk, kompleks terimleri ve bunların bağlanma kuvvetleri tanımlanmıştır [12]. Konak-konuk kimyası; uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerde kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Makrosiklik bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır. Metal iyonu ile makrosiklik bileşiğin etkileşimi sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimdir. Konak konuk arasındaki etkileşimler Cram ve çalışma arkadaşları tarafından açıklamıştır. Hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde bu etkileşimleri sıralayabiliriz [13].

Konak-konuk etkileşimi sonucu oluşan kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne, makrosiklinin içerdiği donör atomların sayısına ve cinsine bağlıdır. Sertlik kavramı asitler ve bazlar için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç

(polarlaşabilirliği düşük) olan atom veya iyon olarak tanımlanmaktadır. Yumuşaklık kavramı ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay (polarlaşabilirliği yüksek) olan atom, iyon veya moleküldür [13].

Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. Konuk molekülün konak moleküle uygun olması halinde katyon taç eter sisteminin kavite boşluğuna Şekil 3a'da gösterildiği gibi yerleşecektir. Konuk molekülün konak molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde farklı şekillerde kompleksleşmeler meydana gelebilir. Bunlardan biri olan sandviç yapılı kompleksleşme Şekil 3b'de gösterilmektedir.



Şekil 3.(a) Metal katyonu ile makrosiklik halkanın kompleks oluşturması 18-taç-6 ile bir K⁺ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki 12-taç-4 ile Na⁺ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandviç tipi kompleks.

Konak-konuk bileşikler teknolojiye birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin; ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması gibi.

Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [14,15].

1.3. Benzotiazoller

Benzotiazol ve türevleri heterosiklik bileşiklerde son derece önemli gruplardır [16]. Antitümör [17], antimikrobiyal [18] ve antiglutamat/antiparkinson [19] gibi hastalıklara

etki eden bir ajan olmasının yanında benzotiazolil yapılu moleküller, monoamin oksidaz (MAO) [20-23], lipoksijenaz [24], asetilkolinesteraz [25], stereoil-koenzim A δ -9 desaturaz [26], thrombin [27] gibi enzim inhibitörlerinin, kollejanaz ve nötral proteazların [28], aldoz redüktazin [29,30], H^+-K^+ ATPase [31] ve karbonik anhidraz inhibitör enzimlerinin son derece önemli bir yapısal parçasını oluşturmaktadır. Bunların yanında bazı benzotiazol türevleri, ateş düşürücü ve ağrı kesici ilaçların geliştirilmesi ve hazırlanmasında da etken madde olarak tasarlanmıştır [32]. Bunlara ilaveten, substitue benzotiazol türevlerinin ise lokal anestezik [33], mantar önleyici, azo boya [34,35] ve korozyon önleyiciler [36-38] olarak da kullanıldıkları, bir çok başarılı deneme sonucunda bulunmuştur. Son zamanlarda, bu grupların ikinci dereceden doğrusal olmayan (NLO) materyaller gibi organik optoelektronik yapılarda, sıvı kristallerde [39] ve fluophore [40] nin yanı sıra Ir [41] ve Pt [42] gibi ağır metal iyonlu siklometalli ligandların oluşumunda, organik ışık olarak kullanılan ve ışık yayan idodlar (OLEDs) da uygulamaları mevcuttur.

Floresan tipi bileşiklerin bilim ve endüstri alanında çok geniş bir uygulama alanına sahip olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. Benzotiazol çekirdeği, birçok flöresans bileşiğin içeriğinde bulunmaktadır. Bu bileşikler, birçok faydalı kullanım alanlarına sahiptirler. Örneğin; Tekstil, plastik, mürekkep ve boya, ayarlı boya lazerler ve biyolojik lekeler için floresans parlatma aracı olarak kullanılmakta, ek olarak elektrikle ışıldayan malzemeler, sıvı kristal ekranlar, güneş kollektörleri, malzeme bilimi gibi elektronik sanayinin alt yapısını oluşturan lokal malzemelerde de kapsamlı bir kullanıma sahiptirler. Çünkü, bu heterosikliklerin sentezi kolay olmakla beraber malzemede bu küçük ve sağlam benzotiazol kısmı bulunduğu zaman yüksek kuantum verimi de elde edilmektedir [43].

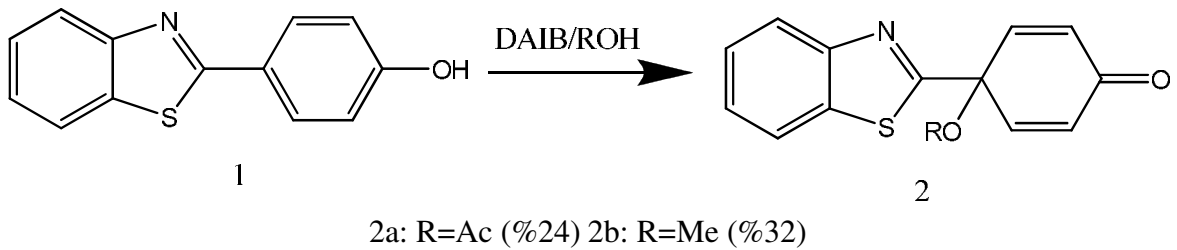
2-arilbenzoksiazoller, -benzimidazole ve -benzotiazoller biyolojik olarak aktif bileşiklerin çok önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [44-48]. Bunlar arasında, 2-arilbenzotiazoller ve türevleri yalnız farmasötikte değil, aynı zamanda malzeme alanında da fazla dikkat çekmektedir. Bundan dolayı, bu bileşiklerin sentetik işlemleri için birçok sentez yöntemi mevcuttur. Birkaç örnek vermek gerekirse, ilgili şift bazın oksidatif siklizasyonu, bilinen genel bir metod yardımıyla elde edilmiştir [49]. Son zamanlarda, Ohsawa ve çalışma arkadaşları katalizör olarak skandium triflat ($Sc(OTf)_3$) ün kullanıldığı 2-arilbenzotiazole ve imidazollerin tek basamaklı sentezini rapor etmiştir. $Sc(OTf)_3$, siklizasyon ve oksidasyon basamağında bir katalizör olarak kullanılmıştır.

Bundan başka, oksijen atmosferi [50] altında ksilendeki aktifleşmiş karbon varlığında substitue-2aminofenolden 2-arilbenzoksiazoller ve 2-arilbenzimidazoller (veya 1,2-

fenilendiamin) direkt olarak sentezlenmiştir. Aynı zamanda 2-aminobenzentiol ve 2-piridilaldehitin reaksiyonundan elde edilen 2-piridilbenzotiazol palladyum katalizli Mizoroki-Heck reaksiyonunda etkili bir ligand görevi yaptığı aşikardır.

Hypervalent (çok dişli) bir iyot reaktifi olan [di(asetoksi)iyodo]benzen DAIB ve trifloroasetat analogu, son yıllarda çok sayıdaki fenolik substratlar için hafif ve seçici bir oksitlenme reaktifi olarak ortaya çıkmıştır [51]. Buna ek olarak, son yıllarda, biyoaktif fenollerin oksidasyon ürünlerinin antitümör etkin maddesi gibi indirgenme benzerlerinden daha fazla aktif olabileceği, ilgili deneysel yöntemler yardımıyla bulunmuştur. Bu gözlemlerin ışığında, biyolojik olarak aktif fenollerin çeşitli yeni oksidasyon ürünlerinin kimyasal tümörlere karşı aktifliğini inceleyen bir araştırma programı başlatıldı [52]. Hidroksillenmiş tirozin kinaz inhibitörlerinin bu alandaki bir uzantısı olarak, seçilen fenol ve çalışılan reaksiyon şartlarına göre DAIB [53] kullanılarak triphostinin oksidasyonu için elde edilebilir yapısal çeşitliliğin nasıl kontrol edildiği başarılı bir şekilde açıklandı.

Geoffrey Wells ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 2-(4-hidroksifenil)benzotiazolün oksidasyonundan elde edilen hidrokinon ester 2a ve eter 2b-a olarak adlandırılan yeni ürünlerin (Şekil 4) ve onların insan tümör hücrelerindeki kuvvetli ve seçici invitro etkinliği birçok mekanizma yardımıyla açıklandı. 2-(4-aminofenil)benzotiazoller ile yapılan bir dizi kıyaslama sonucunda, antitümör etkin madde dizileri bulundu ve laboratuvar şartlarında gelişimleri izlendi [54]. Bu gözlemler sonucunda; 2-(3-hidroksifenil)benzotiazol ve 6-hidroksi-2-fenilbenzotiazol türevleri, aynı şartlarda oksidasyona maruz bırakılarak sırayla, 4,4-dialkoksi-3-(benzotiazol-2-il), siklohekza-2,5-dienonlar ve 7,7-dialkoksi-6,7-dihidro-6-okso-2-fenilbenzotiazol yapılarının eldesi yanında antitümör özelliklerinin de değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4. (4-hidroksifenil)benzotiazol 1 bileşiğinin DAIB oksidasyonu

Benzotiazoller orto-amino tiyofenol ile karboksilli asit türevlerinin, tiyoaçilbenzanilide radikal siklizasyonu veya ilgili orto-haloanilidlerin indüklenmiş baz

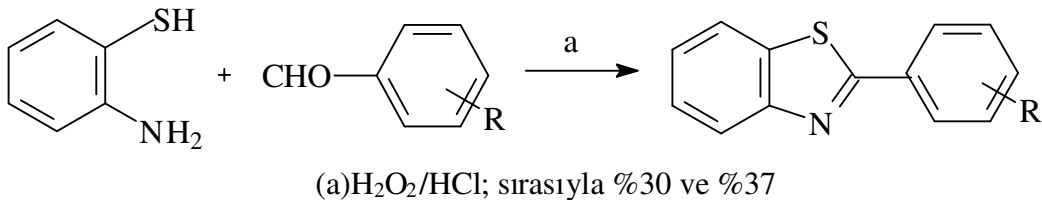
siklizasyon çözeltilerinde sentezlenmektedir [55]. Bu metodlar, katı faz sentezi (SPS) için uygun olmayan koşullarda ve bazı durumlarda karmaşık ürün karışımları verecek şekilde gerçekleşir. Benzotiazolil bileşiklerinin bir katı faz sentezi (SPS) hafif şartlarda gerçekleştirilebilir, bundan dolayı birleşimsel metodları kullanmak suretiyle yeni farmokolojik özellikte ilginç yapıların keşfi bi o kadar daha kolaylaşmıştır.

Benzotiazollerin sentezi için bazı reaksiyon metodları açıklanmıştır. Bunlarda bir kaçı; 2-aminotiofenol ile karboksilli asidin 150°C de ve 2 saat içerisinde [56], polifosforik asit veya 190°C [57] de Lawesson's reaktiflerinin: 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3-ditiya-2,4-difosfopentan-2,4-disülfid varlığında veya 4-metoksi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi ile 100°C 9 saat [58] de katalizlenmesiyle, 2-aminotiofenol'ün tiyoamidler veya benzoilklorid [59] ile kondenzasyonu, nikel [60] veya palladyum [61] ile katalizlenmiş grignard reaktiflerinin kapling reaksiyonları, orto-halobenzanilidlerin [62] ligand hızlandırılmış bakır katalizli siklizasyonu, benzonitrilin benzotiol ile seryum amonyumnitrat [63] ile kolaylaştırılmış reaksiyonu, yada 1,2,4-triazinler in 350°C ve 0.06 mbar [64] basınç altında gaz -fazı termoliz reaksiyonu yardımıyla elde edilebilecekleri gösterilmiştir.

Fakat bu yöntemler yüksek sıcaklık, düşük verim, uzun reaksiyon zamanı, zorlayıcı reaksiyon şartları, atık buharların oluşması sonucu açığa çıkan zehirleyici metalik maddeler ve çeşitli yan ürün oluşumu gibi birçok dezavantajlara sahiptirler. Bunun sonucu olarak, yeni yöntemler ve tekniklerin gelişmesi halen daha önemli bir sorundur.

Neuman ve çalışma arkadaşlarının [65] hidrojen peroksit ve hidroklorik asit bileşiminin kullanımı üzerine yaptığı bir çalışma 2- substitue benzotiazol sentezi için, bu sistemin oluşum profilini keşfetmede birçok bilim grubuna ilham kaynağı olmuştur.

2-sustitue benzotiazollerin sentez aşaması şekil 5 de gösterilmiştir.



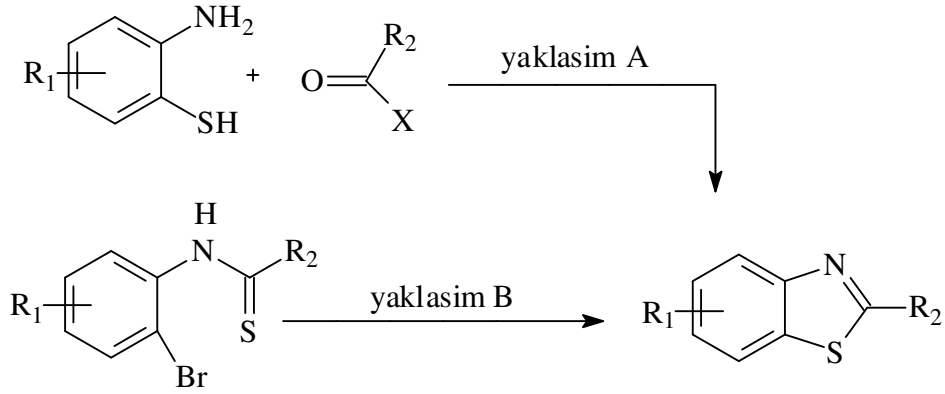
Şekil 5. 2-substitute benzotiazollerin sentez aşaması

Asetonitril, diklorometan, 1,4-dioksan ve etanol içeren birkaç çözücü sistemi bu çalışma sırasında araştırıldı ve en iyi sonuçlar, etanol kullanımı ile elde edildi. H_2O_2/HCl sisteminin uygulanabilirliği oda sıcaklığında etanol içerisinde 2-fenil benzotiazol sentezi için incelendi. Aminotiyofenol / aromatik aldehit / H_2O_2 / HCl nin 1:1:6:3 oranlarının birleşim için maksimum verim verdiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo-1 de verilmiştir.

Tablo 1. Aromatik aldehitler ve ilgili 2-substitute benzotiazoller

Sıra	Aldehitler	Zaman (dk)	Verim (%)
1	Benzaldehit	45	90
2	2-Hidroksibenzaldehit	45	91
3	4-Hidroksibenzaldehit	45	94
4	3-Nitrobenzaldehit	45	92
5	4-Nitrobenzaldehit	45	91
6	3,4-Dimetoksibenzaldehit	45	90
7	2,4-Diklorobenzaldehit	45	91
8	3,5-Di-tert-bütil-4-hidroksibenzaldehit	45	90
9	1-Naftilaldehit	60	88
10	5-Nitro-1-naftilaldehit	60	89
11	9-Antrilaldehit	60	85

Tablo-1’de de görüldüğü gibi, hem elektron veren substituentleri (2, 3, 6 ve 8) hem de elektron çeken (4, 5, 7 ve 10) substituentleri içeren her aldehit çok iyi verimle benzotiazol oluşturma eğilimindedir. Aynı zamanda bu yöntem 2-(1-naftil)benzotiazol ve 2-(9-antrasanil)benzotiazol için sorunsuz bir yöntemdir ve mükemmel verimler elde edilir (8-11).

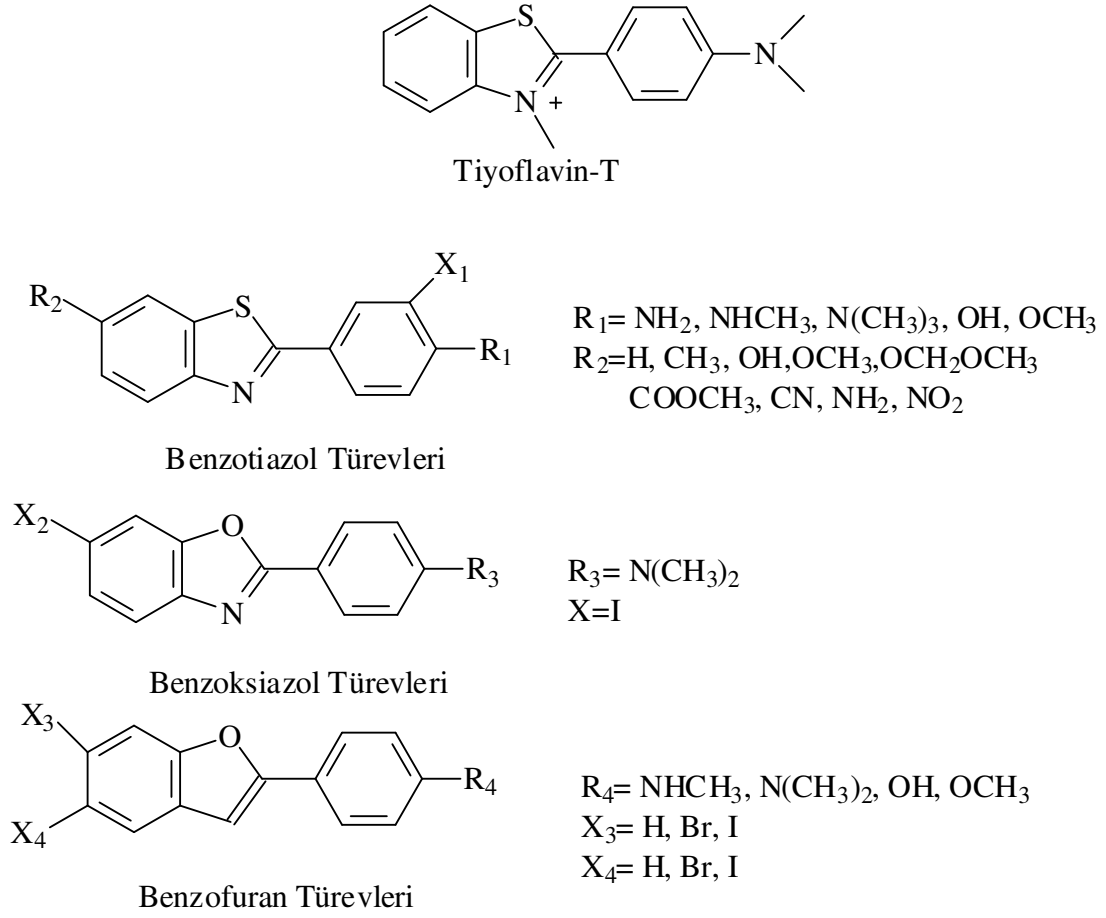


Şekil 6. Benzotiazollerin sentezi için başlıca yaklaşımlar

Takahiro Itoh ve Toshiaki Mase'in yaptığı bir çalışmada da şekil 6'da görüldüğü gibi benzotiazol sentezine dair iki farklı yaklaşım gösterilmiştir. 2-aminotiofenolün aldehytler veya karboksilli asitlerle direk dönüştürülmesi (yaklaşım A) [66] ve tiyonilidlerin kalay veya palladyum katalizi ile kondenzasyonu (yaklaşım B) [65-66]. Bu yaklaşımlardan klasik olanı A yaklaşımıdır, fakat kolaylıkla yükseltgenebilen 2-aminotiofenollerin hazırlanması zordur.

Günümüzde popüler araştırma dallarından biri olan Green Chemist (Temiz Kimya)'nın bir amacı, yan ürünleri veya atıkları üretilmeden önce reaksiyondan uzaklaştırmak veya azaltmaktır. Bir oluşumda üretilen iki kimyasal, kimyacılar ve kimya mühendislerine zorluk yaşatmaktadır. 1950'li yılların başlarında fenol ve asetonun birlikte elde edilmesi bu yaklaşımdaki ilk önemli olay oldu [69]. Herkül yönteminde, propilen yoluyla benzenin Friedel-Crafts alkilizasyonu ile elde edilen izopropilbenzen oksitlendi ve elde edilen ilgili hidrojen peroksit daha sonra fenol ve aseton sağlamak için seyreltik H_2SO_4 ile temizlendi. Son zamanlardaki, yeni yöntemlerde benzer stratejide kuruldu. Etanol varlığında Pt veya Pd katalizörleri üzerinden desteklenen CCl_4 işlenişi, sadece kloroforma seçici sentez vermediğini aynı zamanda etanolün dietil karbonata ve 1,1-dietoksietana dönüşümünü de gösterir [70]. Paladyum / fosfin – katalizli dikloroaren C-Cl zincir etkileşimi, alkolün ve seçici oksidasyonuna ve kloroarenlerin hidrolitik olarak klordan uzaklaştırılması [71] için etkili bir metot sağlar. Sikloheksanon ve 2-metilfuran elde edilmesi için sikloheksanolün dehidrojenasyon ve furfuralın hidrojenasyonu çalışıldı [72]. Benzer bir yöntemde, maleik anhidrid hidrojenasyonu ve sikoheksanol dehidrojenasyonunun butirolakton ve sikloheksanon [73] un aynı andaki sentezi için birleştirildi. Guiyun Li ve Yanqing Peng'in yapmış olduğu çalışmada, 2-arilbenzotiazoller

Pozitron Yayıncı Kromotografi (PET) yardımıyla, birçok ^{11}C - [47-49] ve ^{18}F etiketli nötr ve lipofilik ligandlar [76-79] AD'li beyindeki A β plakalarının görüntülenmesi başarılmıştır. Özellikle, bir çok aktivite testinden sonra, 2-(1-{6-[(2-[18F]floroetil)(metil)amino]2naftilil}etilidenemalononitril,N-metil-[11C]2-(4V-metilaminofenil) 6hidroksi-benzotiazol ([11C]6-OH-BTA-1) ve [11C] 4-N-metilamino-4V-hidroksistilbenzen yapılarının klinik kullanıma uygun oldukları görülmüştür [80-82].



Şekil 8. Tiyoflavin-T analoglarının kimyasal türevleri

Aß aggregate özel ligandların yapısal aktivite ilişkilerinin değerlendirildiği ve lipofilik thioflavin-T türevlerinin potansiyel görüntüleme ajanı olduğuna dair (Şekil 8) birkaç çalışma mevcuttur [83-87]. Özellikle, kükürt içeren beş üyeli heterosiklik halkalar olan benzotiazol analogları ile normal fareler üzerinde yapılan denemelerde büyük başarılar elde edilmiştir [47,83,88]. Kükürdün yanı sıra oksijen içeren beş üyeli heterosiklik halkaları içeren benzoksiazol ve benzofuran türevleri, benzer reaksiyon yatkınlığı göstermiştir [84-86]. Ancak, beş üyeli heterosiklik bir halkada kükürt içeren benzotiofenol türevlerinin daha önceden Aß görüntüleme ajanı olabileceği rapor edilmemişti. Young Soo Chang ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, benzotiazol halkasındaki azot yerine bir karbon atomu konularak 2-(4'-N-etilaminofenil)benzotiazol (BTA-1) ile eşdeğer analog olan benzotiofenol türevlerinin sentezini tanımlandı ve dış bağlama ilgileri değerlendirildi. Elde edilen sonuçların pozitif anlamda ümit verici olmasının, bir çok grubun bu alana yönelmesine imkan tanıyacağı düşünülmektedir.

Buraya kadar anlatılanlardan da görülmektedir ki; benzotiazoller, sentez kimyasında çok geniş bir alan bulmasının yanında, çok farklı uygulama alanlarında başarıyla kullanılmaktadır.

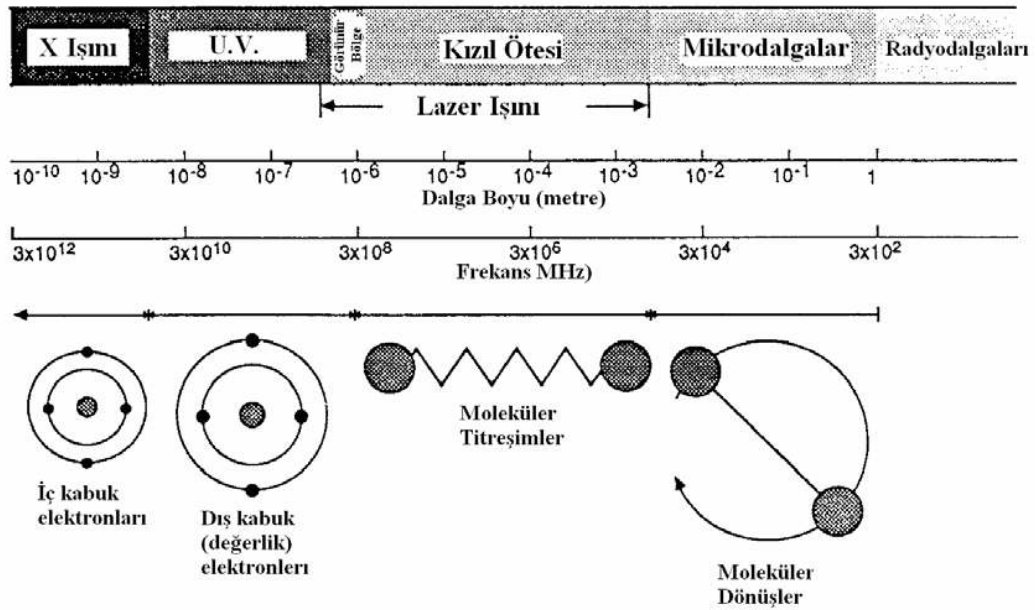
1.4. Mikrodalga Teknolojisi

Geleneksel ısıtmaya alternatif olarak ortaya çıkan mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerini kullanır. Bu enerji dönüşümü, kimyasal yöntem uygulamaları için çok önemlidir.

1.4.1. Mikrodalga Nedir

Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçü veya dipollerin dönmesi ile moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Fakat molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölge kırmızı ötesi ve radyo dalgaları arasında kalan bölgededir.

Bu aralık 0.01-1m dalga boyuna karşılık 30-0.3GHz arasında değişen frekansa sahiptir.



Şekil 9. Elektromanyetik spektrum

Mikrodalga dielektrik ısıtma sıvı ve katı fazlar için uygun olmakla birlikte gaz fazlar için uygun değildir. Bunun yerine gaz fazında mikrodalga spektroskopik etkileri uygundur [89].

1.4.2. Mikrodalga ile Isıtma

Mikrodalga ile ısıtma, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır. Bu ısıtma şekli 50 yıldan fazla yiyeceklerin ısıtılmasında kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan gelişmeler, mikrodalga yardımcı kimyanın ısı gerektiren birçok reaksiyonda kullanılabileceğini önermektedir. 1970’lerin sonlarından beri mikrodalga teknolojisi kimya alanında kullanılmakta, ancak 1980’lerin ortalarında organik kimyada kullanımına rastlanmaktadır. Bu yöntem ile klasik ısıtma yöntemleriyle (yağ banyosu, ısı mantalı) ile gerçekleştirilen bütün reaksiyon türleri gerçekleştirilir. Hatta geleneksel yollarla yapılamayan kimyasal reaksiyonlar yapılmıştır.

Normalde kimyasal reaksiyonlar bir ısıtma kaynağının kullanıldığı “kondüktif ısıtma” yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Isının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce kabın ısınması gerekir. Kullanılan bu metod oldukça yavaştır.

Mikrodalgalar ise moleküllerle direk olarak etkileşir ve sıcaklıkta hızlı bir artış olur. Isıtma anlık gerçekleşir. Yani mikrodalgalar kabı ısıtmadan bütün maddeyi eş anlı olarak ısıtır ve örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı bir şekilde ulaşır [90].

1.4.3. Mikrodalga Destekli Reaksiyonlar

Mikrodalga destekli reaksiyonlarda farklı metotlar uygulanabilir.

1.4.3.1. Çözücü İhtiva Eden Reaksiyonlar (Polar veya Apolar)

Polar çözücüler mikrodalgayı direk absorblar ve reaksiyonları daha hızlıdır. Çözücünden reaksiyon karışımına enerji transfer edilir. Polar çözücüler düşük molekül ağırlıkları ve yüksek dielektrik sabitlerinden dolayı kısa zamanda yüksek sıcaklıklara ulaşırlar. Apolar çözücüler ise mikrodalga enerjisini absorblayamazlar, fakat mikrodalga

ile etkileşebilen materyaller içinde doğrudan ısıtılabilirler. Mikrodalga kimyasında kullanılan tipik çözücüler su, metanol, DMF ve asetondur [91].

1.4.3.2. Katı Hal Reaksiyonu

Yapılan çalışmalarda mikrodalga'nın katı-hal reaksiyonlarında kullanıldığı bilinmektedir. Çözücüsüz yöntem farklı koşullarla uygulanabilir [92].

1.4.3.2.1. Çözücüsüz Reaksiyonlar (taşıyıcı veya kataliz)

Literatürde mikrodalga ile çözücüsüz reaksiyonlara birçok örnek bulunmaktadır. Bu uygulamada reaksiyon mikrodalgada olacağından etkileşme olabilmesi için reaktantlardan biri polar olmak zorundadır ve kullanılan reaktantlar temiz olmalıdır.

1.4.3.2.2. Katı Mineral Taşıyıcı Üzerindeki Reaksiyonlar

Katı taşıyıcılar (alimuna veya silika) genellikle mikrodalga'nın ısıtma hızı ve sıcaklık homojenliği sayesinde mikrodalga enerjisini absorblayabilirler. Reaktantlar bu katı taşıyıcılar içerisine bırakılırlar ve reaksiyon sonunda süzülerek veya elüe edilerek taşıyıcıdan uzaklaştırılırlar.

1.4.4. Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları

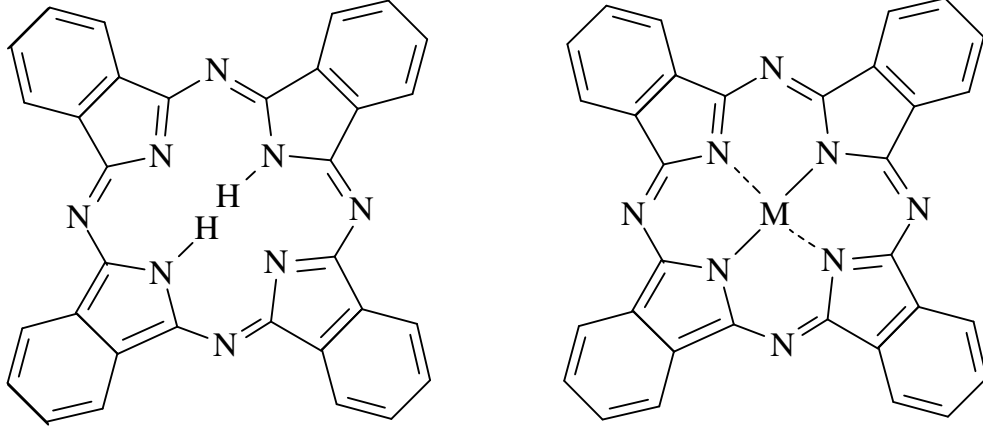
1. Diğer yöntemlere göre reaksiyon oluşumu daha hızlı yapılabilir. Isıtma derecesine hemen müdahale edilebilir ve mikrodalga gücünü değiştirerek ısıtma kontrol altına alınabilir. Kontrol işlemi hızlı, hassas ve etkilidir.
2. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanır. Mikrodalga ışıını homojen olarak dağıtır.
3. Bu yöntem ile daha az atık ve daha fazla kaliteli ürün alınmaktadır. Kütle yüzeyden ısıtılmadığı için aşırı ısınmalara, yüzeyde kabuk oluşmasına ve yanmalara neden olmamaktadır.

4. Mikrodalga yöntemi ile yüksek saflıkta ürünler elde edilir. Yapılan deneylerin tekrarlanabilirliği vardır.
5. Bazı kimyasal reaksiyonları ve fiziksel işlemleri hızlandırabilmektedir. Kurutma, erime, protein denatürasyonu ve benzer reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir [93-95].
6. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile reaksiyonlar genel olarak çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı bu tarz reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [96].

1.5. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler ilk olarak bazı 1,2-disüstitüe benzenlerin reaksiyonlarında görülmüştür. 1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company’de araştırmacı olarak çalışan A.Braun ve J.Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta asetik asit ve ftalimit’den o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Bunun dışında 1927 yılında Fribourg Üniversitesi’nden Diesbach ve von der Weid tarafından o-dibromobenzenin piridin varlığında ısıtılmasıyla mavi renkli bakır ftalosiyenin ürünü % 23 verimle elde edilmiştir [97,98].

Ftalosiyenin adını Yunancada mineral yağı anlamına gelen *naphta* ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinden alır. 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu renkleri vardır. Genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak bilinir. Metalli ftalosiyeninlerin oluşumu molekülde merkezde bulunan izoindolün hidrojen atomlarının ve metal katyon ile yer değiştirmesi ile olur [99].

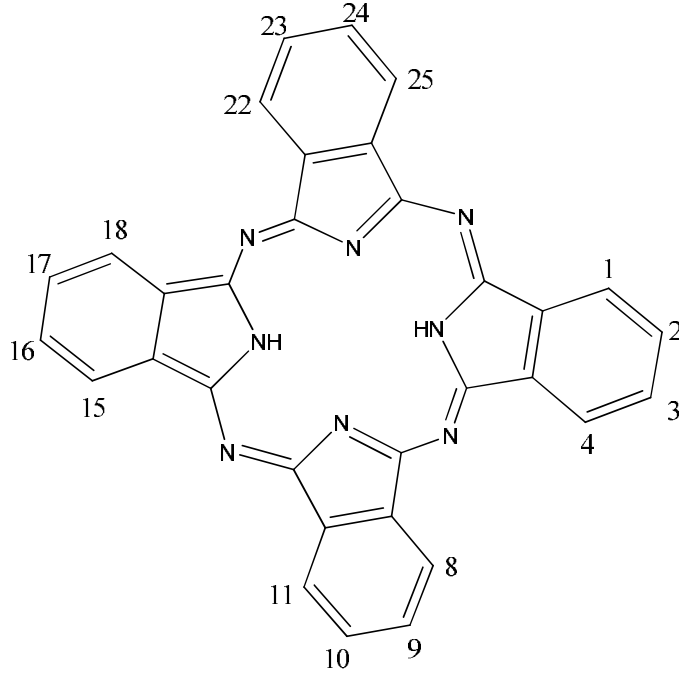


Şekil 10. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin örnekleri

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapısı 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından aydınlatıldı. Daha sonra elde edilen sonuçlar Robertson tarafından X-ışınları difraksiyonu analizi ile doğrulanmıştır. Metalli ftalosiyaninlerin sentezindeki ürün verimi, sentez esnasında ortamda var olan metalin template etkisinden dolayı metalsiz ftalosiyaninlerinkine göre daha fazladır [100,101].

1.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) olan katyon ftalosiyaninden önce kullanılır ve “NiPc” gibi kısaltma yapılır. Metalsiz ftalosiyaninler “dihidrojen ftalosiyanin” (H₂Pc) veya sadece “ftalosiyanin” (Pc) olarak isimlendirilirler.



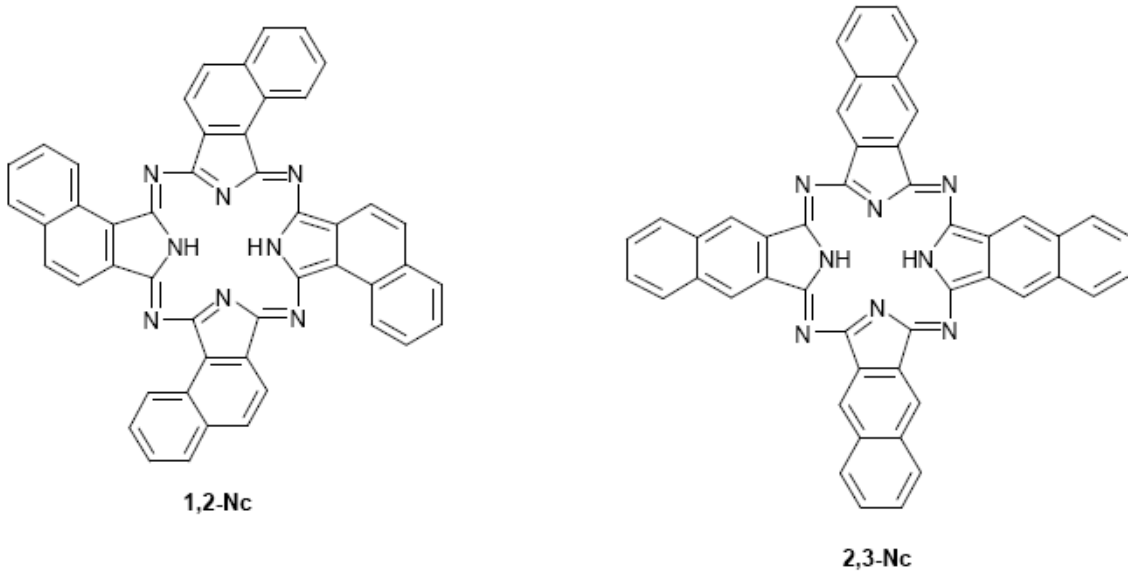
Şekil 11. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

Şekil 11’de ftalosiyanın halkasının numaralandırma sistemi görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerindeki makrosiklik sübstitüsyonun 16 konumu vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel peripheral konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan non-peripheral konumlar olarak isimlendirilir. “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferik olarak tetra-sübstitüe olmuş bir Pc ifade eder. Mesela, metallsiz tetra-terciyer-butyl ftalosiyanın , ‘H₂Pc-t-tb’ olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltmalar Pc formundan sonra gelir. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyanınatonikel(II) ‘NiPc-onp-C₆’ olarak kısaltılır. Burada C₆ her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, - C₆ H₁₃) periferik olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand ‘a’ kısaltılmış isim ise anyondan sonra gelir. Örneğin, ftalosiyanın türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınatosilisyum(IV)dihidroksit, ‘a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂’ şeklinde kısaltılır [102].

1.7. Ftalosiyanin Türleri

1.7.1. Naftaftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesi ile oluşurlar. Ftalosiyaninlere benzer olarak ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Genel olarak koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolaylıkla süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanin başlangıç naftalonitril bileşiğine bağlı olarak iki sınıfa ayrılmıştır. 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa 1,2-NPc (1,2-naftaftalosiyanin), 2,3-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa ise 2,3-NPc (2,3-naftaftalosiyanin) elde edilir. Yapılarındaki ilave π -elektron sistemlerinden dolayı oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. Bu ilave π -elektron sistemi NPc’lerin redoks potansiyellerini, foto iletkenliklerini, elektriksel iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [103-104].



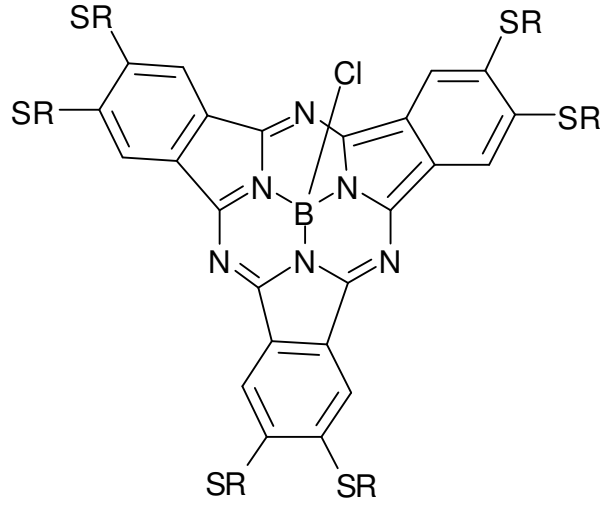
Şekil 12. 1,2- ve 2,3- naftalosiyanin

1.7.2. Subftalosiyaninler (SubPc)

Subftalosiyaninler Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [105]. Ftalosiyaninlerin en düşük

homologlarıdır. Üç diiminoizoidolinin azot atomları ile bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [106]. Ftalosiyanimlerde olduğu gibi, optik ve elektriksel özellikler gösterirler.

Subftalosiyanimler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva ederler. Bundan dolayı UV-vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında, Soret bandı ile Q bandına benzer şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. Subftalosiyanimlerin diğer türü de subnaftaftalosiyanimlerdir. Subnaftaftalosiyanimler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm' de Soret ve Q bandına benzer pikleri verirler. Gerek subftalosiyanimler gerekse de subnaftaftalosiyanimler çözücü ortamında ve katı halde parlak renkli maddelerdir.



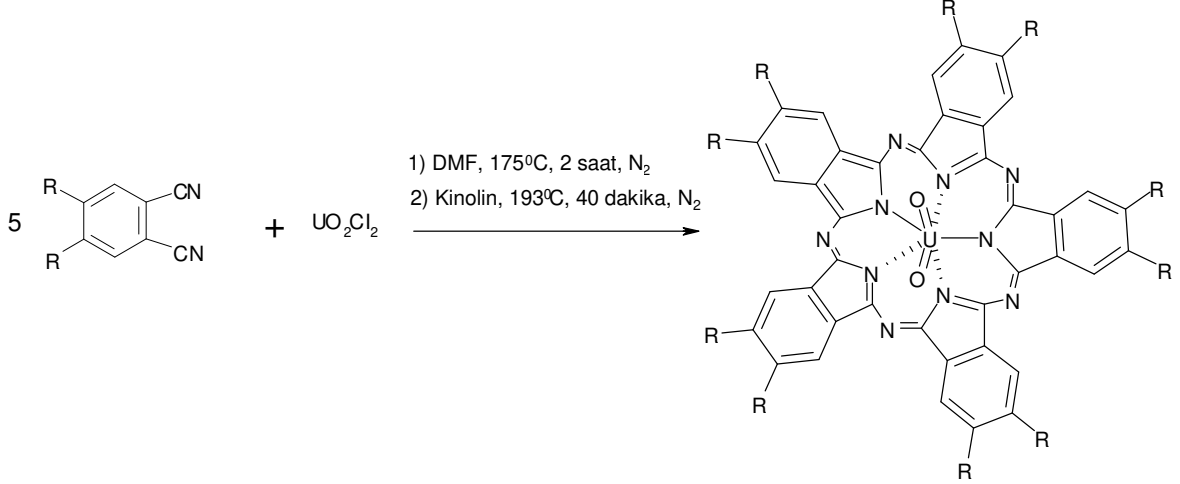
Şekil 13. Bir subftalosiyanim örneği

Subftalosiyanimlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup kase biçimindedir. Şekil 13'de görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [107].

1.7.3. Süperftalosiyanimler (SüperPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanim (SüperPc) elde edilir. Süperftalosiyanimler 22π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyanimler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal

bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur.



Şekil 14. Süperftalosiyanin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyaninler kuru DMF'li ya da kuru kinolinli ortamda, substitue ftalonitril ile susuz UO2Cl2'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür ve genellikle ürün izomerlerin karışımı halinde elde edilir.

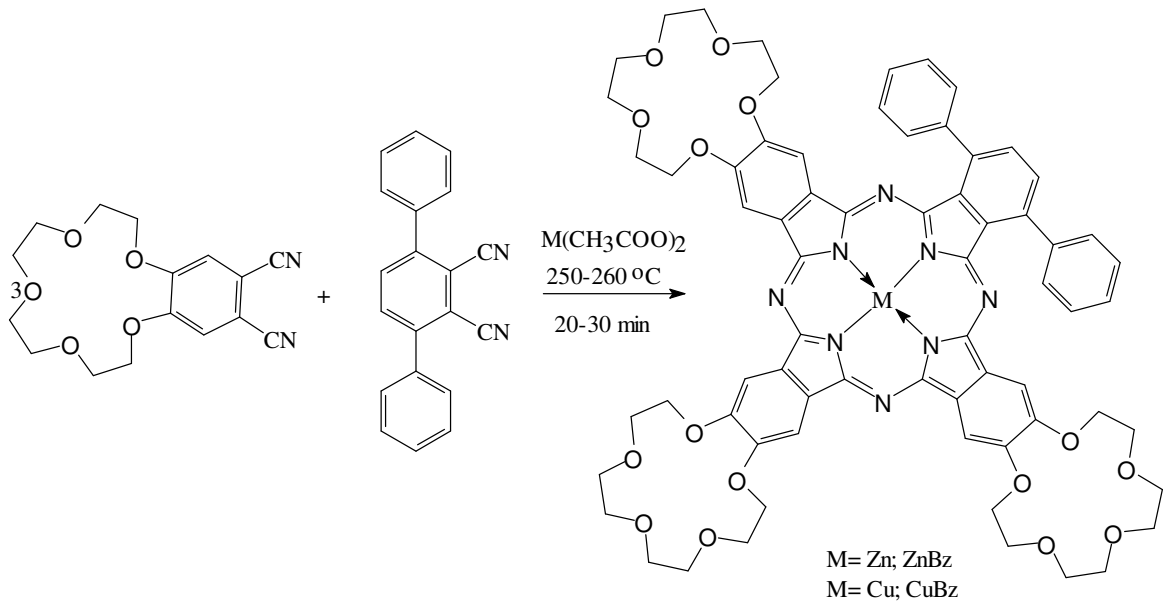
Burada uranyum atomu ile azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å^o veya 1.85-2.05 Å^o'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å^o'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q-bandlarının analoglarıdır. Süperftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumları diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir.

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, metalli ftalosiyaninlerin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoinol içeren makrosiklik yapı) dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerine dönüşmesine neden olur. Uranyum dioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} yada Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıli dört alt birimli metaloftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca

daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyanınların, dört alt birimli Pc türevlerine dönüşme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyanınların kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. [103,108,109].

1.7.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) veya iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Kobayashi ve arkadaşları tarafından iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç defa farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 15) [110].



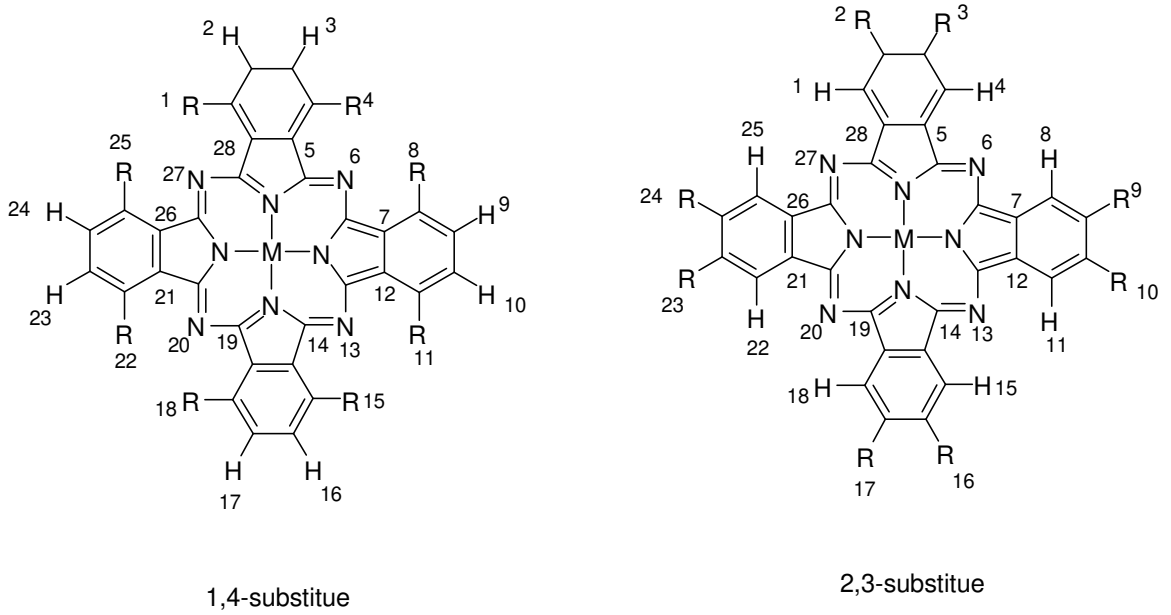
Şekil 15. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanınların sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [111], subftlaosiyanınların büyümesi [112], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin' in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [113].

İlk iki metod ile, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metod ile, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyenin oluşur.

1.7.5. Çözünebilir Ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferel substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyenlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [43]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyenler, 1,4- ve 2,3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 16) [114].



Şekil 16. Çözünebilir ftalosiyenin örnekleri

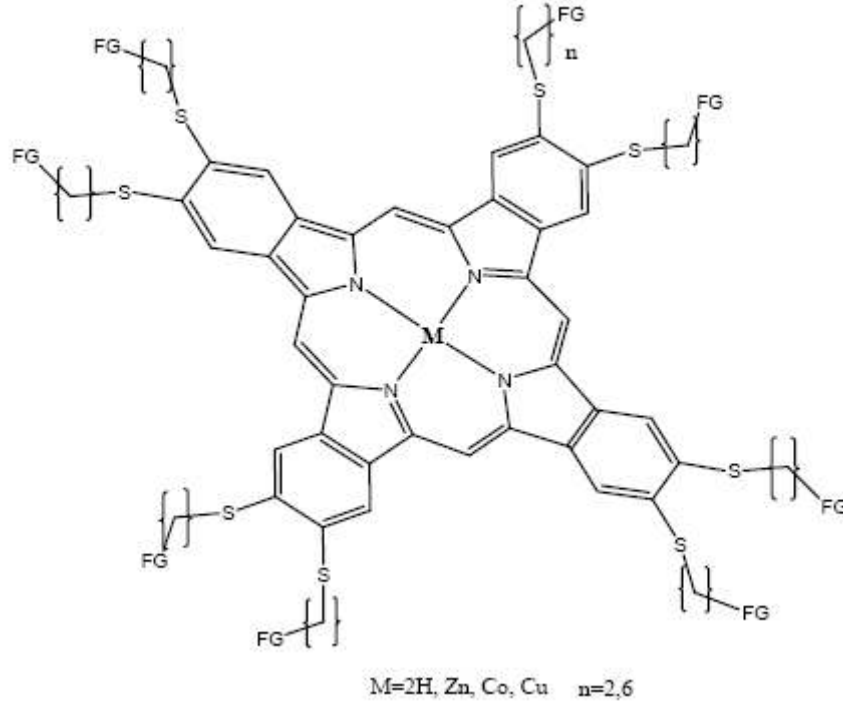
Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-substitue ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilirler. Bu en yaygın tetra- ve oktasubstitue ftalosiyenlerden baska, 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-oktasubstitue

ve 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hekzasubstitue ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [115].

Bu substituentler, yığılmış makrosiklikler arasında daha büyük bir mesafeden sorumludurlar ve makrosikliklerin çözünürlüğünü kolaylaştırırlar. En fazla araştırılmış periferik substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarına göre daha fazladır. Bunun sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [116]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir [117].

1.7.6. Polimer Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça büyüktür. Polimerik tarzındaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı ise diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır.



Şekil 17. Polimer Ftalosiyanin

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5,-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleri ile diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyanınlar elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C 'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanınlerinkinden 10^{-7} - 10^{-2} Scn⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.

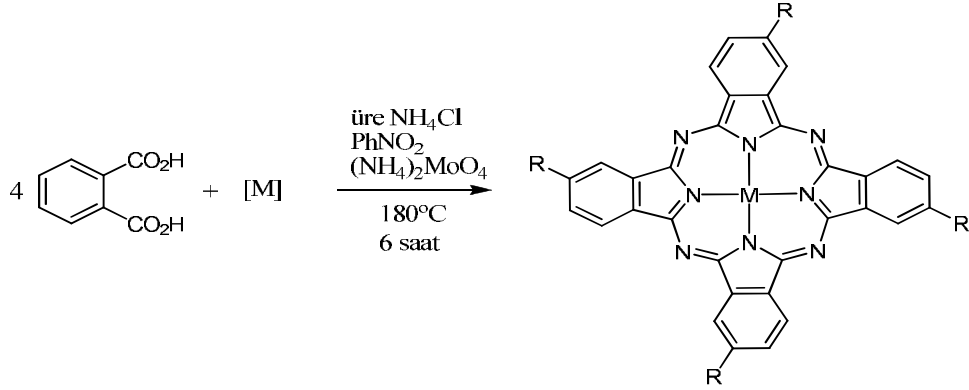
Polimerik ftalosiyanınlar organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak polizindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar.

Polimerik ftalosiyanınlar, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formunu oluşturur [118].

1.8. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri

1.8.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II)sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde 180 °C' de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve bir süre ısıtılır. Oda sıcaklığında soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80 °C' de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80 °C' de amonyak çıkışı tamamlanınca kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metaloftalosiyanınlar de sentezlenebilir [119,120]. Reaksiyon Şekil 18 de gösterilmiştir.

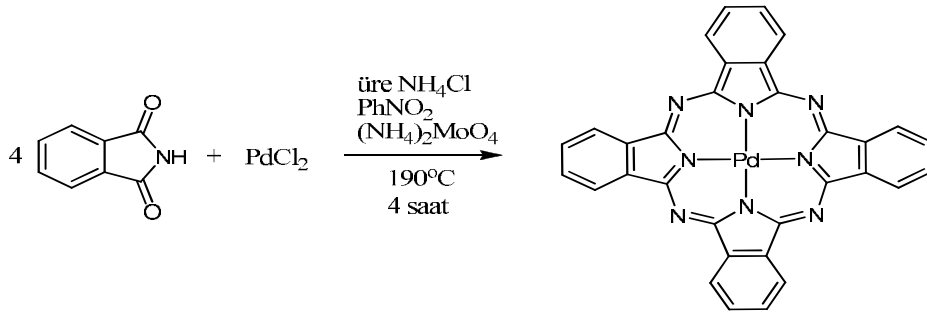


Şekil 18. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.2. Ftalimid Türevleri Üzerinden

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ katalizörlüğünde, ftalimid, üre ve PdCl_2 (1:4:14 mol oranlarında) PhNO_2 içerisinde 4 saat kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3' lük NaOH çözeltisi ve %2-3' lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Bu yöntem pek tercih edilen bir yöntem değildir. Yapılarında bulunan oksijen yüksek sıcaklıklarda çeşitli metaller ile metal-oksijen bağının oluşmasına neden olabilir [121]. Reaksiyon denklemi Şekil 19 da verilmiştir.

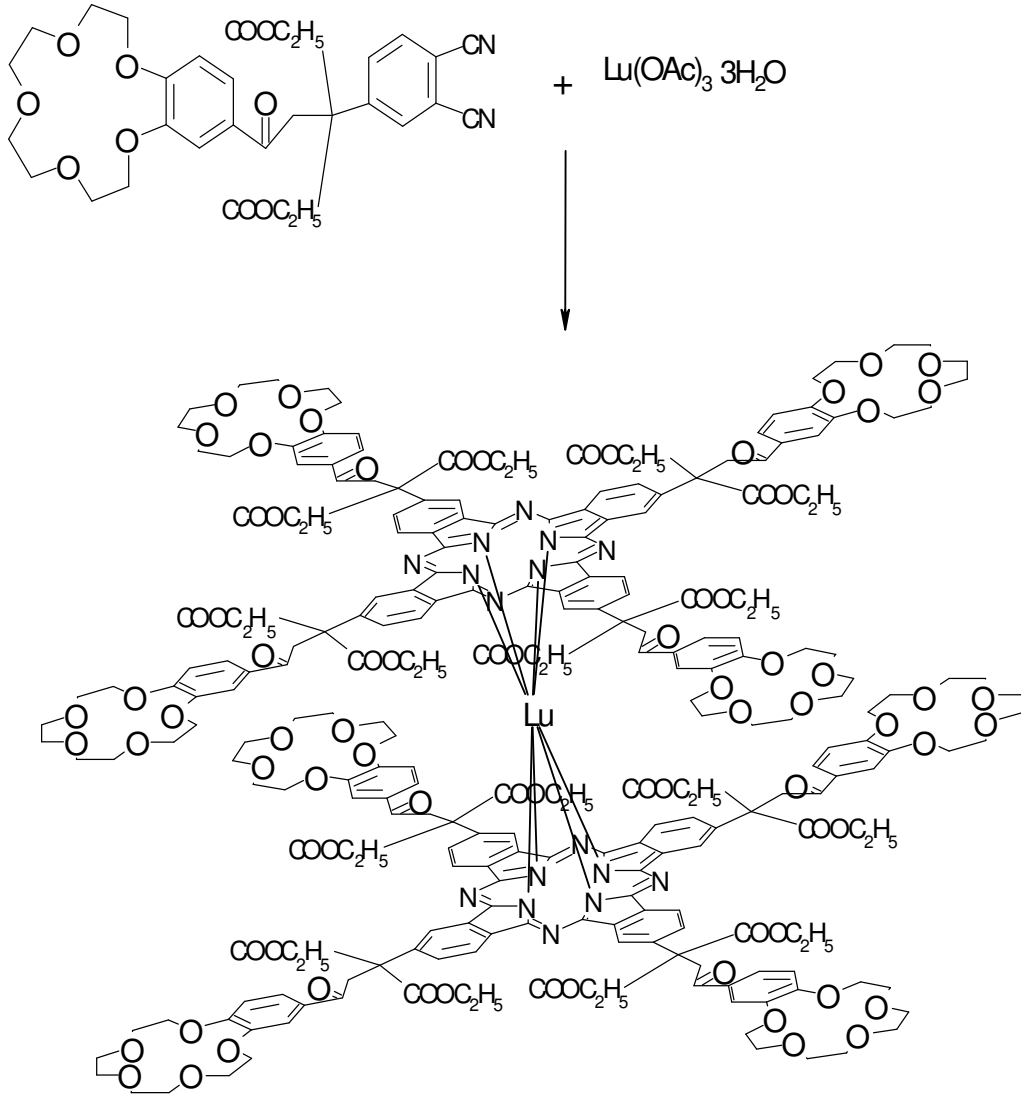


Şekil 19. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.3. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Bu yöntemde, dinitril türevi, $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde 170-175 °C' de 24 saat süre ile reaksiyona sokulur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutenyum ftalosiyanin elde edilir [122].

Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [123]. Bazende 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [124]. Reaksiyon denklemi Şekil 20 de verilmiştir.

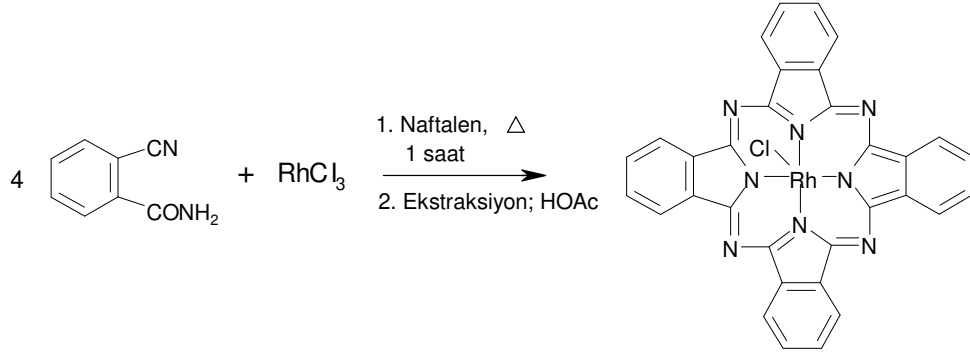


Şekil 20. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.8.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

2-Siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($\text{MCl}_n = \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{OsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SiCl_4 ve RhCl_3) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyeninler sentezlenmiştir. Naftalen, RhCl_3 ve 2-siyanobenzamid karışım 1 saat kaynatılır. Elde edilen mavi renkli

katı, glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında ekstraksiyon edilir. Asetik asit fazlası 100 °C' de 12 saat kurutulur [125]. Reaksiyon denklemi Şekil 21 de verilmiştir.

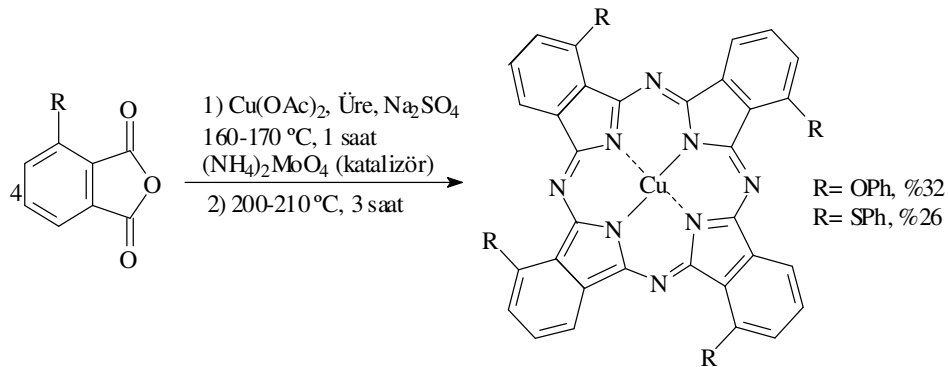


Şekil 21. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.5. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

NH_4MoO_4 veya NH_4VO_3 ' ün ortamda katalizör olarak bulunmasıyla 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C' de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra 200-210 °C' de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C' de % 3' lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takliben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır.

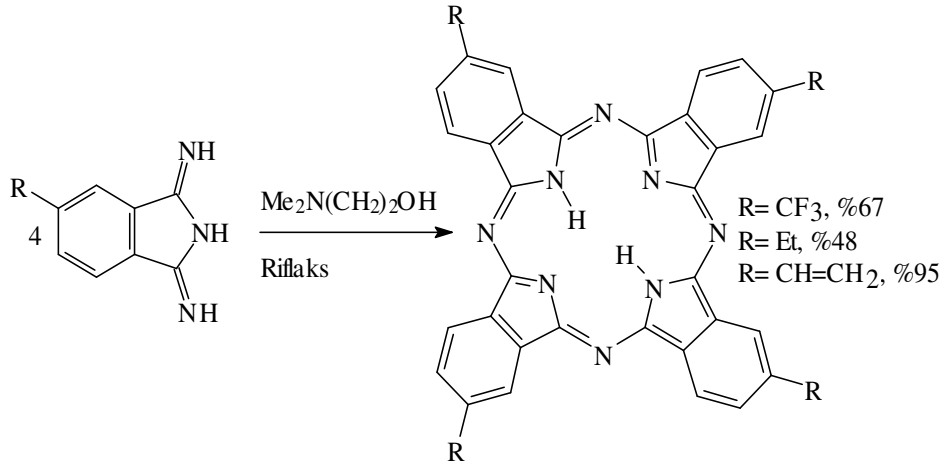
Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [126]. Reaksiyon denklemi Şekil 22 de verilmiştir.



Şekil 22. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.6. 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden

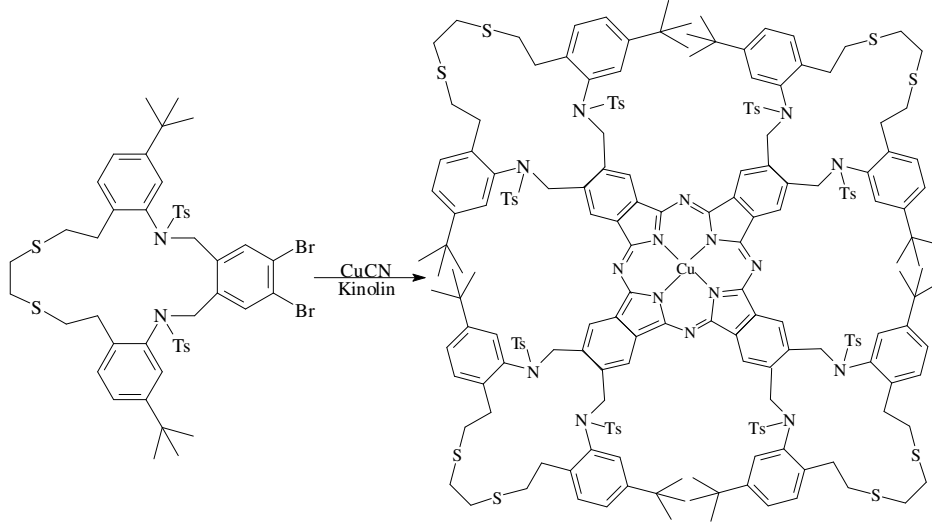
5-Substitue diiminoizoidol ve dimetilaminoetanol argon atmosferi altında 7 saat kaynatılır. Soğutulduktan sonra su ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı metanol ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Toz halindeki gece mavisi renkli katı 110 °C' de 1 saat kurutulur [127]. Reaksiyon denklemi Şekil 23'de verilmiştir.



Şekil 23. 1,3-Diiminoizoidol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.8.7. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

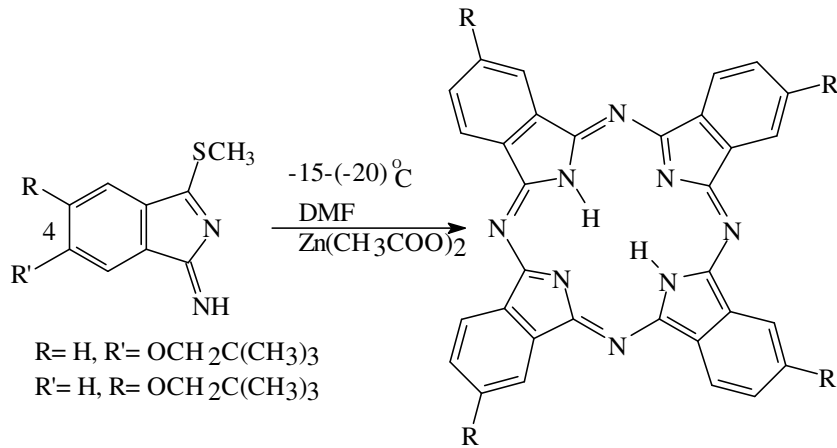
CuCN ve kuru tetrametilüre, dibromobenzen türevi ile birlikte argon atmosferi altında 190 °C' de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım ilk önce etil alkol daha sonra NaCN çözeltisi ile birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktantlar uzaklaştırılır. Son olarak kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yeşil renkli ürün elde edilir [128]. Reaksiyon denklemi Şekil 24 de verilmiştir.



Şekil 24. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.8. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

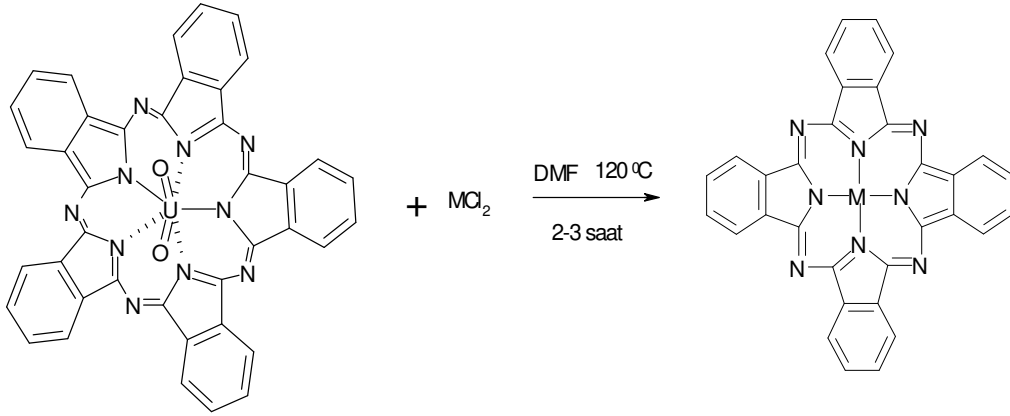
Son yıllarda ftalosiyaninlerin $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar inen düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin' in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ' de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanin, %5-18' lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde (-15) - $(-20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyaninato $\text{Zn}(\text{II})$ elde edilir [129]. Reaksiyon denklemi Şekil 25 de verilmiştir.



Şekil 25. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.9. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyaninler Üzerinden

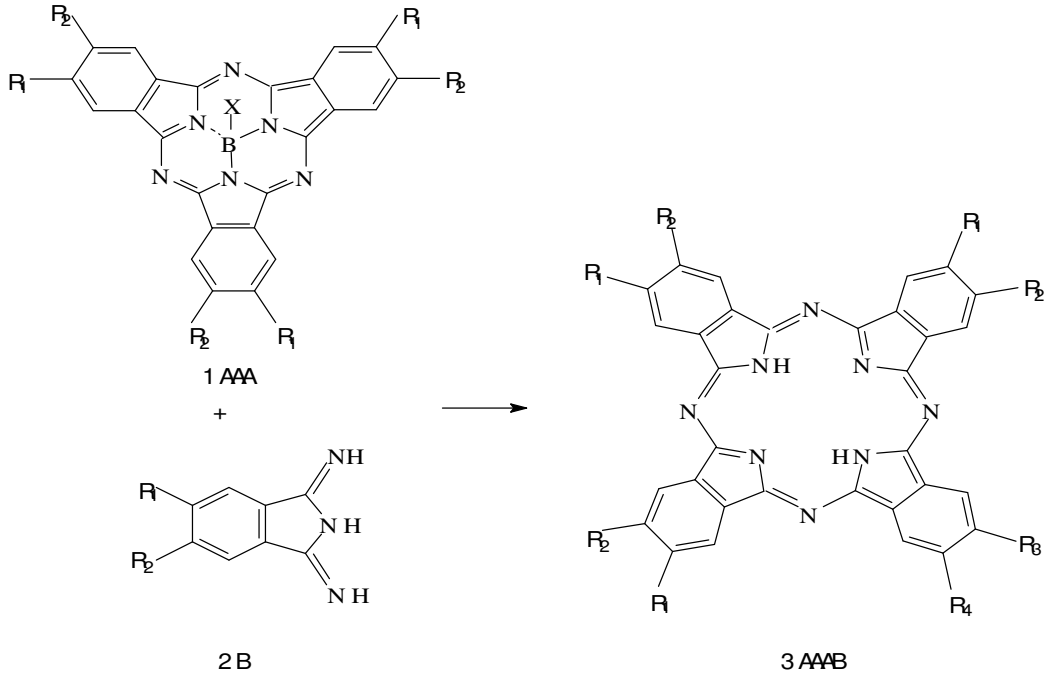
Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanin makrosikliği, metal ftalosiyaninler ya da metalsiz ftalosiyaninleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF'de çözünen susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$)'e diokzouranyum (VI) süperftalosiyanin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde $120^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [130]. Reaksiyon denklemi (Şekil 26)'da gösterilmiştir.



Şekil 26. Halka büzülmesiyle süperftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.10. Halka Büyümesi ile Subftalosiyaninler Üzerinden

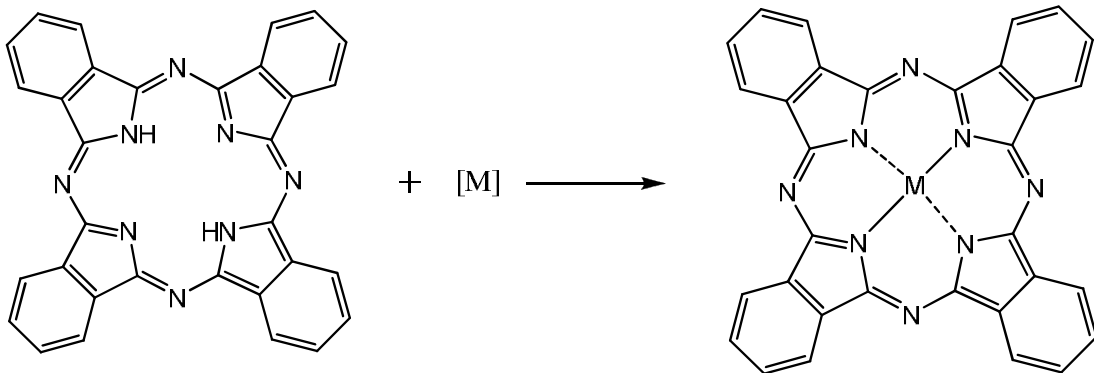
Kloroboron 2,3,9,10,17-hegza(hegza-sülfonil) subftalosiyanin ($AAA, R^1=R^2=SC_6H_{13}$), izoindolindiimin (2B, $R^3=R^4=H$), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO' dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde $80^\circ C$ ' de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçirilen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [112]. Reaksiyon denklemi Şekil 27 da gösterilmiştir.



Şekil 27. Subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.8.11. Hidrojen/Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyaninler Üzerinden

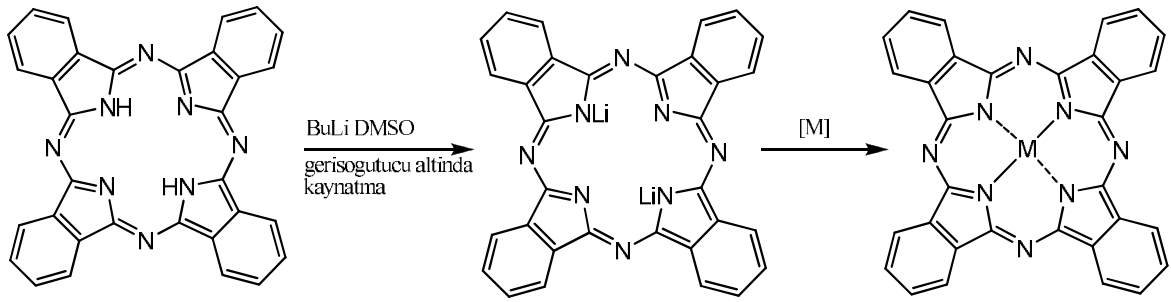
Metalsiz ftalosiyaninin uygun bir metal tuzu ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucu metalli ftalosiyanin oluşur. Ftalosiyanin ve PhCl içerisinde MoO₂ 100 °C'de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi çökelek süzülür. Birkaç kez sıcak PhCl ile yıkanır ve vakumda kurutulur [131]. Reaksiyon denklemi Şekil 28'de gösterilmiştir.



Şekil 28. Hidrojen-Metal değişimi ile ftalosiyanin eldesi

1.8.12. Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosiyaninler Üzerinden

Alkali-metal ftalosiyaninler, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde Lityum ile uygun bir ftalosiyaninin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır. Eğer sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyanin-2'yi vermek üzere kaynatılır.



Şekil 29. Metal/Metal değişimi ile ftalosiyanin eldesi

Metalsiz ftalosiyanin H_2Pc , susuz DMSO ve BuLi'un çözeltisinden oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Büten bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanin dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki $Ca(OAc)_2$ ve $Lu(OAc)_3$ ilave edilir. Karışım bir dakika daha kaynatılır, soğutulup su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve $150\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulur [131].

1.9. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüentsiz ftalosiyanin türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat bu yöntem substitüe ftalosiyaninler için kullanılan yöntemler değildir. Çünkü bu bileşikler sülfirik asit ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmaktadırlar. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak da mümkün olmamaktadır. Çözünebilen ftalosiyaninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [132]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda

ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

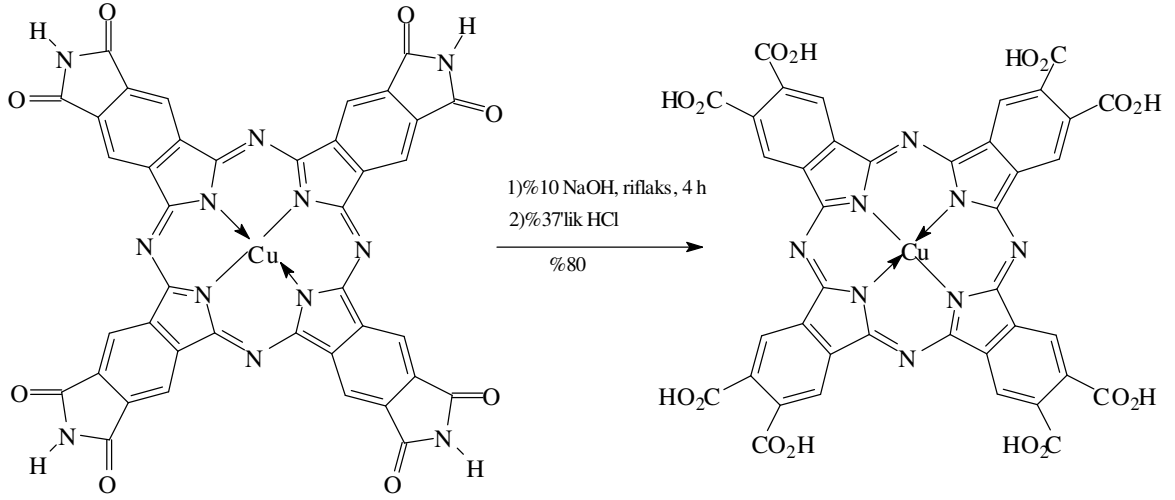
- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler, derişik HCl de çözölür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniğı uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [133].

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Bundan dolayı bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. En uygun yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografi yöntemidir, fakat elüsyon zamanı son derece yavaştır ve yorucudur. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanimlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir [134].

1.10. Ftalosiyanimlerin Reaksiyonları

1.10.1. Substituentlerle Olan Reaksiyonlar

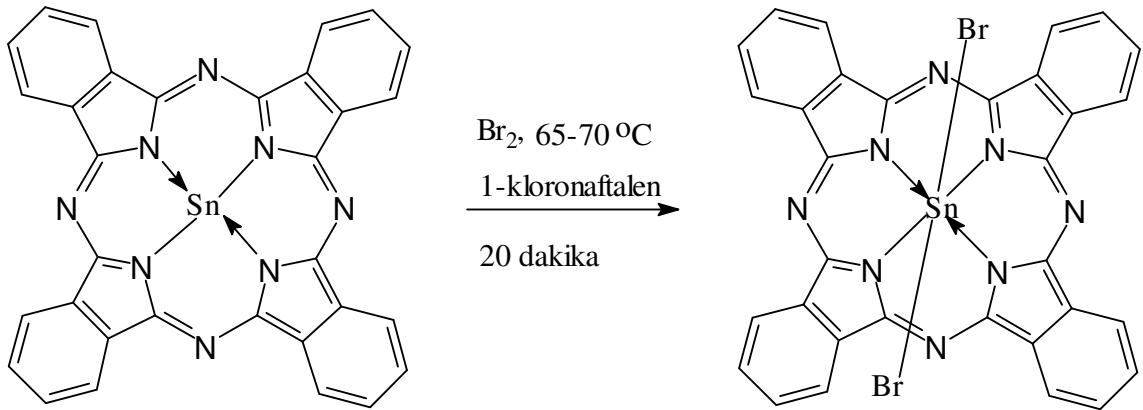
Ftalosiyanimler, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferale substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona maruz kalabilirler. Örneğın, imid birimleri içeren ftalosiyanim önce NaOH daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyanim elde edilir [135]. Reaksiyon şeması şekil 30'da gösterilmiştir.



Şekil 30. Ftalosiyenin substituentlerle olan reaksiyonu

1.10.2. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyenlerin oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tıyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferik substituentlere bağı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn(II) ve Br_2 karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C' de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn(IV) elde edilir (Şekil 31) [136].



Şekil 31. Ftalosiyenlerin merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

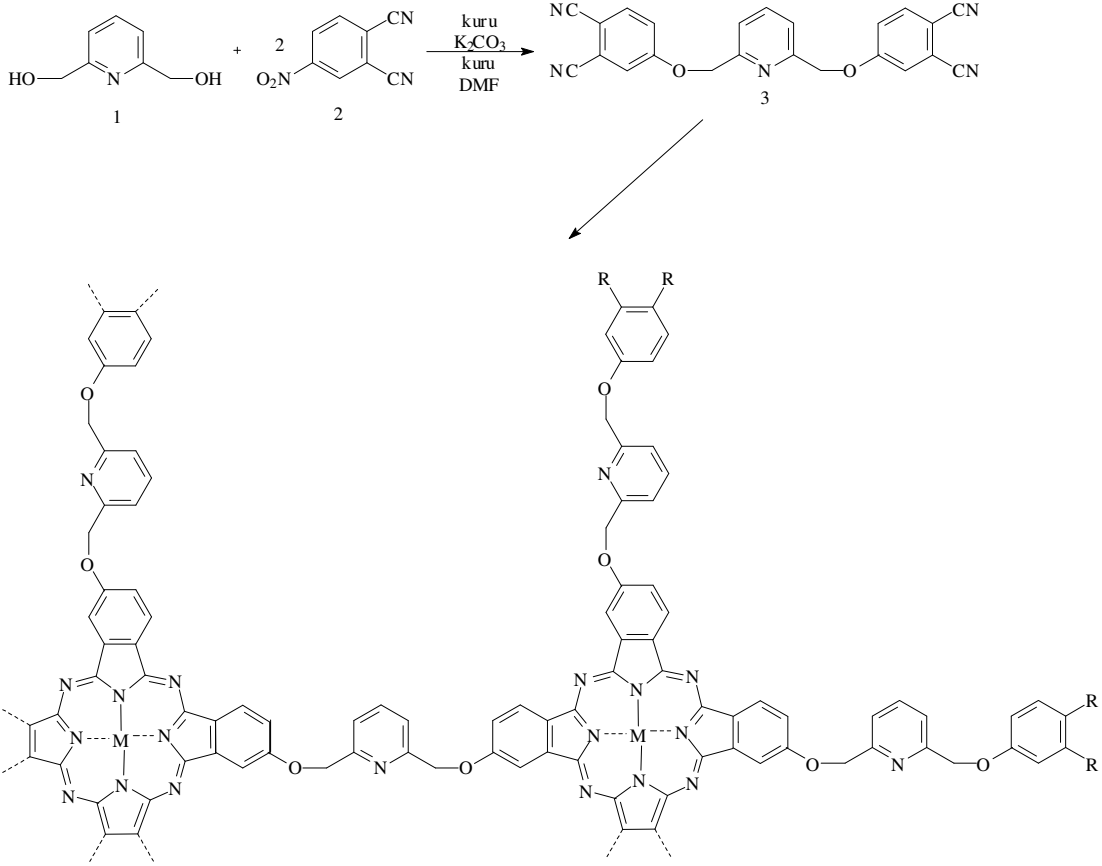
1.10.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve stokrom P450' ye benzer. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin oto oksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılır. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [137,138].

1.10.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer içerisine ftalosiyanim yerleştirilmesi ya da polimer ile bir ftalosiyanimin birleşmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanim ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanim bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, disiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı geçiş metallerine bağlanabilir [139,140].

Diğer yöntem ise ftalosiyanimleri düzlemsel makrosiklikler yolu ile polimerize etmektir. Ftalosiyanim polimeri elde etmek için üçüncü yöntem ise crown eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır [141].

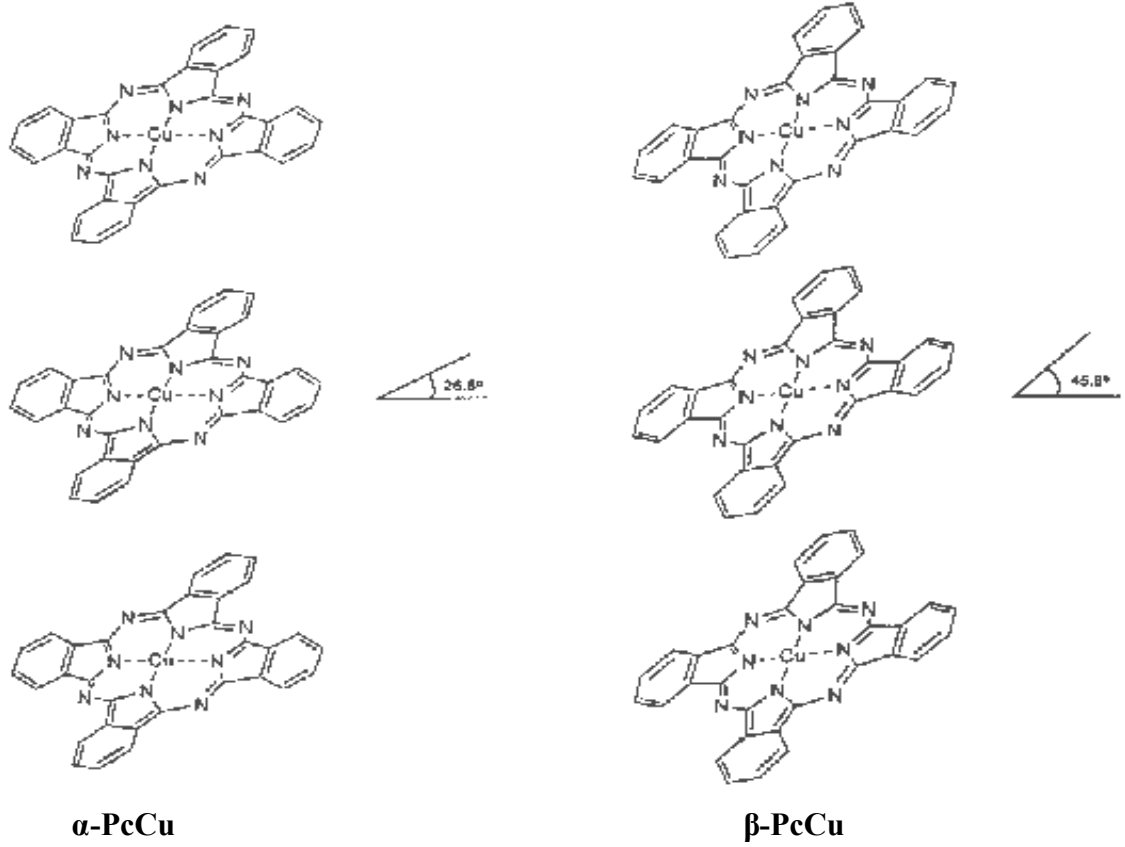


Şekil 32. Ftalosiyenin polimerik reaksiyonları

1.11. Ftalosiyenin Kristal Yapıları

Ftalosiyenin organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu yüzden sanayinin birçok kolunda katı halde kullanılırlar. Bu özellik, araştırmacıları ftalosiyenin yapısını incelemeye doğru yönlendirmiştir. Kimyasal bir bileşiğin birden fazla kristal düzende bulunmasına polimorfizm denir. Katı halde metalli ve metallsiz ftalosiyenin en az 10 poliformik yapısı vardır. Bu yapılardan en önemlileri α , β ve x formlarıdır. Ftalosiyenin katı halde kolonlardaki moleküler istiflenmelerinden dolayı her bir formda ftalosiyenin halkası düzleminin normali ile kolon eksenini arasında farklı açılar bulunmaktadır. Örneğin bakır(II) ftalosiyenin α -formunda halka düzleminin normali ile kolon eksenini arasındaki açı 26° iken β -formunda açı yaklaşık 48° dir. Bakır(II) ftalosiyenin α - ve β - formları Şekil 33 de gösterilmiştir [142].

α -poliformunu düzenli öğütürerek x -poliformu elde edilirken, β -poliformunun öğütülmesiyle de α -poliformu oluşur [143].



Şekil 33. Kristal yapıdaki ftalosiyenin α - ve β - formları örnekleri

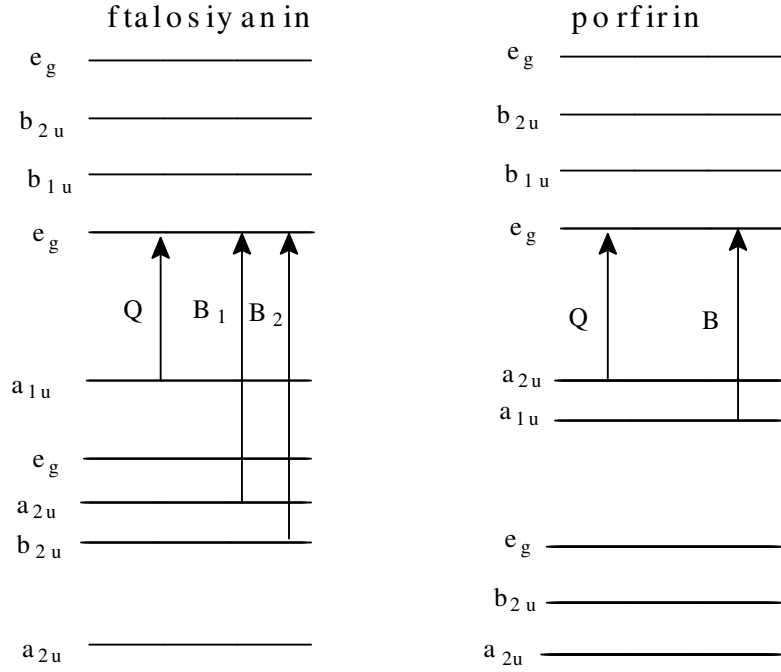
1.12. Ftalosiyenin Elektronik Özellikleri

Ftalosiyenin optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir. Bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumları, kristal haldeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çoğu ftalosiyenler için çözeltiden ya da buhar fazı ölçümlerinden elde edilmektedir.

Elde edilen bu spektrumlardan H_2Pc 'nin absorpsiyon spektrumu ve MCD spektrumu optik açıdan klorofil-a ile çok benzerlikler göstermektedir. Ftalosiyen moleküllerinin optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki ve dolayısıyla absorpsiyon spektrumundaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [144].

Ftalosiyenler absorpsiyon spektrumunda UV ve vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin ve pofirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir. Şekil 34, Porfirin ve ftalosiyen halkalarının

absorbsiyonlarında Q ve B bandlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrilerin $^1A_{1g}$ veya 1E_u simetrilerinden biri olabileceğini gösterir [145].



Şekil 34. Ftalosiyanın ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Ftalosiyaninler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [146].

Porfirinlerle ftalosiyaninler arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosiyanin halkasında bağlı durumda bulunan pirrol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyaninlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

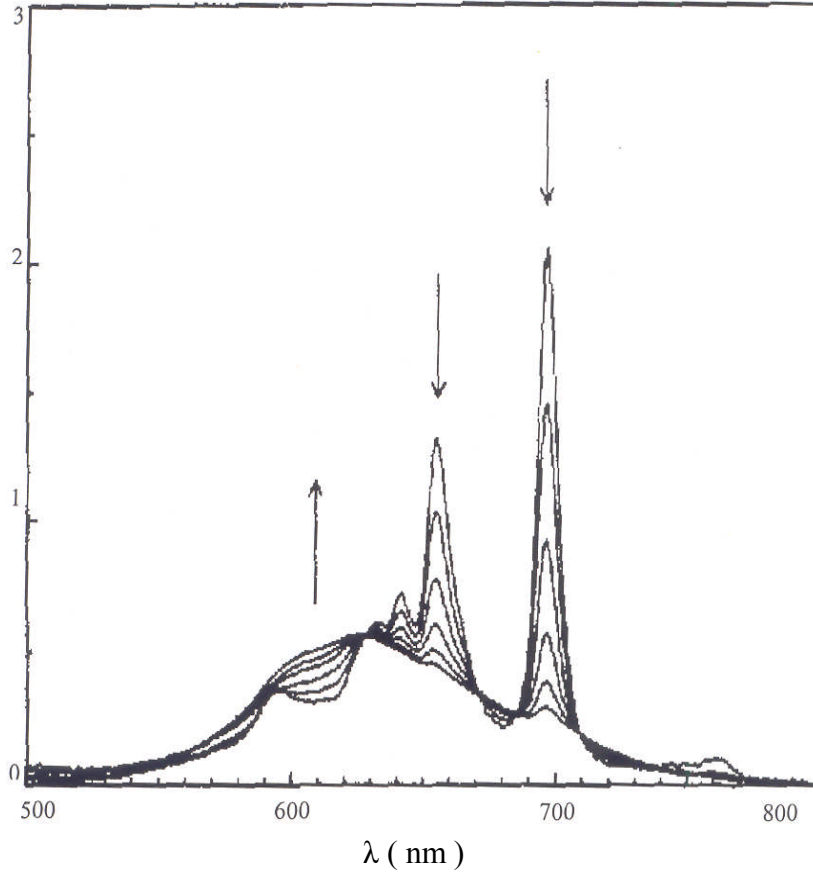
1.13. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

İki ya da daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyaninin metalsiz ya da metalli ftalosiyaninin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarıdır [147].

Ftalosiyaninlerin agregasyona uğraması kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artar. UV-vis spektrumunda polar çözücü kullanıldığında monomer yapılı ftalosiyaninlerin 720 nm' deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm' deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti de artar. Ancak çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyaninin (H_2Pc) dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyondaki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır (Şekil 35).

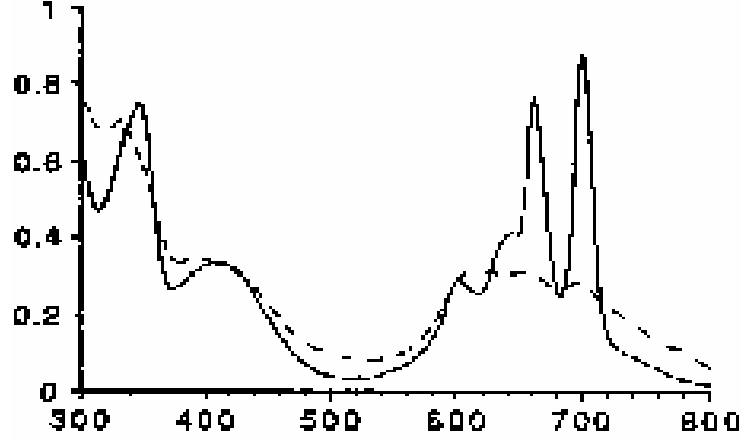


Şekil 35. H_2Pc 'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - $4.89 \times 10^{-4} M$) okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir.

Çözücünden kaynaklanan aggregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [148].

Lever ve çalışma arkadaşları ise agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde, $-180\text{ }^{\circ}C$ ' ye kadar soğuttuklarında bu bandların 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 36 de gösterilen metalsiz ftalosiyanın 25 $^{\circ}C$ ' deki UV-vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm de yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık $50^{\circ}C$ ' ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir.

Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 36) [149].



Şekil 36. Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu

Substituent olarak makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali tuzları ilave edildiğinde tuzdaki metal katyonunun iyon çapı makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir. Böylece dimer ya da oligomer oluşturmak suretiyle, ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [123,147].

1.14. Ftalosiyanınlerin Spektroskopik Özellikleri

1.14.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

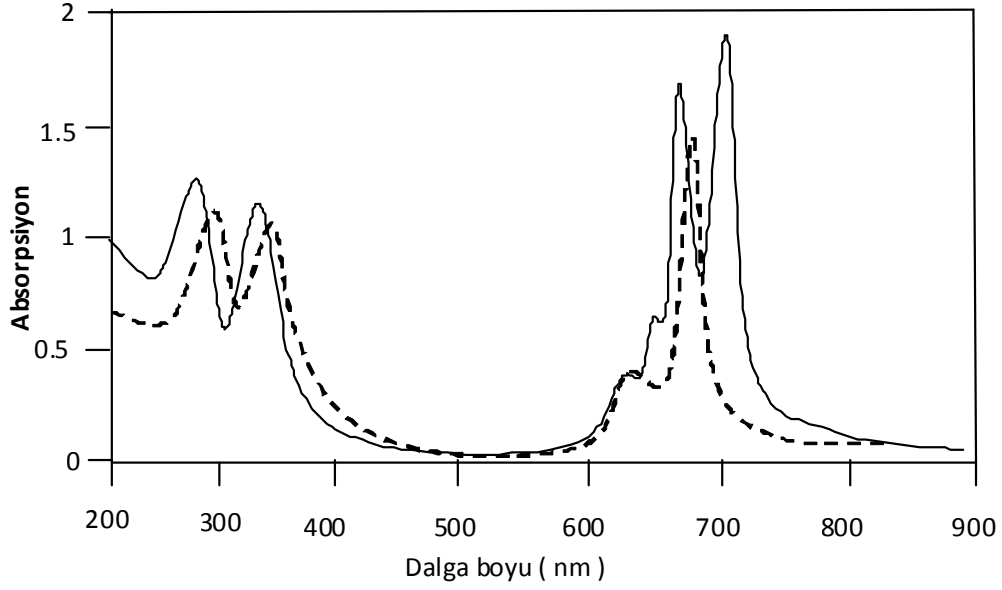
Ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. İnfrared ışınları, organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom veya atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşme olur. İnfrared spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir infrared spektrumu % geçirgenlik veya absorbansa karşılık dalga sayısı (cm^{-1}) grafiği çizilerek elde edilir.

Ftalosiyeninlerin IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir, fakat molekülün büyüklüğü tüm bantların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumunda 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir (-NH) gerilme bandı görülürken metalli ftalosiyanine geçildiğinde bu gerilme bandı görülmemektedir.

1.14.2. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmalarından dolayı ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninler için UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifik ve molar absorblama katsayısı genellikle $10^5\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları 10^{-5} M lık çözeltileri ile alınır. Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet verir [150].

Dimerik yapıdaki metalli ftalosiyeninler Uv-vis spektrumunda 670 nm civarında şiddetli bir pik ve 605 nm civarında ise daha az şiddetli bir pik görülür. Bunun nedeni metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptir. Monomer yapıdaki metalsiz ftalosiyeninlerin spektrumlarında ise 620-700 nm civarında hemen hemen aynı şiddette iki pik gözlenir. Bunu nedeni ise, ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomları oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinden biraz daha az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

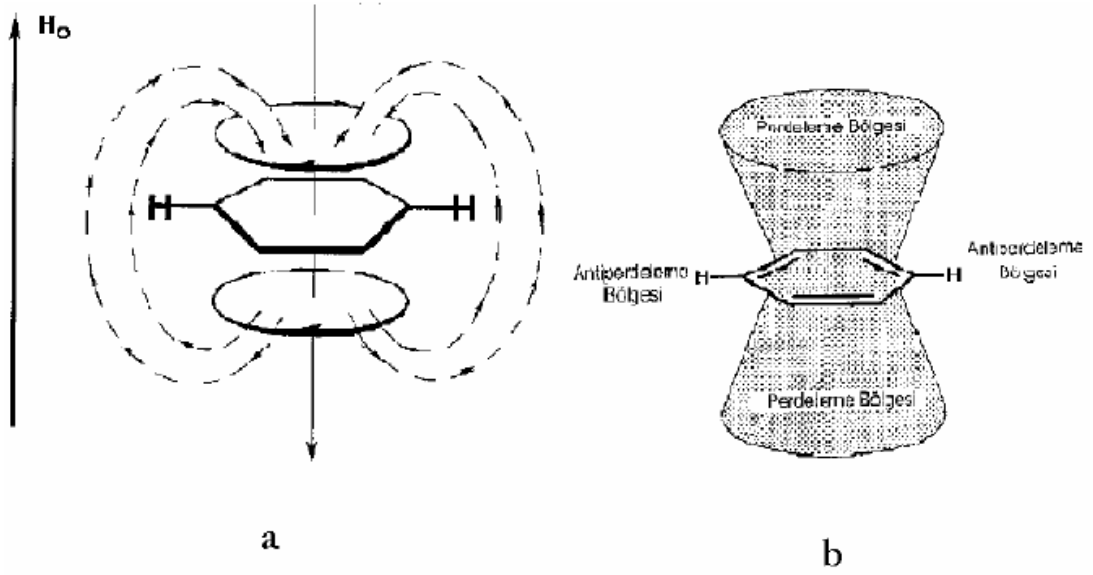


Şekil 37. Metalsız (—) ve metalli (---) ftalosiyaninlerin genel UV spektrumları

1.14.3. NMR Spektroskopisi

Süstitüe olmamış metalli ve metalsız ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden iyi bir şekilde yararlanılamamaktadır. Fakat ftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmesi ile çözünürlük artacağından NMR spektroskopisi karakterizasyonda önemli hale gelmiştir. Fakat bakır gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyaninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır.

Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda bu bileşiklerin 18 π -elektron sisteminin etkisiyle geniş diyamanyetik halka kayması gösterdiği bilinmektedir [151]. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan π -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir.



Şekil 38. a) Benzen halkasının manyetik alkan içerisinde oluşturduğu manyetik alan ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Benzen halkasının etrafında oluşan manyetik anizotropinin şematik olarak gösterilmesi

Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına diyamanyetik halka akımı denir [152]. Bunun sonucunda, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar kuvvetli perdeleme bölgesinde bulunduklarından rezonansları yukarı alana kayar [152].

Bu yüzden ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyanınlerde merkezde bulunan (-NH) protonları TMS'den daha kuvvetli alanda (eksi bölgede) sinyal verir [160]. Aksiyal olarak bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosikliğe uzaklığı ve relatif pozisyonlarına bağlıdır.

1.15. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

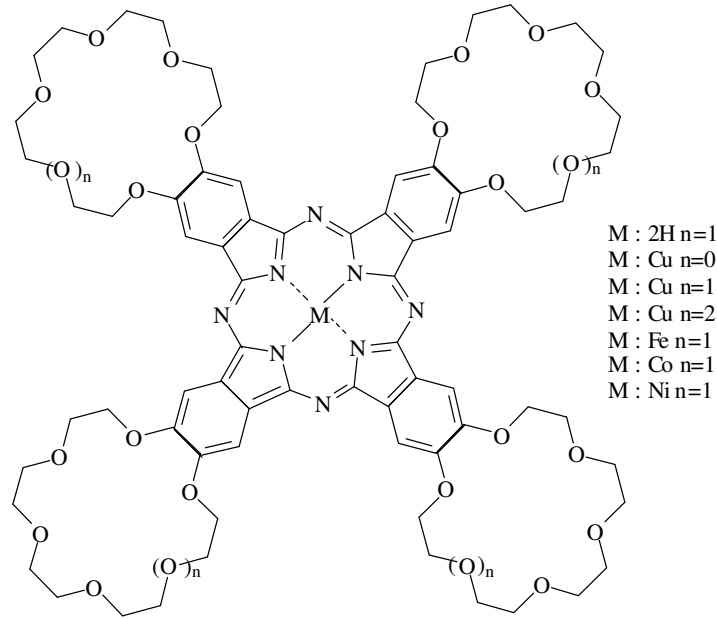
Ftalosiyanınler ilk zamanlarda sadece boyar madde olarak kullanılmalarına rağmen, son yıllarda endüstrinin birçok dalında ve özellikle tıbbi alanda oldukça geniş kullanım

alanları bulmuştur. Ftalosiyaninlerin parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları, ışığa karşı çok dayanıklı olmaları ve çok büyük kimyasal kararlılıklarından dolayı kaliteli üründür ve birçok uygulama alanı vardır.

Ftalosiyaninler enerji üretiminde ve fotovoltaiik pil üretiminde, kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak, optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda, elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boyalarında, sıvı kristal ekran olarak, fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak, doğada atık kükürdü kontrol katalizörlerinde, kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanılmasında ve moleküler metaller ile iletken polimerlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [103,154, 155,156,157].

1.16. Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyaninler ve Son Gelişmeler

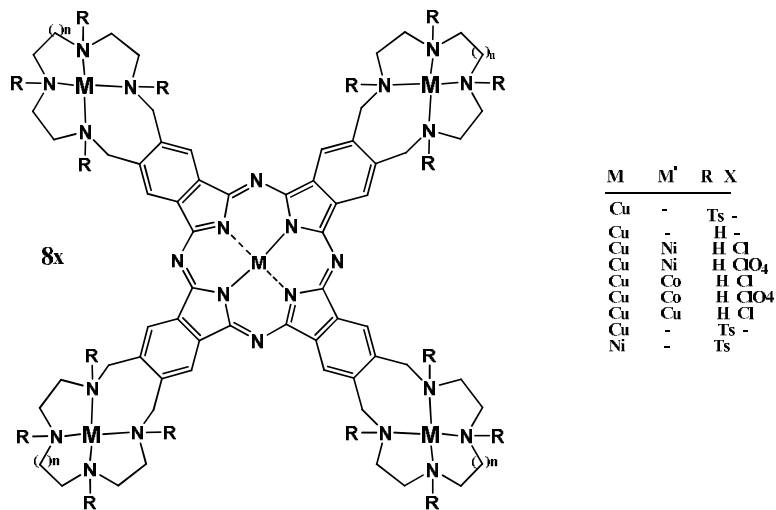
Makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-taç-5) substitue ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerin Cu-ftalosiyanin türevi ilk olarak 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının [158] yapmış olduğu bir çalışmada ayrıca diğer yandan Nottle ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada da sentezlenmiştir [159]. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında, 4'5'-dibromobenzo(15-taç-5)'in kuru DMF içinde CuCN ile reaksiyonundan 4'5'-disiyanobenzo(15-taç-5)'i ve bundan yola çıkarak metalsiz ftalosiyanin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanin türevlerini sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 39). Ayrıca bu yıllarda Nottle ve arkadaşları çeşitli büyüklükte crown eter halkaları içeren ftalosiyanin türevleri sentezlemişler ve "konak" özellik gösteren bu maddelerin agregasyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 40) [158]. Takip eden yıllarda ise, oktasubstitue benzo(15-taç-5) içeren Cu-ftalosiyanin yine Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [123].



Şekil 39. Taç eter substitue ftalosiyaninler

1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitue ftalosiyaninlerin sentezi başarıyla sonuçlanmış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradentat ligandların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 40) [160,161].

Ağar ve arkadaşları ise 11 ve 12 üyeli diaza ve triaza makrosiklik gruplar içeren substitue bakır ftalosiyaninlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [162].



Şekil 40. Azataç halkası içeren ftalosiyaninler

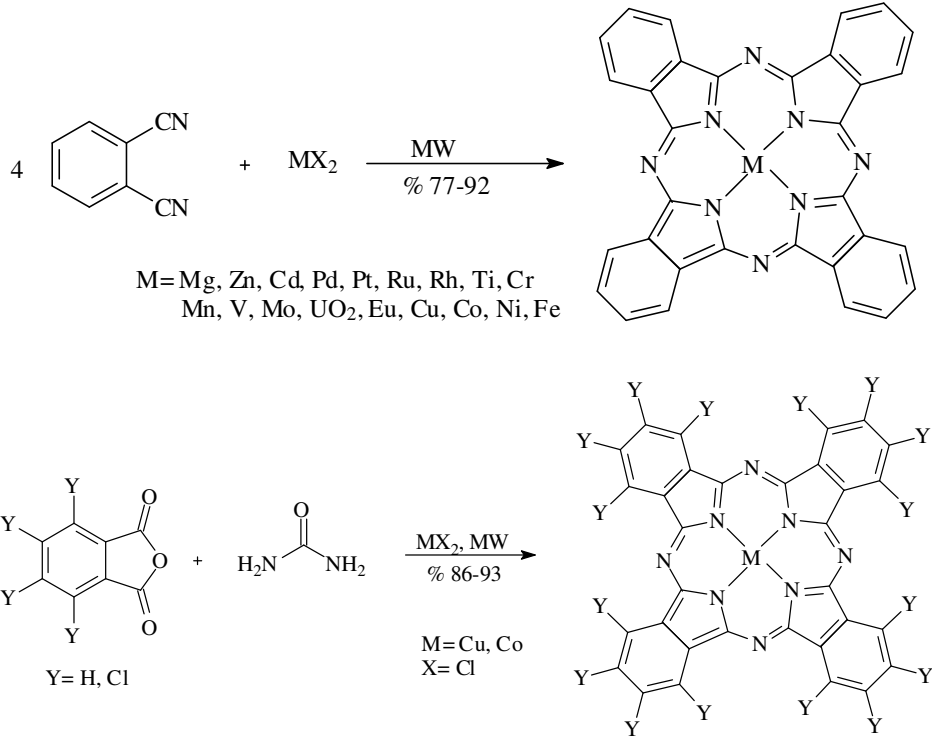
Azot-oksijen karışık donorlu makrosiklikleri substituent olarak içeren ftalosiyeninler de sentezlenmiştir. Bu makrosiklik ftalosiyeninlerin doğal yapılarıdaki iyon kanalları oluşturma eğilimi özelliğinden dolayı elektrik özellikleri de incelenmiştir [163]. Buna benzer şekilde yine azot-oksijen karışık donorlu 20 üyeli makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyeninler de sentezlenmiştir [164,165].

Son yıllarda ftalosiyeninlerin sentezinde bilinen klasik yöntemlere ek olarak yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemler ile daha kolay, daha ekonomik, daha kısa zamanda ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek hedef edinilmektedir. Bu yeni yöntemlerin başında mikrodalga enerjisi (MW) kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve daha verimlidir. Bunun yanı sıra bu reaksiyonlar genel olarak çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı bu tarz reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [96].

Mikrodalga enerjisi kullanılarak metal-free ve metal ftalosiyeninlerin sentezi konusunda çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda hızla artmaktadır.

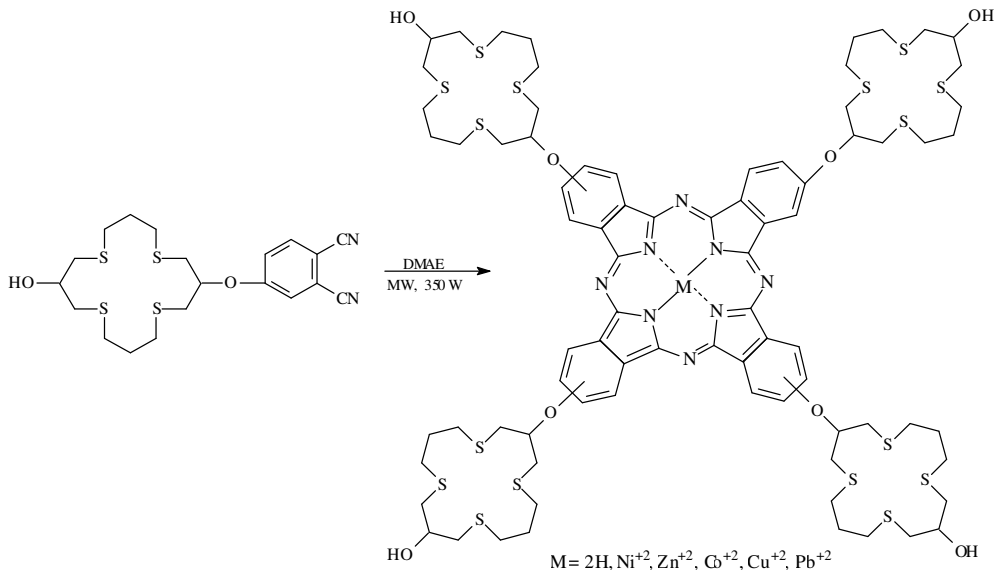
J. Silver ve çalışma arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada diiminoisindolin, kinolin varlığında SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi kullanılarak SiPcCl_2 bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi mikrodalga ile %91 olmuştur. Bunun yanı sıra klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi ile reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır [166].

D. Villemin ve çalışma arkadaşları 2001 yılında bu çalışmada ftalosiyenin başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanarak ftalonitril ile birçok metal tuzu mikrodalga fırında etkinleştirerek süstitüe olmamış metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir (Şekil 41) [167].



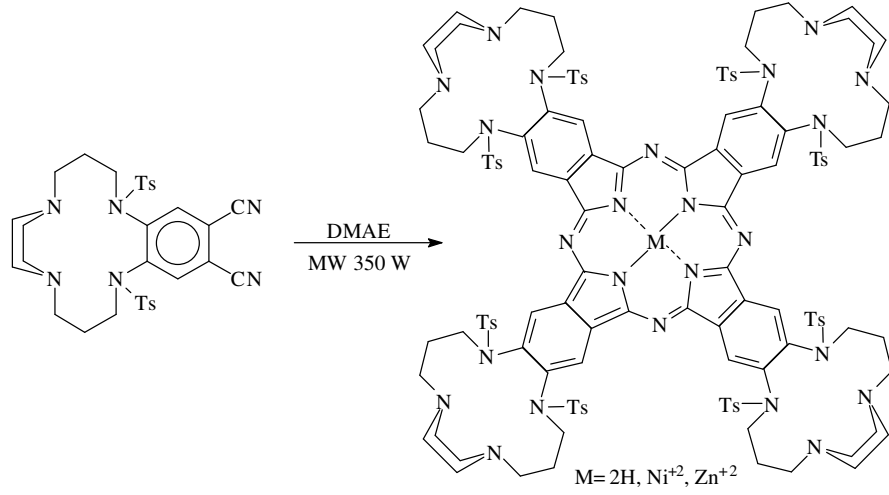
Şekil 41. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi

2008 yılında Halit Kantekin ve Zekeriya Bıyıklıoğlu'nun yaptığı bir çalışmada, mikrodalga enerjisi ile metilenoksi köprülü [168], tetratiya makrosiklik grup [169] ve düz zincirli [170] gruplar içeren polimerik tarzda metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir (Şekil 42).



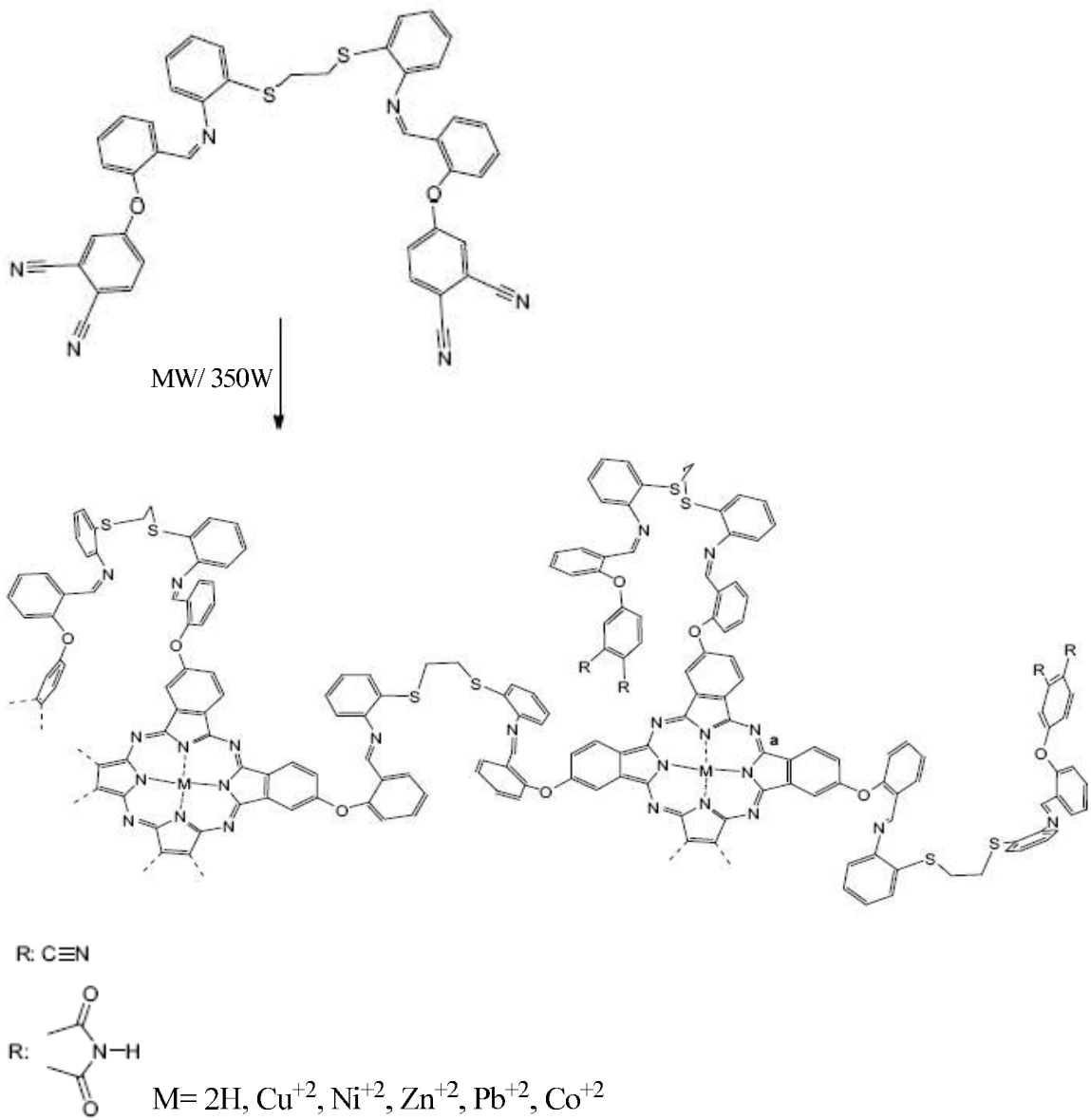
Şekil 42. Mikrodalga enerjisi ile tetratiya makrosiklik içeren ftalosiyanın sentezi

Halit Kantekin ve Zekeriya Bıyıklıoğlu tarafından 2007 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak ilk ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 14-üyeli tetraaza makrosiklik grup içeren metallsiz ftalosiyanin ve Ni(II), Zn(II) metalli ftalosiyanin türevleri mikrodalga enerjisi ile 350W ve 175 °C de 8 dakikada sentezlenmiştir [171].



Şekil 43. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanin sentezi

İsmail Değirmencioğlu, Rıza Bayrak, Mustafa Er ve Kerim Serbest tarafından 2009 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak metallsiz ve metalli (Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Pb(II)) ftalosiyaninler sentezlendi. Metallsiz ftalosiyanin mikrodalga enerjisi ile 350W 175 °C 20 dakikada sentezlenmiştir. Cu (II) ve Ni(II) ftalosiyanin 350W 175 °C’de 6 dakikada, Co(II), Pb(II) ve Zn(II) ftalosiyanin 350W 175 °C’de 8 dakikada sentezlenmiştir [172]. Reaksiyon şeması Şekil-44’de gösterilmiştir.



Şekil 44. Polimerik metalli ve metalsiz ftalosiyenin sentez reaksiyonu

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin Emler Spectrum One FT-IR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrometresi	: Varian Mercury 200 NMR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometres	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC_MS MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

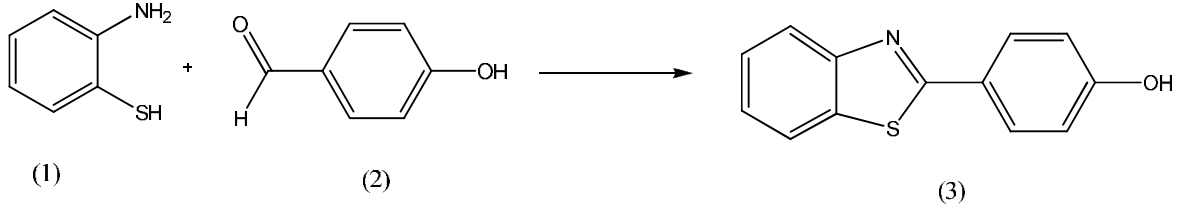
4-hidroksibenzaldehit, 2-aminobenzentiol, 4-nitroftalonitril, DMF(dimetil formamit), kuru K_2CO_3 , 2-metilaminoetanol (DMAE), THF (tetrahidrofuran), etilalkol, kloroform, dietil eter, metanol, petrol eteri, fosfor penta oksit, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en(DBU), preparatif TLC plağı (silikajel), kuru $Ni(CH_3COO)_2$, kuru $Pb(CH_3COO)_2$, kuru $CuCl_2$, kuru $Zn(CH_3COO)_2$, siyah bant. Kullanılan çözeltiler standart yöntemlerle saflaştırılmıştır.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3) Sentezi

100 ml'lik balonda (24 mmol, 2.93gr) 4-hidroksibenzaldehit (2) oda sıcaklığında azot gazı altında 20 ml kuru metanol ile karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisine 0,44 ml 2-aminobenzentiol (1) (24 mmol, 3gr) 5 ml kuru alkolde çözülerek damlatma hunisi yardımıyla oda sıcaklığında 25 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma işleminden sonra parafin banyosu 90-100 °C ye ayarlandı ve reaksiyon bu sıcaklıkta 20 saat

karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım yarıya kadar buharlaştırıldı ve çökmesi için 1 gece buzdolabında bekletildi. Elde edilen sarı renkli madde cam krozedden süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Verim: %54,76 ; 2.98gr [173].



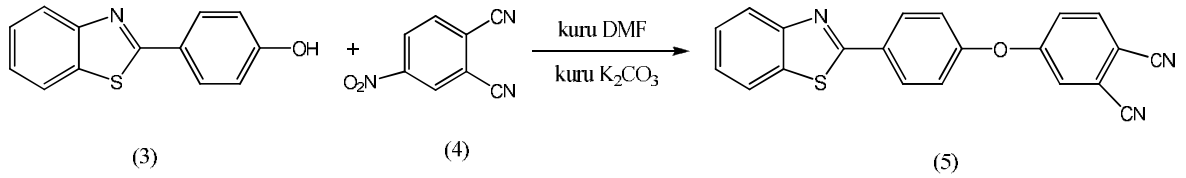
Şekil 45. 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol'ün sentez reaksiyonu

2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) Sentezi

Tek boyunlu 100 ml'lik bir balona (2.2 mmol, 0.5 gr) 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3), (2.2mmol, 0.381gr) 4-nitroftalonitril (4) ve 20 ml kuru DMF konuldu. Azot gazı atmosferinde oda sıcaklığında başlangıç maddeleri çözüldü. Karışımın sıcaklığı 55 °C'ye ayarlandı. Karışıma (3.3 mmol, 0.4559gr) kuru K₂CO₃ iki saatte eşit parçalar halinde ilave edildi. Reaksiyon 55 °C 'de 4 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Başlangıç maddeleri ve ürün TLC plağına tatbik edildi ve kloroform (1ml) çözücü sistemi kullanılarak kromatografik olarak kontrolü yapıldı ve tek leke olarak görüldü. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve DMF nin büyük bir kısmı düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Reaksiyon içeriği yaklaşık 100-150 g buza döküldü ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Buzda çöken ürün por:4 krozedden süzülerek petrol eteri ile yıkandı. Oluşan turuncumsu katı madde, vakum desikatöründe fosfor pentaoksit yanında kurutuldu. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi ve açık turuncu toz halinde katı olarak elde edildi. Verim: %86; 0.67gr e.n=90-92 °C

IR (KBr tablet) $\nu_{\max}$ / cm^{-1}	3044 (Ar-CH), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1594-1562 ($\text{C}=\text{C}/-\text{C}=\text{N}$), 1477-1434 ($=\text{C}-\text{S}$), 1287-1207, 1087-1013 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), : 728-690 (1,2 / 1,4-disubstitue benzen), 766 (1,2,4-trisubstitue benzen)
^1H -NMR (CDCl_3), (δ : ppm)	: 8.22-8.15 (m, 2H/Ar-H), 8.10-8.05 (dt, 1H/Ar-H), 7.95-7.91 (dt, 1H/Ar-H), 7.78-7.34 (d, 1H/Ar-H), 7.56-7.48 (dt, 1H/Ar-H), 7.46-7.41 (dd, 1H/Ar-H), 7.38-7.35 (d, 1H/Ar-H), 7.33-7.26 (m, 1H/Ar-H), 7.23-7.16 (m, 2H/Ar-H)
^{13}C -NMR (CDCl_3), (δ : ppm)	: 166.23, 160.92, 155.75, 154.02, 135.56, 135.06, 131.58, 129.89, 126.58, 125.53, 123.30, 122.09, 121.84, 121.72, 120.90, 117.81, 115.24 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 114.78 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 109.55
MS (ESI), (m/z): Hesaplanan	: 353.40
Bulunan	: 353.97 $[\text{M}]^+$.



Şekil 46. 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril sentez reaksiyonu

2.4.2. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (Pc-2H) (6) Sentezi

Standart bir Schlenk tüpüne (0.2123 g, 0.65 mmol) (5) nolu bileşik ve (0.23 ml, 1.51 mmol) 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), (3 ml) dimetilaminoatanol (DMAE) konarak parafin banyosunda 148°C 'de 1 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve metil alkol ilave ederek 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozedden süzüldü ve sırasıyla sıcak metanol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Elde edilen ham üründen yaklaşık olarak 25 mg tartılarak preparatif TLC plağına (silikajel) tatbik edildi ve THF çözücü sistemi yardımıyla yürütüldü. Ele geçen iki fraksiyon, bilinen klasik işlemler yardımıyla silikajelden kurtarıldı. 1. fraksiyon = 6.5 mg, 2. fraksiyon ise = 12 mg olarak elde edildi. Alınan ^1H / ^{13}C -NMR spektrumunda, önden gelen (1. fraksiyon) kısmın H_2Pc olduğuna karar verildi. Önce desikatörde, akabinde vakumlu etüvde P_2O_5

yanında 40-45 °C de kurutuldu. Verim: 0.085 gr, (37% - Ham verim), preparatif ayırmadan sonra verim (26%), e.n = 230-233°C (bozunarak erime)

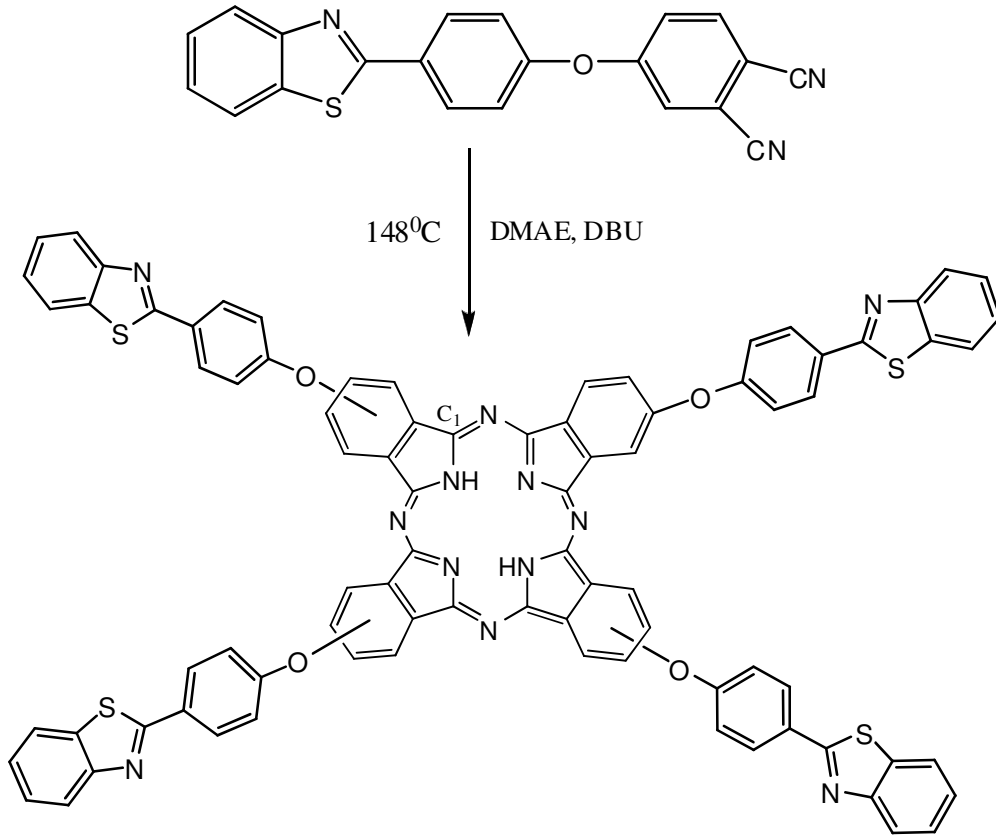
IR (KBr tablet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3286 (halka içi -NH), 3050 (Ar-CH), 1600-1517 (C=C/-C=N), 1474-1435 (=C-S), 1234-1165, 1092-1011 (=C-O-C), 755-726 (1,2; 1,4 disubstitue benzen ve 1,2,4-trisubstitue benzen)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm) : 8.04-7.27 (m, 28 H/Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm) : 199.45 (C_1), 173.99, 168.01, 161.51, 158.00, 156.01, 154.32, 146.12, 140.00, 138.55, 135.21, 131.11, 129.81, 126.60, 125.50, 123.44, 121.93, 107.89

MS (m/z): Hesaplanan (%) : 1414,26
Bulunan (%) : 1415,89 $[\text{M}+1]^+$.

UV-Vis(THF), $\lambda_{\max}(\log \epsilon)\text{nm}$: 246(5.03), 290(5.28), 305(5.03), 321(4.58), 609(3.85), 644(3.93), 670(4.24), 702(4.18)

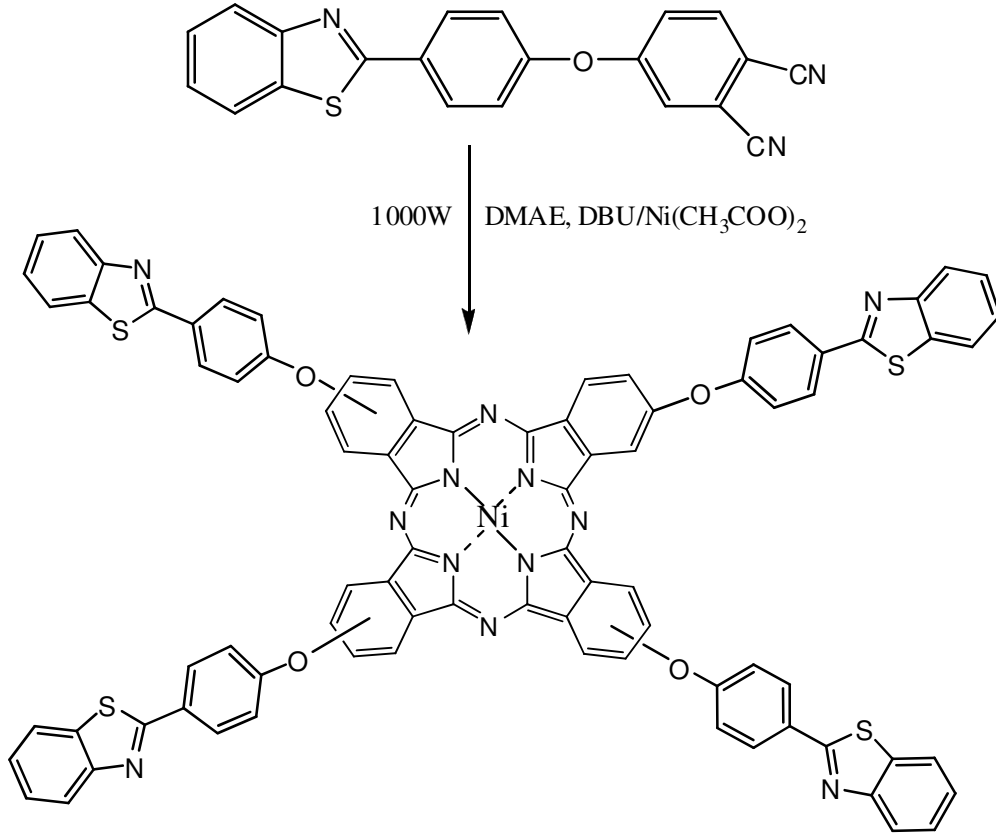


Şekil 47. Metalsiz ftalosiyenin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Ni (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.1 g, 0.283 mmol) (5) nolu bileşik, (0.0125 g, 0.071 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (3 ml) dimetilaminoatanol (DMAE) ve (0.067 ml, 0.44 mmol) 1,8-diazabisiklolo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 5 dk). Sonra balona bir geri soğutucu takılarak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozedden süzülerek sırasıyla sıcak metanol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Elde edilen ham üründen yaklaşık olarak 25 mg tartılarak preparatif TLC plağına (silikajel) tatbik edildi ve THF-kloroform (95:5) çözücü sistemi yardımıyla yürütüldü. Ele geçen iki fraksiyon, bilinen klasik işlemler yardımıyla silikajelden kurtarıldı. 1. fraksiyon = 7.5 mg, 2. fraksiyon ise = 14 mg olarak elde edildi. Alınan ^1H / ^{13}C -NMR spektrumunda, önden gelen (1. fraksiyon) kısmın NiPc olduğuna karar verildi. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında $40-45^\circ\text{C}$ de kurutuldu. Verim: 0.040 gr, (38,46% - Ham ürün), preparatif ayırmadan sonra verim (30%), $e.n = 210-213^\circ\text{C}$ (bozunarak erime)

IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3060 (Ar-CH), 1599-1514 ($\text{C}=\text{C}/\text{-C}=\text{N}$), 1472-1432 ($=\text{C}-\text{S}$), 1234-1164, 1093-1053 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 756-727 (1,2; 1,4 disubstitue benzen ve 1,2,4-trisubstitue benzen)
^1H -NMR ($\text{Py}-d_5$), (δ :ppm)	: 9.02 (s, 3H/Ar-H), 8.74-8.51 (m, 10H/Ar-H), 8.24-8.18 (m, 4H/Ar-H), 7.88-7.84 (m, 3H/Ar-H), 7.51-7.46 (m, 8H/Ar-H)
MS (m/z): Hesaplanan (%)	: 1470,18
Bulunan (%)	: 1506,54 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$.
UV-Vis(THF), $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)\text{nm}$	: 254(5.13), 292(5.45), 314(5.34), 642(4.29), 674(4.57), 859(3.41)

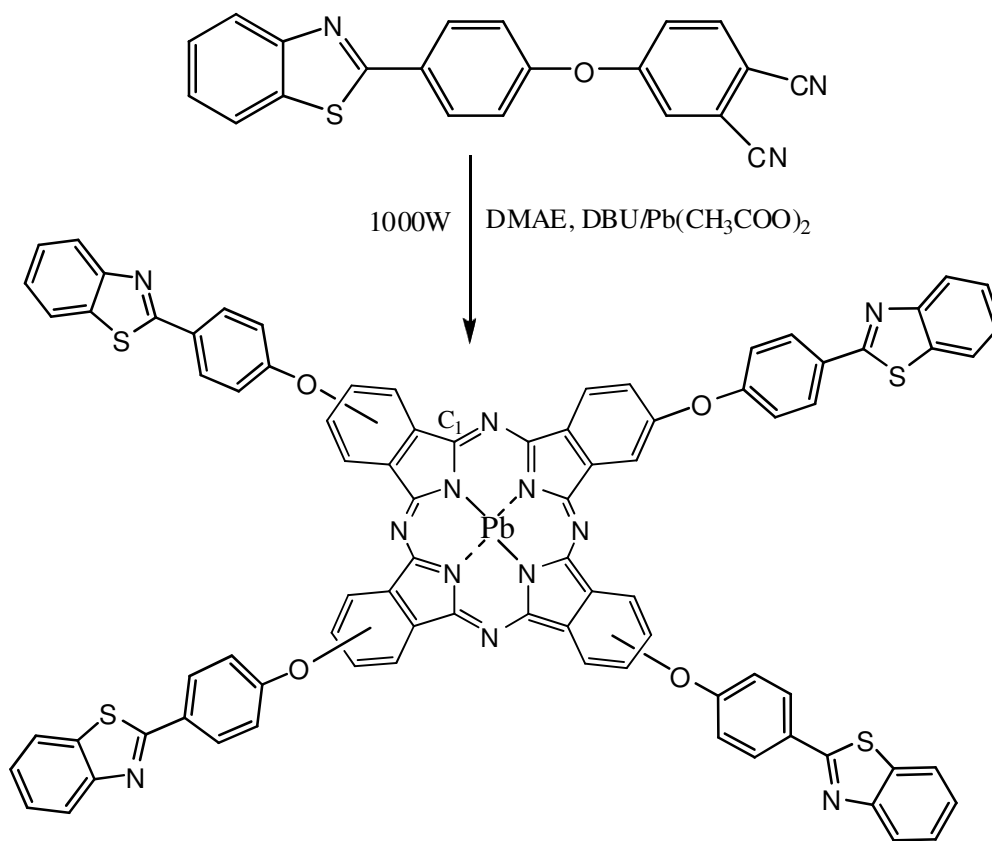


Şekil 48. Ni (II) ftalosiyaninin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Pb (II) Ftalosiyanin (8) Sentezi

50 ml şifli tek boyunlu bir balona (0.1 g, 0.283 mmol) (5) nolu bileşik, (0.027 g, 0.071 mmol) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 3 ml dimetilaminoatanol (DMAE) ve (0.166 ml, 1.09 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 5 dk). Sonra balona bir geri soğutucu takılarak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozedden süzülerek sırasıyla sıcak metanol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında 40-45⁰ C de kurutuldu. Verim: 0.037gr, (32%) e.n = 244-248⁰C (bozunarak erime)

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3033 (Ar-CH), 1600-1500 (C=C/-C=N), 1480-1435 (=C-S), 1233-1165, 1079-1043 (=C-O-C), 757-728 (1,2; 1,4 disubstitue benzen ve 1,2,4-trisubstitue benzen)
¹ H-NMR(CDCl ₃), (δ:ppm)	8.68-7.19 (m, 28H/Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃),	: 198.07 (C ₁), 175.46, 173.25, 169.22, 166.28, 153.86, 149.73, 147.03, 135.52, 128.89, 125.21, 122.25, 122.00, 120.84, 118.74, 117.18, 116.03, 108.08
MS (m/z): Hesalanan (%)	: 1620,23
Bulunan (%)	: 1667,43 [M+2Na+1] ⁺ .
UV-Vis(THF), λ _{max} (logε)nm	: 250(5.02), 276(5.04), 295(4.99), 307(3.18), 320(5.07), 643(4.11), 714(4.85)

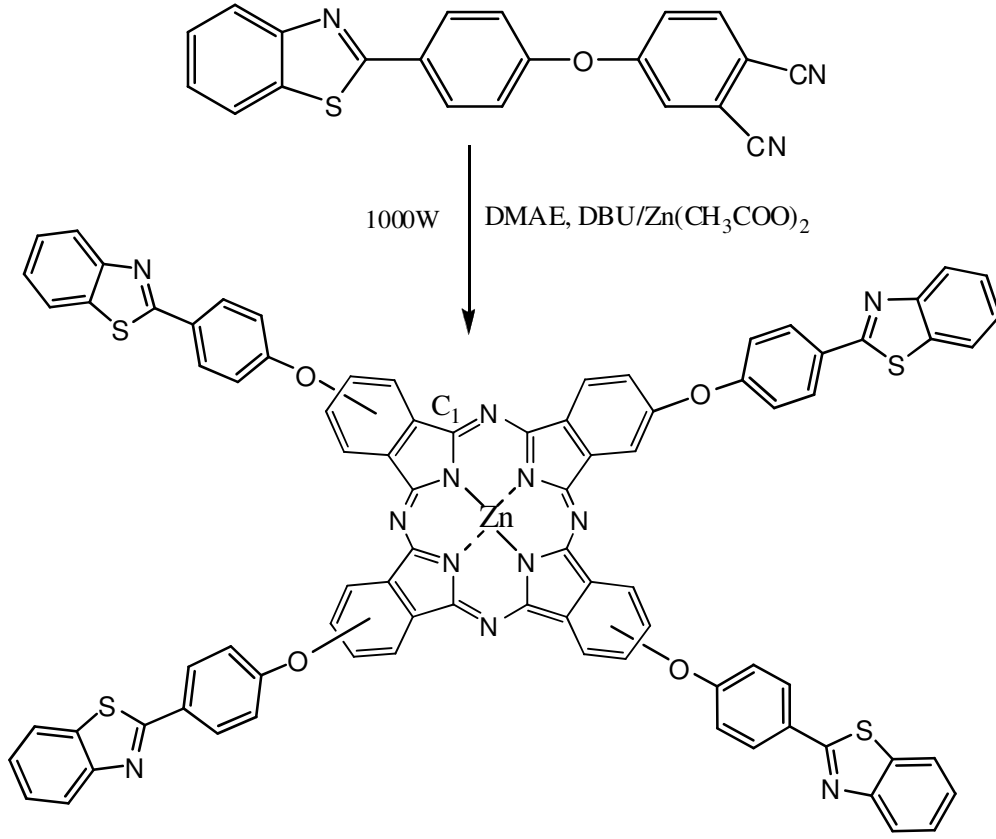


Şekil 49. Pb (II) ftalosiyenin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Zn (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.1 g, 0.283 mmol) (5) nolu bileşik, (0.0129g, 0.071 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 3 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve (0.166 ml, 1.09 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partüküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 5 dk). Sonra balona bir geri soğutucu takılarak 1000 Watt da 10 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla sıcak metanol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P_2O_5 yanında 40-45 °C de kurutuldu. Verim: 0.071 g, (67.98%), e.n. = 270-274 °C (bozularak erime)

IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3058 (Ar-CH), 1600 (C=C/-C=N), 1480-1435 (=C-S), 1232-1165, 1088-1045 (=C-O-C), 757-727 (1,2; 1,4 disubstitue benzen ve 1,2,4-trisubstitue benzen)
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3), (\delta:\text{ppm})$	: 8.03-7.26 (m, 28H/Ar-H)
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3), (\delta:\text{ppm})$	: 199.46 (C_1), 177.12, 167.88, 161.32, 161.19, 158.17, 154.45, 147.61, 143.98, 142.17, 135.31, 129.79, 126.64, 123.33, 121.91, 120.79, 113.00, 105.00
MS (m/z): Hesaplanan (%)	: 1479,00
Bulunan (%)	: 1479,13 $[\text{M}]^+$.
UV-Vis(THF), $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)\text{nm}$	: 257(5.21), 291(5.51), 322(5.46), 613(4.66), 679(5.39)

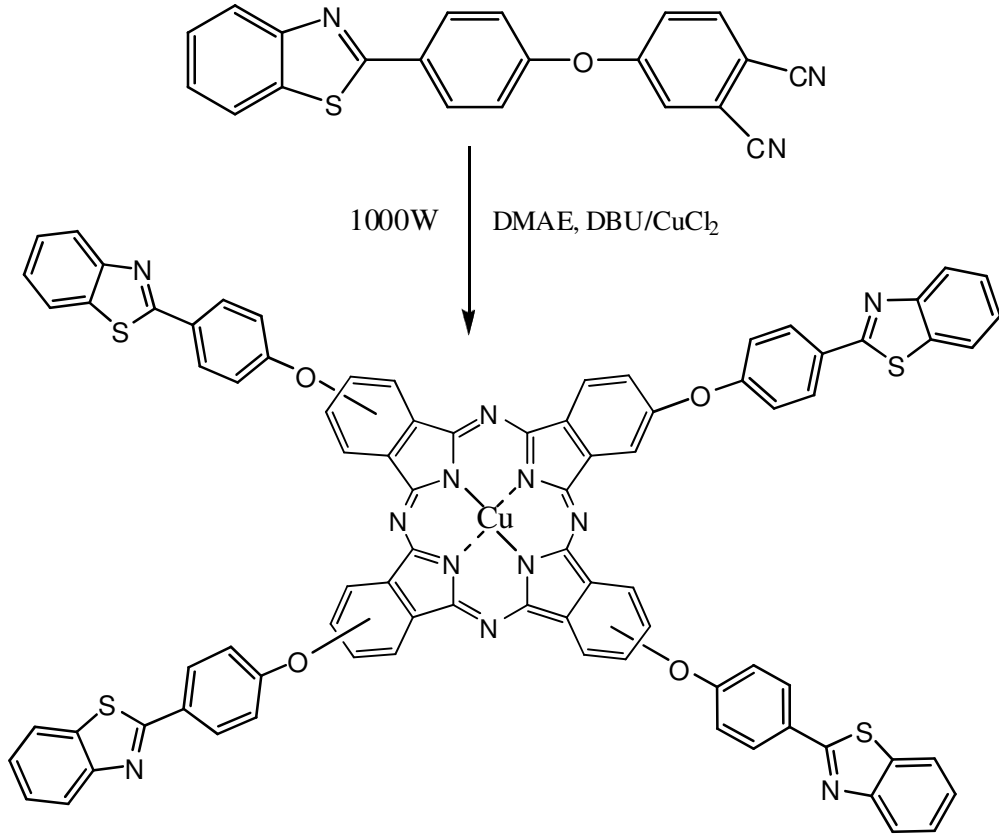


Şekil 50. Zn (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Cu (II) Ftalosiyanın (10) Sentezi

50 ml şilifli tek boyunlu bir balona (0.1 g, 0.283 mmol) (5) nolu bileşik, (0.0095g, 0.071 mmol) CuCl₂, 3 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve (0.166 ml, 1.09 mmol) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konarak ilk önce oda sıcaklığında bir karıştırıcı üzerinde katı partiküllerin tamamen çözülmesi sağlandı (yaklaşık 5 dk). Sonra balona bir geri soğutucu takılarak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı, bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzülerek sırasıyla sıcak metilalkol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Önce desikatörde akabinde vakumlu etüvde P₂O₅ yanında 40-45 °C de kurutuldu. Verim: 0.091 g, (87%), en = 240-245 °C (bozunarak erime)

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	:	3044 (Ar-CH), 1601 (C=C/-C=N), 1479-1429 (=C-S), 1234-1164, 1093-1043 (=C-O-C), 756-727 (1,2; 1,4 disubstitue benzen ve 1,2,4-trisubstitue benzen)
MS (m/z): Hesaplanan (%)	:	1475,18
Bulunan (%)	:	1575.51 [M+2Na+3H ₂ O] ⁺ .
UV-Vis(CHCl ₃), λ _{max} (logε)nm	:	252(4.94), 279(5.10), 307(5.18), 319(5.02), 612(4.27), 679(4.87)



Şekil 51. Cu (II) ftalosiyanınin elde ediliş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak THF kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{maks} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen $\log \epsilon$ değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları değerlendirilmiştir..

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

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$
(6)	246(5.03), 290(5.28), 305(5.03), 321(4.58), 609(3.85), 644(3.93), 670(4.24), 702(4.18).
(7)	254(5.13), 292(5.45), 314(5.34), 642(4.29), 674(4.57), 859(3.41).
(8)	250(5.02), 276(5.04), 295(4.99), 307(3.18), 320(5.07), 643(4.11), 714(4.85).
(9)	257(5.21), 291(5.51), 322(5.46), 613(4.66), 679(5.39).
(10)	252(4.94), 279(5.10), 307(5.18), 319(5.02), 612(4.27), 679(4.87).

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^1H -NMR spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik
(5)	8.22-8.15 (2H), 8.10-8.05 (1H), 7.95-7.91 (1H), 7.78-7.34 (1H), 7.56-7.48 (1H), 7.46-7.41 (1H), 7.38-7.35 (1H), 7.33-7.26 (1H), 7.23-7.16 (2H)
(6)	8.04-7.27 (28H)
(7)	9.02 (3H), 8.74-8.51 (10H), 8.24-8.18 (4H), 7.88-7.84 (3H), 7.51-7.46 (8H)
(8)	8.68-7.19 (28H)
(9)	8.03-7.26 (28 H)

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{Py-d}_5$) spektral değerleri

Bileşik	C_1	Ar-C	$\text{C}\equiv\text{N}$
(5)	-	166.23, 160.92, 155.75, 154.02, 135.56, 135.06, 131.58, 129.89, 126.58, 125.53, 123.30, 122.09, 121.84, 121.72, 120.90, 117.81, 109.55	115.24-114.78
(6)	199.45	173.99, 168.01, 161.51, 158.00, 156.01, 154.32, 146.12, 140.00, 138.55, 135.21, 131.11, 129.81, 126.60, 125.50, 123.44, 121.93, 107.89	-
(8)	198.07	175.46, 173.25, 169.22, 166.28, 153.86, 149.73, 147.03, 135.52, 128.89, 125.21, 122.25, 122.00, 120.84, 118.74, 117.18, 116.03, 108.08	-
(9)	199.46	177.12, 167.88, 161.32, 161.19, 158.17, 154.45, 147.61, 143.98, 142.17, 135.31, 129.79, 126.64, 123.33, 121.91, 120.79, 113.00, 105.00	-

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.n ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)	M^+
(5)	Açık turuncu katı	90-92 $^{\circ}\text{C}$	86	353,97 ^a
(6)	Koyu yeşil	230-233 $^{\circ}\text{C}$	26	1415,89 ^b
(7)	Koyu yeşil	210-213 $^{\circ}\text{C}$	30	1506,54 ^c
(8)	Koyu yeşil	244-248 $^{\circ}\text{C}$	32	1667,43 ^d
(9)	Koyu yeşil	270-274 $^{\circ}\text{C}$	68	1479,13 ^a
(10)	Koyu yeşil	240-245 $^{\circ}\text{C}$	87	1575,51 ^e

^a[M]⁺; ^b[M+1]⁺; ^c[M+2H₂O]⁺; ^d[M+2Na+1]⁺; ^e[M+2Na+3H₂O]⁺

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm^{-1})

Bileşik	(N-H)	(Ar-CH)	($\text{C}\equiv\text{N}$)	($\text{C}=\text{N}$)/($\text{C}=\text{C}$)	($\text{C}=\text{S}$)	($\text{C}=\text{O}-\text{C}$)
(5)	-	3044	2232	1594-1562	1477-1434	1278-1207, 1087-1013
(6)	3286	3050	-	1602-1517	1474-1435	1234-1165, 1092-1011
(7)	-	3060	-	1599-1514	1472-1432	1234-1164, 1093-1053
(8)	-	3033	-	1600-1520	1480-1435	1233-1135, 1079-1043
(9)	-	3058	-	1600	1480-1435	1232-1165, 1088-1045
(10)	-	3044	-	1601	1479-1429	1234-1164, 1093-1043

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4-hidroksibenzaldehit (1) ve metanol oda sıcaklığında karıştırıldı. 2-aminobenzentiol (2) bir miktar metanol ile karıştırılarak damlatma hunisi yardımıyla oda sıcaklığında 25 dk da olacak şekilde içeriğe damla damla ilave edildi. Damlatmadan sonra parafin banyosunda 90-100 °C de 20 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda içerik yarıya kadar buharlaştırıldı ve çökmesi için buzdolabına koyuldu. Çöken katı krozeden süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. %54.76 verimle (3) nolu madde elde edildi. 4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenol (3) ve 4-nitroftalonitril (4) oda sıcaklığında kuru DMF içerisinde çözününceye kadar karıştırıldı. Sıcaklık 55 °C ye ayarlanarak kuru K₂CO₃ iki saatte eşit parçalar halinde ilave edildi. Reaksiyon 55 °C de 4 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda DMF nin büyük bir kısmı düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve içerik su-buz karışımına dökülerek 1 gün karıştırıldı. Elde edilen çözelti karışımı süzüldü ve oluşan katı petrol eteri ile yıkandı. Ham ürün etanol ile kristallendirildi. Oluşan 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) %86 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda fenolik –OH’a ait olan 3401 cm⁻¹ deki gerilme titreşiminin kaybolması, kaybolan grup yerine yapıdaki =C-O-C ve C≡N gruplarına ait gerilim titreşimlerinin, 1287-1207 // 1087-1013 ve 2232 cm⁻¹, de ortaya çıkması sentezi düşünülen (5) bileşiğini IR yönünde destekledi (Ek Şekil-1). (5) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), (3) nolu bileşikte δ= 10.25 ppm’deki –OH’ ait pikin kaybolması [173], buna karşın 4-nitroftalonitrilden gelen 3 aromatik protonun (δ = 7.78-7.74, 7.38-7.37 ve 7.34-7.26 ppm) ortaya çıkması, nitril grubu içeren (5) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Ayrıca ¹³C-NMR spektrumunda da (Ek Şekil 3) 115.24 ve 114.78 ppm’de iki C≡N grubuna ait karbon rezonansı da yapıyı desteklemektedir. Tüm bunlara ilaveten, 353.97 [M]⁺’da moleküler iyon pikinin görülmesi (5) nolu bileşiğin oluşumunu doğruladı (Ek Şekil 4).

Metalsiz ftalosyanin (6), bilinen klasik ısıtma yöntemi kullanılarak, 148 °C de DMAE / DBU karışımından elde edildi. Bir Schlenk tüpü içerisinde, dinitril türevi (5), kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile birlikte azot atmosferi altında 24 saat 148 °C’ de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosyanin (6) bileşiği elde edildi. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozeden süzüldü ve sırasıyla sıcak metanol ve dietileterle yıkandı. Elde edilen ham üründen bir miktar alınarak preparatif TLC plağına (silikajel) tatbik edildi ve THF çözücü sistemi yardımıyla yürütüldü. Ele geçen

1.fraksiyon, bilinen klasik işlemler yardımıyla silikajelden kurtarıldı. İşlem sonunda %26 verim elde edildi. IR spektrumunda, 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim titreşiminin metalsiz ftalosiyanın (6) bileşiğinde (Ek Şekil 5) görülmemesi, buna karşın ftalosiyanın çekirdeğinde 3286 cm^{-1} 'de -NH gerilme titreşiminin görülmesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu, ilgili bileşiğin oluştuğunu gösterdi [174]. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Ek Şekil 6) ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu arasındaki fark çok fazla olmamakla birlikte; 8.04- 7.27 ppm aralığında 28 aromatik protona karşın gelen pik yoğunluğu görüldü. Halka içindeki -NH protonlarına ait singlet şeklindeki pikin gözlenmemesi, büyük moleküllerin yaptığı aggregasyona bağlanabilir [175]. Bu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda aşağı alanda görülen ve diagnostik alan C_1 karbonundan başka ($\delta=199.45\text{ ppm}$) sırasıyla $=\text{C-O}$, C=N , $=\text{C-S}$ ve C=C grubuna ait pikler beklenen bölgelerde görüldü (Ek Şekil 7).

Metalsiz ftalosiyanın (6) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 8-a, 8-b) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri ; $246(5.03)$, $290(5.28)$, $305(5.03)$, $321(4.58)$, $609(3.85)$, $644(3.93)$, $670(4.24)$, $702(4.18)\text{ nm}$ ' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. D_{2h} simetrisine bağlı olan monomerik metalsiz ftalosiyanınler yaklaşık 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesiyle karakterize edilirler [176]. (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda $670(4.24)\text{ nm}$ ve $702(4.18)\text{ nm}$ olmak üzere iki adet şiddetli absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Bu bileşiğin, kütle spektrumunda, $1415,89\text{ [M+1]}^+$ da moleküler iyon piki gözlenmiştir (Ek Şekil 9).

Ni(II) ftalosiyanın bileşiği (7), 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5), susuz $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) şilifli 50 ml'lik bir balona konularak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil renkli karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken koyu yeşil renkli ham ürün krozedden süzülerek sırasıyla sıcak metil alkol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. Elde edilen ham üründen bir miktar tartılarak (yaklaşık 25 mg) preparatif TLC plağına (silikajel) tatbik edildi ve THF-kloroform (95:5) çözücü sistemi yardımıyla yürütüldü. Ele geçen 1.fraksiyon, bilinen klasik işlemler yardımıyla silikajelden kurtarıldı. İşlem sonunda %30 verim elde edildi. Metalsiz ftalosyanin örneğinde olduğu gibi, başlangıç bileşiğinin (5), IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Nikel(II) ftalosyanin bileşiğinin (7) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 10) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu

beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Ni(II) ftalosyanin bileşiğinin (7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Ek Şekil 11) 9.02- 7.46 ppm aralığında 28 aromatik protona karşın gelen pik yoğunluğu görüldü.

Ni(II) (7) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 12-a, 12-b) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri; 254(5.13), 292(5.45), 314(5.34), 642(4.29), 674(4.57), 859(3.41) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Metalli ftalosyaninlerde UV-Vis spektrumunda gözlenen singlet şeklindeki birinci Q bandının şiddetini koruması ve ikinci Q bandının şiddetini kaybederek mavi bölgeye kayması, bu bileşikler için beklenen ve bilinen bir karakteristik özelliktir [176]. Ni(II) ftalosyanin bileşiğinin (7) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 13) moleküler iyon piki 1506,54 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$ da gözlenmiştir.

Pb(II) ftalosyanin bileşiği (8), 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5), susuz $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) şilifli 50 ml'lik bir balona konularak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil renkli karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün sırasıyla sıcak metil alkol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. İşlem sonunda %32 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5), IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Pb(II) ftalosyanin bileşiğinin (8) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 14) gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Pb(II) ftalosyanin bileşiğinin (8) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Ek Şekil 15) $\delta=8.68\text{-}7.19$ ppm aralığında 28 aromatik protona karşın gelen pik yoğunluğu görüldü. Bu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda da halka içi C_1 , =C-O , C=N , =C-S ve C=C gruplarına karşın gelen 18 tane ^{13}C rezonansı sırasıyla, 198.07 (C_1), 175.46, 173.25, 169.22, 166.28, 153.86, 149.73, 147.03, 135.52, 128.89, 125.21, 122.25, 122.00, 120.84, 118.74, 117.18, 116.03, 108.08 ppm değerlerinde görülmüştür (Ek Şekil 16).

Pb(II) (8) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 17) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ değerleri; 250(5.02), 276(5.04), 295(4.99), 307(3.18), 320(5.07), 643(4.11), 714(4.85) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Metalli ftalosyaninlerin UV-Vis spektrumunda, D_{4h} simetrisine uygun bir Q bandının görülmesi, bu bileşikler için beklenen ve bilinen bir karakteristik özelliktir [176]. Pb(II) ftalosyanin

bileşiğinin (8) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 18) moleküler iyon piki 1667,43 $[M+2Na+1]^+$ da gözlenmiştir.

Zn(II) ftalosiyenin bileşiği (9), 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) bileşiği susuz $Zn(CH_3COO)_2$, kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) şilifli bir balona konularak 1000 Watt da 10 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün sırasıyla sıcak metil alkol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. İşlem sonunda %67.98 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5), IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $-C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 19) gözlenmemesi, konjugasyon sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Molekülün geri kalan kısmı, herhangi bir değişime uğramadığı için burada belirtilmemiştir. Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) 1H -NMR spektrumunda, (Ek Şekil 20) 8.03- 7.26 ppm aralığında 28 aromatik proton yoğunluğu gözlenmiştir. İlgili bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu, diğer metalli ftalosyaninler ile benzer sonuçlar gösterdi (Ek Şekil 21).

Zn(II) (9) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 22) $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ değerleri; 257(5.21), 291(5.51), 322(5.46), 613(4.66), 679(5.39) nm' de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Zn(II) ftalosyanin bileşiğinin (9) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 23) moleküler iyon piki 1479,13 $[M]^+$ da gözlenmiştir.

Cu(II) ftalosiyenin bileşiği (10), 4-[4-(1,3-benzotiazol-2-il)fenoksi]ftalonitril (5) bileşiği susuz $CuCl_2$, kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) şilifli bir balona konularak 1000 Watt da 15 dk mikrodalga ışığa maruz bırakıldı. Koyu yeşil karışım üzerine metil alkol-su (1:1) karışımı ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzülen ürün sırasıyla sıcak metil alkol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı. İşlem sonunda %87 verim elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5), IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $-C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin Cu(II) ftalosyanin bileşiğinin (10) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 24) gözlenmemesi, diğer tüm metalli ftalosyaninlerde olduğu gibi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi. Cu(II) iyonu paramanyetik doğası gereği, NMR'a inaktif olduğu için $^1H/^{13}C$ -NMR spektrumu alınamadı.

Cu(II) (10) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 25) $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$ değerleri; 252(4.94), 279(5.10), 307(5.18), 319(5.02), 612(4.27), 679(4.87) nm’ de gözlenen absorpsiyon pikleridir. Diğer metalli ftalosyaninlerde olduğu gibi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, 679(4.87) nm’de şiddetli bir absorpsiyon ve 612(4.27) nm’de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlemlendi. Soret bandına (B) ait pikler ve MLCT yük transfer geçişleri de beklenildiği gibi, 252(4.94), 279(5.10), 307(5.18), 319(5.02) nm aralığında görüldü. Cu(II) ftalosyanin bileşiğinin (10) LC-MS/MS tekniğiyle alınan kütle spektrumunda, (Ek Şekil 26) moleküler iyon piki 1575.51 $[M+2Na+3H_2O]^+$ da gözlenmiştir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezlendi. (5) nolu bileşik, (3) nolu bileşiğin 4-nitroftalonitril ile kuru DMF li ortamda azot atmosferinde gerçekleştirildi. (6) nolu metalsiz ftalosiyenin, bir Schlenk tüpü içerisinde (5) nolu bileşiğin DMAE ve 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile birlikte azot atmosferi altında 24 saat 148 °C de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edildi. Ni(II) ftalosiyenin (7), Pb(II) ftalosiyenin (8), Zn(II) ftalosiyenin (9), Cu(II) ftalosiyenin (10) bileşikler 50 ml'lik bir balon içerisinde (5) bileşiğinin sırasıyla susuz Ni(CH₃COO)₂, Pb(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂, CuCl₂ tuzları ve kuru 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) ve 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ile 1000 Watt da 10 ila 15 dakika aralığında mikrodalga ışığa maruz bırakıldı.

Ftalosiyeninler endüstrinin birçok dalında ve özellikle tıbbi alanda oldukça geniş kullanım alanları oluşturdıkları için son derece önemlidirler. Özellikle fotodinamik terapideki (PDT) uygulamaları insan sağlığını da çok yakından ilgilendirmesinden dolayı çok önemlidir. Bu yöntemde kullanılan ışığın dalga boyunun kırmızı bölgede olması uygulandığı hastalıklı bölgedeki sağlıklı hücrelere, radyoterapi ve kemoterapiye nazaran minimum oranda zarar vermesine neden olmaktadır. Ayrıca ftalosiyeninlerin tamamen sentetik ürünler olmalarından dolayı boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, fuel-oil uygulamalarında elektro katalizör olarak, gaz sensör, sıvı kristal lazer teknolojisi için kızılötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. 600-800 nm civarında maksimum absorbands veren ftalosiyeninler havadaki bakteri, virüs gibi kirleticilerin temizlenmesi işlemlerinde katalizör olarak kullanılırlar. Sentezlenen ftalosiyeninler aynı bölgede benzer absorbandsları verdiklerinden bu alanda kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

Günümüzde bakır ftalosiyeninlerden renklendirici olarak yararlanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyenin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Sentezlenen Cu (II) ftalosiyenin bu amaçla kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
4. Kettle, S. F. A., Physicial Inorganik Chemistry, Oxford University Pres, New York, 1998.
5. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
6. Smith, P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organik Nitrogen Compounds, W. A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
7. Schauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056–3064.
8. Toupance, T., Ahsen, V. ve Simon, J., Ionolectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
9. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc.
10. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Pres, New York, 1987.
11. Gokel, G. W. ve Korzeniowski, S. H., Macrocylic Polyether Sytheses, Springer, Berlin, 1982.
12. Kyba, E. P., Hegelson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T. L., Moore, S. S. ve Cram., D. J., Host-Guest Complexation. 1.Concept And İllustration, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2564-2571.
13. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
14. Blinn, E. ve Busch, D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
15. Reinhoudt, D. N., Gray, R.T, Smith, C. J. ve Enstra, M. I., Chemistry of crown ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.

16. Horton, D. A., Bourne, G. T. ve Smythe, M. L., The combinatorial synthesis of bicyclic privileged structures or privileged substructures, Chem. Rev., 103 (2003) 893-930.
17. Beneteau, V., Besson, T., Guillard, J., Leonce, S. ve Pfeiffer, B., Synthesis and aldose reductase inhibitory activity of a new series of 5-[[2-(ω -carboxyalkoxy)aryl]methylene]-4-oxo-2-thioxothiazolidine derivatives, European Journal Of Medicinal Chemistry, 34 (1999) 1053-1060.
18. Palmer, P. J., Trigg, R. B. ve Warrington, J. V., Benzothiazolines as antituberculous agents, J. Med. Chem., 14 (1971) 248-251.
19. Benazzouz, A., Boraud, T., Dubedat, P., Boireau, A., Stutzmann, J. M ve Gross, C., Riluzole prevents MPTP-induced parkinsonism in the rhesus monkey, Eur. J. Pharmacol., 284 (1995) 299-307.
20. Sato, G., Chimoto, T., Aoki, T., Hosokawa, S., Sumigama, S., Tsukidate, K. ve Sagami, F., Toxicological response of rats to a novel monoamine oxidase type-A inhibitor, (5R)-3-[2-((1S)-3-cyano-1-hydroxypropyl)benzothiazol-6-yl]-5-methoxy methyl-2-oxazolidinone (E2011), orally administered for 13 weeks, J. Toxicol. Sci., 24 (1999) 165-175.
21. Naitoh, T., Kawaguchi, S., Kakiki, M., Ohe, H., Kajiwar, A. ve Horie, T., Species differences and mechanism of the epimerization of a new MAO-A inhibitor, Xenobiotica, 28 (1998) 269-280.
22. Naitoh, T., Mishima, M., Kawaguchi, S., Matsui, K., Andoh, T., Kagei, K., Kakiki, M., Yuzuriha, T. ve Horie, T., Absorption, distribution, metabolism and excretion of a new, ¹⁴C-labelled oxazolidinone MAO-A inhibitor in rat and dog, Xenobiotica, 27 (1997) 1053-1070.
23. Kagaya, T., Kajiwar, A., Nagato, S., Akasaka, K. ve Kubota, A., a novel, selective and reversible inhibitor of monoamine oxidase type A., J. Pharmacol Exp. Ther., 278 (1996) 243-251.
24. Hadjipavlou-Litina, D. J. ve Geronikaki, A., Thiazolyl and benzothiazolyl Schiff bases as novel possible lipoxygenase inhibitors and anti inflammatory agents. Synthesis and biological evaluation, Drug Des. Discov., 15 (1997) 199-206.
25. Nagel, A. A., Liston, D. R., Jung, S., Mahar, M., Vincent, L. A., Chapin, D., Chen, Y. L., Hubbard, S., Ives, J. L. ve Jones, S. B., Design and synthesis of 1-heteroaryl-3-(1-benzyl-4-piperidinyl)propan-1-one derivatives as potent, selective acetylcholinesterase inhibitors, J. Med. Chem., 38 (1995) 1084-1089.
26. Black, C., Deschenes, D., Gagnon, M., Lachance, N., Leblanc, Y., Leger, S., Li, C. S. ve Oballa, R. M., PCT Int. Appl. 2006, WO 2006122200A1 20061116.

27. Matthews, J. H., Krishnan, R., Costanzo, M. J., Maryanoff, B. E. ve Tulinsky, A., Crystal structures of thrombin with thiazole-containing inhibitors: probes of the S1' binding site, Biophys. J., (1996) 2830–2839.
28. Caccese, R. G., DiJoseph, J. F., Scotnicki, J. S., Borella, L. E. ve Adams, L. M., Inhibition of interleukin-1 (IL-1) induced neutral proteases from rabbit articular chondrocytes by WY-46, 135 and WY-48; 989, Agents Actions, 34 (1991) 223–225.
29. Mylari, B. L., Larson, E. R., Beyer, T. A., Zembrowski, W. J., Aldinger, C. E., Dee, M. F., Siegel, T. W. ve Singleton, D. H., Novel, potent aldose reductase inhibitors: 3,4-dihydro-4-oxo-3-[[5-(trifluoromethyl)-2-benzothiazolyl]methyl]-1-phthalazineacetic acid (zopolrestat) and congeners, J. Med. Chem., 34 (1991) 108–122.
30. Kotani, T., Nagaki, Y., Ishi, A., Konishi, Y., Yago, H., Suehiro, S., Okukado, N. ve Okamoto, K., Highly selective aldose reductase inhibitors. 3. Structural diversity of 3(arylmethyl)-2,4,5-trioxoimidazolidine-1-acetic acids, J. Med. Chem., 40 (1997) 684–694.
31. Sohn, S. K., Chang, M. S., Choi, W. S., Kim, K. B., Woo, T. W., Lee, S. B. ve Chung, Y. K., Biochemical and pharmacological characteristics of a newly synthesized H^+K^+ ATPase inhibitor, YJA20379-1, 2-amino-4,5-dihydro-8-phenylimidazole [2,1-b]thiazolo[5,4-g]benzothiazole, Can. J. Physiol. Pharmacol., 77 (1999) 330–338.
32. Hadjipaulou, L. D., Geronikaki, A. ve Satiropoulou, E., Antiinflammatory activity of aminoketone derivatives of 2,4-disubstituted thiazoles, Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 79 (1993) 355–362.
33. Maurya, R. C. ve Mishra, D. D., Synthesis and characterization of some novel mixed-ligand cyanonitrosyl $\{CrNO\}_5$ heterocomplexes of chromium(I) with potentially tridentate benzothiazole derivatives, Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem., 22 (1992) 1227–1237.
34. Todar, G. ve Deligeorgiev, D. S., Preparation of cationic azo dyes derived from 2-amino-6(2-chloroethoxy)benzothiazole and 2-amino-4-(2-hydroxyethoxy)benzothiazole, Dyes Pigments, 38 (1998) 115–125.
35. Penchev, A., Simov, D. ve Gadjev, N., Diazotization of 2-amino-6-methoxybenzothiazole at elevated temperature, Dyes Pigments, 16 (1991) 77.
36. Dos, J. B., Moquin, R. V., Lin, J., Chunjian, L., Doweiko, M., Defex, H. F., Fang, Q., Pang, S., Pitt, S., Shen, D. R., Schieven, G. L., Barrish, J. C. ve Wityak, J., Discovery of 2-amino heteroaryl-benzothiazole-6-anilides as potent p56lek Inhibitors, Bioinorg. Med. Chem. Lett., 13 (2003) 2587–2590.
37. Abd El-Rehim, S. S., Refaey, S. A. M., Taha, F., Saleh, M. B. ve Ahmed, R. A., Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using 2-aminothiophenol and 2-cyanomethyl benzothiazole, J. Appl. Electrochem., 31(2001) 429–435.

38. Quraishi, M. A., Wajid Khan, M. A., Ajmal, M., Muralidharan, S. ve Venkatakrisha Iyer, S., Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution, J. Appl. Electrochem., 26 (1996) 1253–1258.
39. Mori, A., Sekiguchi, A., Masui, K., Shimada, T., Horie, M., Osakada, K., Kawamoto, M. ve Ikeda, T., Facile synthesis of 2,5-diarythiazoles via palladium-catalyzed tandem C-H substitutions. Design of tunable light emission and liquid crystalline characteristics, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 1700-1701.
40. Barbara, P. F., Brus, L. E. ve Rentzepis, P. M., Intramolecular Proton Transfer and Excited-State Relaxation in 2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazole, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5631.
41. Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Kwong, R., Tsyba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R. ve Thompson, Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes, Inorg. Chem., 40 (2001) 1704.
42. Brooks, J., Babayan, Y., Lamansky, S., Djurovich, P., Tsyba, I., Bau, R. ve Thompson, M.E., Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes, Inorg. Chem., 41 (2002) 3055.
43. Krasovitski, B. M. ve Bolotin, B. M., Organic Luminescent Materials, VCH: Weinheim, 1988.
44. Shi, D. F., Bradshaw, T. D., Wrigley, S., Mc Call, C. J., Lelieveld, P., Fichtner, I. ve Stevens, M.F., Antitumor benzothiazoles. 3. Synthesis of 2-(4-aminophenyl)benzothiazoles and evaluation of their activities against breast cancer cell lines in vitro and in vivo, J Med. Chem., 39 (1996) 3375–3384.
45. Lezcano, M., Al-Soufi, W., Novo, M., Rodriguez-Nunez, E. ve Vazquez Tato, J., Complexation of Several Benzimidazole-Type Fungicides with α - and β -Cyclodextrins, J. Agric. Food Chem., 50 (2002) 108–112.
46. Zhuang, Z. P., Kung, M. P., Wilson, A., Lee, C. W., Plossl, K., Hou, C., Holtzman, D. M. ve Kung, H. F., Structure-activity relationship of imidazo[1,2-a] pyridines as ligands for detecting beta-amyloid plaques in the brain, J. Med. Chem., 46 (2003) 237–243.
47. Wells, G., Berry, J. M., Bradshaw, T. D., Burger, A. M., Seaton, A., Wang, B., Westwell, A. D. ve Stevens, M. F., 4-Substitued 4-hydroxycyclohexa-2,5-dien-1-ones with selective activities against colon and renal cancer cell lines, J. Med. Chem., 46 (2003) 532–541.
48. Skalitzky, D. J., Marakovits, J. T., Maegley, K. A., Ekker, A., Yu, X. H., Hostomsky, Z., Webber, S. E., Eastman, B.W., Almassy, R., Li, J., Curtin, N. J., Newell, D. R., Calvert, A. H., Griffin, R. J. ve Golding, B. T., Tricyclic benzimidazoles as potent poly(ADP-ribose) polymerase-1 inhibitors, J. Med. Chem., 46 (2003) 210–213.

49. Chang, W. C., Hu, A. T., Duan, J. P., Rayabarapu, D. K. ve Cheng, C. H., Color tunable phosphorescent light-emitting diodes based on iridium complexes with substituted 2-phenylbenzothiozoles as the cyclometalated ligands, J. Organometallic. Chem., 689 (2004) 4882–4888.
50. Kawashita, Y., Nakamichi, N., Kawabata, H. ve Hayashi, M., Direct and Practical Synthesis of 2-Arylbenzoxazoles Promoted by Activated Carbon, Org. Lett., 5 (2003) 3713–3715.
51. Pelter, A. ve Elgendy, S., M. A. Phenolic Oxidations with Phenyliodonium Diacetate, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1 (1993) 1891-1896.
52. Wells, G., PhD thesis, University of Nottingham, 1998.
53. Wells, G., Seaton, A. ve Stevens, M. F. G., J. Med. Chem., baskıda.
54. Bradshaw, T. D., Wrigley, S., Shi, D. F., Schultz, R. J., Paull, K. D. ve Stevens, M. F. G., 2-(4-Aminophenyl)benzothiazoles: novel agents with selective profiles of in vitro anti-tumour activity, Brit. J. Cancer, 77 (1998) 745-752.
55. Hutchinson, I., Stevens, M. F. G. ve Westwell, A. D., The regiospecific synthesis of 5- and 7-monosubstituted and 5,6-disubstituted 2-arylbenzothiazoles, Tetrahedron Lett., 41 (2000) 425–428.
56. Zhu, X. Q., Zhang, M. T., Yu, A., Wang, C. H. ve Cheng, J. P., Hydride, hydrogen atom, proton, and electron transfer driving forces of various five-membered heterocyclic organic hydrides and their reaction intermediates in acetonitrile, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 2501-2516.
57. Seijas, J. A., Vazquez-Tato, M. P., Carballido-Reboredo, M. R., Crecente-Campo, J. ve Romar-Lopez, L., Lawesson's Reagent and Microwaves: A New Efficient Access to Benzoxazoles and Benzothiazoles from Carboxylic Acids under Solvent-Free Conditions, Synlett, 19 (2007) 313.
58. Chen, Y. X., Qian, L. F., Zhang, W. ve Han, B., Efficient aerobic oxidative synthesis of 2-substituted benzoxazoles, benzothiazoles, and benzimidazoles catalyzed by 4-methoxy-TEMPO, Angew. Chem. Int. Ed., 47 (2008) 9330-9333.
59. Harrop, T. C., Rodriguez, K. ve Mascharak, P. K., Convenient One-Pot synthesis of N,N'-bis(2-mercaptophenyl)pyridine-2,6-dicarboxamide and N-2-mercaptophenyl-2-pyridinecarboxamide without Protection of the Thiol Group, Synth. Commun., 33 (2003) 1943-1949.
60. Sugimura, H., Okamura, H., Miura, M., Yoshida, M. ve Takei, H., the coupling reaction of grignard-reagents with unsaturated sulfides catalyzed by nickel-complexes, Nippon Kagaku Kaishi, 59 (1985) 416.
61. Yokooji, A., Okazawa, T., Satoh, T., Miura, M. ve Nomura, M., Palladium-catalyzed direct arylation of thiazoles with aryl bromides, Tetrahedron, 59 (2003) 5685.

62. Evindar, G. ve Batey, R. A., Paralel Synthesis of a Library of Benzoxazoles and Benzothiazoles Using Ligand-Accelerated Copper-Catalyzed Cyclizations of ortho-Halobenzanilides, J. Org. Chem., 71 (2006) 1802-1808.
63. Tale, R. H., Novel Synthesis of 2-Arylbenzothiazoles Mediated by Ceric Ammonium Nitrate (CAN), Org. Lett., 4 (2002) 1641-1642.
64. Al-Awadi, H., Ibrahim, M. R., Al-Awadi, N. A. ve Ibrahim, Y. A., Gas-phase thermolysis of condensed-1,2,4-triazines: interesting routes toward heterocyclic ring systems, Tetrahedron, 63 (2007) 12948-12953.
65. Ben-Daniel, R., de Visser, S. P., Shaik, S. ve Neumann, R., Electrophilic aromatic chlorination and haloperoxidation of chloride catalyzed by polyfluorinated alcohols: a new manifestation of template catalysis, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 12116.
66. Boger, D. L., A convenient preparation of 2-substituted benzothiazoles, J. Org. Chem., 43 (1978) 2296-2297.
67. Benedi, C., Bravo, F., Uriz, P., Fernandez, E., Claver, C. ve Castillon, S., Synthesis of 2-substituted-benzothiazoles by palladium-catalyzed intramolecular cyclization of o-bromophenylthioureas and o-bromophenylthioamides, Tetrahedron Lett., 44 (2003) 6073-6077.
68. Gilman, A. ve Spero, D. M., For an alternative cyclization method under S_NAr conditions, Tetrahedron Lett., 34 (1993) 1751-1752.
69. Prentice-Hall, Englewood, C., Stille JK Industrial Organic Chemistry, 1968.
70. Bae, J. W., Jang, E. J., Jo, D. H., Lee, J. S. ve Lee, K. H., Liquid-phase Hydrocechlorination of CCl₄ in a Medium of Ethanol with Co-production of Acetal and Diethyl Carbonate, J. Mol. Catal. A Chem., 206 (2003) 225-238.
71. Bei, X., Hagemeyer, A., Volpe, A., Saxton, R., Turner, H. ve Guram, A. S., Productive chloroarene C-Cl bond activation: palladium / phosphine-catalyzed methods for oxidation of alcohols and hydrodechlorination of chloroarenes, J. Org. Chem., 69 (2004) 8626-8633.
72. Zheng, H. Y., Zhu, Y. L., Bai, Z. Q., Huang, L., Xiang, H. W. ve Li, Y. W., An environmentally benign process for the efficient synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran, Green Chem., 8 (2006) 107-109.
73. Zheng, H. Y., Zhu, Y. L., Huang, L., Xiang, H. W. ve Li, Y. W., A new process for synthesis of g-butyrolactone and cyclohexanone, Chem. Eng. Technol., 30 (2007) 621-627.
74. Selkoe, D. J., Alzheimer's disease: genes, proteins, and therapy, Physiol. Rev., 66 (2001) 81-741.

75. Bacskai, B. J., Klunk, W. E., Mathis, C. A. ve Hyman, B. T., Imaging amyloid-h deposits in vivo., J. Cereb. Blood. Flow. Metab., 22 (2002) 1035-1041.
76. Nordberg, A., PET imaging of amyloid in Alzheimer's disease., Lancet Neurol, 27 (2004) 3-519.
77. Agdeppa, E. D., Kepe, V., Liu, J., Flores-Torres, S., Satyamurthy, N. ve Petric, A., et al., Binding characteristics of radiofluorinated 6-dialkylamino-2-naphthylethylidene derivatives as positron emission tomography imaging probes for h-amyloid plaques in Alzheimer's disease, J. Neurosci, 21 (2001) 1–5.
78. Cai, L., Chin, F. T., Pike, V. W., Toyama, H., Liow, J. S. ve Zoghbi, S. S., et al., Synthesis and evaluation of two 18F-labeled 6-iodo-2-(4V-N,N-dimethylamino) phenylimidazo[1,2-a]pyridine derivatives as prospective radioligands for h-amyloid in Alzheimer's disease, J. Med. Chem., 18 (2004) 47-2208.
79. Zhang, W., Oya, S., Kung, M. P., Hou, C., Maier, D. L. ve Kung, H. F., F-18 polyethyleneglycol stilbenes as PET imaging agents targeting Ah aggregates in the brain, Nucl. Med. Biol., 32 (2005) 799–809.
80. Shoghi-Jadid, K., Small, G. W., Agdeppa, E. D., Kepe, V., Ercoli, L. M. ve Siddarth, P., et al. Localization of neurofibrillary tangles and betaamyloid plaques in the brains of living patients with Alzheimer's disease, Am. J. Geriatr Psychiatry, 10(1) (2002) 24– 35.
81. Klunk, W. E., Engler, H., Nordberg, A., Wang, Y., Blomqvist, G. ve Holt, D. P., et al. Imaging brain amyloid in Alzheimer's disease with Pittsburgh compound-B, Ann Neurol, 55 (2004) 306-319.
82. Verhoeff, N. P., Wilson, A. A., Takeshita, S., Trop, L., Hussey, D. ve Singh, K., et al. In-vivo imaging of Alzheimer disease h-amyloid with [11C]SB-13 PET, Am J. Geriatr Psychiatry, 12(6) (2004) 584– 595.
83. Wang, Y., Mathis, C. A., Huang, G. F., Debnath, M. L., Holt, D. P. ve Shao, L., et al., Effects of lipophilicity on the affinity and nonspecific binding of iodinated benzothiazole derivatives, J. Mol. Neurosci, 20 (2003) 255– 260.
84. Zhuang, Z. P., Kung, M. P., Hou, C., Skovronsky, D. M., Gur, T. L. ve Plossl, K., et al., Radioiodinated styrylbenzenes and thioflavins as probes for amyloid aggregates, J. Med. Chem., 44 (2001) 1905– 1914.
85. Zhuang, Z. P., Kung, M. P., Hou C., Plossl, K., Skovronsky, D., Gur, T. L., et al. IBOX (2-(4V-dimethylaminophenyl)-6-iodobenzoxazole): a ligand for imaging amyloid plaques in the brain, Nucl. Med. Biol., 28 (2001) 887– 894.
86. Ono, M., Kung, M. P., Hou, C. ve Kung, H. F., Benzofuran derivatives as Aaggregate-specific imaging agents for Alzheimer's disease, Nucl. Med. Biol., 29 (2002) 633– 642.

87. Kung, M. P., Hou, C., Zhuang, Z. P., Zhang, B., Skovronsky, D. ve Trojanowski, J.Q., et al. IMPY: an improved thioflavin-T derivative for in vivo labeling of h-amyloid plaques, Brain Res., 956 (2002) 202– 210.
88. Wang, Y., Klunk, W. E., Huang, G. F., Debnath, M. L., Holt, D. P. ve Mathis, C. A., Synthesis and evaluation of 2-(3V-iodo-4V-aminophenyl)-6-hydroxybenzothiazole for in vivo quantitation of amyloid deposits in Alzheimer's disease, J. Mol. Neurosci., 19 (2002) 11 – 16.
89. Topal, T., Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyanın Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2007.
90. Schutte, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J. H., Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
91. Coquerel, Y. ve Rogriguez, J., Microwave-Assisted Olefin Metathesis, Eur. J. Org. Chem., (2008) 1125-1132.
92. Batonow, G. M., Berezhetskaya, N. K., Kossy, I. A. ve and Magunov, A. N., Solid-state chemical reactions initiated by optical and microwave radiation, Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
93. Loupy A., Microwaves in Organic Synthesis, Wiley-VCH, 2002.
94. Anastas, P. T, Heine, L. G. ve Williamson, T. C., Green Chemical Synthesis and Processes, ACS Symposium Series 767. American Chemical Society, Washington, 2000.
95. Varma, R. S., Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes, Springer-Verlag, 1999.
96. Kingston, H. M. ve Haswell, S. J., Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
97. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.
98. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
99. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyanın İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
100. Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, J. Chem. Soc., (1934) 1022-1027.

101. Robertson, J. M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1935) 615-621.
102. Mc Keown, N.B., "Phthalocyanine Materials Synthesis", Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge, 1998.
103. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
104. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
105. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
106. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
107. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nottle, R. J. M., Sythesis and Suppramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
108. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
109. Day. V. W., Harks, T. J. ve Wachter, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.
110. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induceed Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996)1073-1085.
111. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
112. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.

113. LinBen, T. G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994).
114. Pawlovski, G. ve Hanack, M., A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, Sythesis, (1980) 287-289.
115. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
116. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
117. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
118. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.
119. Weber, J. H. and Busch, D. H., Complexes Derived from Strong Field Ligands XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4^I,4^{II},4^{III}-Tetrasulphthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
120. Rollman, L. D. and Iwamoto, R. T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt,Nickel,Copper and Metal-free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
121. Negrimovski, V. M., Derkacheva, V. M., Kalya, O. L. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XXXII. Sythesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.) 61 (1991) 419-428.
122. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphthalocyanine Coplexes of Lanhanum(III), Neodymum(III) and Yttrium(III) with p-benzoquinone, Inorg. Chim. Acta., 112 (1986) 99-101.
123. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 401-406.
124. Koçak, M., Double-Decker Lutetium(III) Diphthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 742-744.
125. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemstry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994) 1359-1366.

126. Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVIII. Phenoxy- and (Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1978.
127. Burghard, M., Schmeizer, M., Roth, S., Haisch, P. ve Hanack, M., Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo-Phthalocyanines, Langmuir, 10 (1994) 4265-4269.
128. Yıldız, S. Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Sythesis and Characterization of Novel Metal Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-Membered Tetraoxotetraaza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
129. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Sythesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
130. Mark, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-Iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
131. Leznoff, C. C. ve Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, 1993.
132. Baret, B. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Am. Soc., (1936) 1719-1736.
133. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287-289.
134. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines And a Pentanuclear Phthalocyanine By Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
135. Solov'eva, L. I. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
136. Kronke, W. J. ve Kenney, M. E., A Series of Phthalocyanine Complex, Inorg. Chem., 3 (1964) 251-254.
137. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, (1993) 197-222.
138. Türk, H. ve Ford, W. T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1989) 460-462.

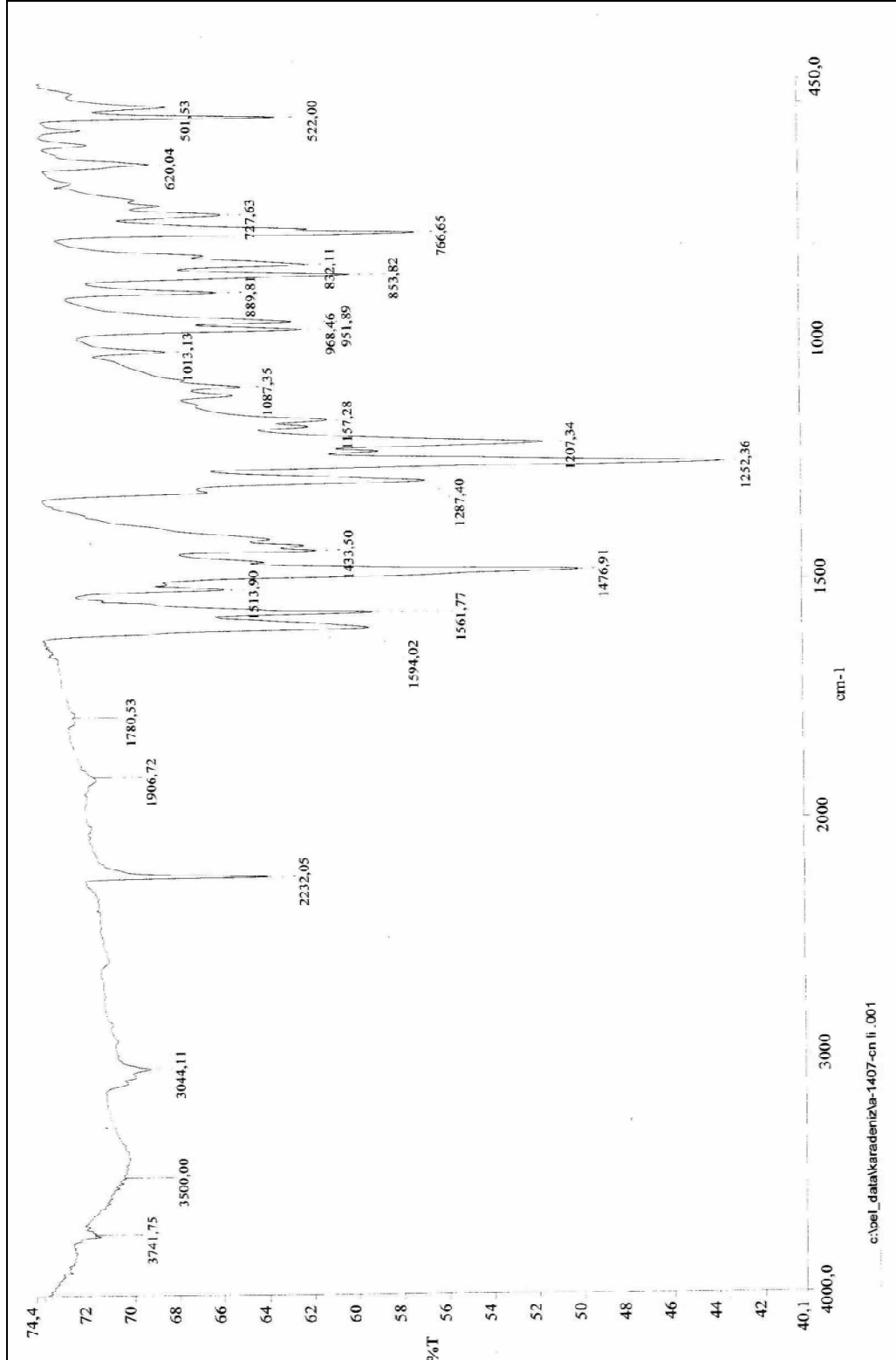
139. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., in Properties and Applications 2, VCH, New York (1993) 1-42.
140. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Macnicol, D. D. ve Vögtle, F., in Comprehensive Supramolecular Chemistry, 9 Pergamon, Oxford, (1996) 283-312.
141. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6) Bridges Phthalocyanine Network Polymers, Macromol. Chem., 189 (1998).
142. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Vol.1:Properties, CRS Pres, Boca Rotan, FL, 1983.
143. Ebert, A. A., Gottlieb, Jr. ve Gottlieb, H. B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
144. Leznoff, C. C., ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinheim, 1989.
145. Gouterman, M., In the Porphyrines, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York, 1978.
146. Toupance, T., Ahsen, V., ve Simon, J., Ionoelectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
147. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nottle, R. M. J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
148. Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
149. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nottle, R. J. M., Sythesis and Suppramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
150. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluoresence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
151. Maskasky, J. E., Mooney, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
152. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 2000.

153. Snow, A., Griffith, J. R. ve Marullo, N. P., Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds, Macromolecules, 17 (1984) 1614-1624.
154. Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C. ve Xi, F., Sythesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-Binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units, Tetrahedron Letters, 42 (2001) 7083-7086.
155. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Kepler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulze, H. J., In Handbook of Conducting Polymer, 1, Stokheim, T. A., Dekker, M., New York, 1986.
156. Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines as Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer, J. Porphyrines. Phthalocyanines, 3 (1999) 424-432.
157. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 432-437.
158. Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanines With Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 932-933.
159. Hendriks, R., Sielcken, E. D., Drenth, W. ve Nottle, R. J. M., Polytopic Ligand System; Synthesis and Complexation Properties of a Crown Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1464.
160. Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and Its Water Soluble Pentanuclear Complexes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 3367-3371.
161. Koçak, M., Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four-14-Membered Tetraaza Macrocycles, Chem. Ber., 127 (1994) 355-358.
162. Açar, E., Şaşmaz, S., Batmaz, B. ve Özdemir, M., Synthesis and Characterization of Copper (II) Phthalocyanines Substituted with Four Aza Macrocycle Groups, Synth and React. Inorg. Met. Org. Chem., 25 7 (1995) 1165-1175.
163. Gümüş, G., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization and Electria Properties of Phthalocyanines Substituted With 17-Memered Trioxadiazia Macrocycles, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1992) 2485-2489.
164. Gök, Y. ve Yıldız, S. Z., The Synthesis and Characterization of New Copper (II) Phthalocyanines Containing Four 20 Member Tetraaza-Dioxa Macricyclic Moieties, J. Coord. Chem., 36 (1995) 175-181.

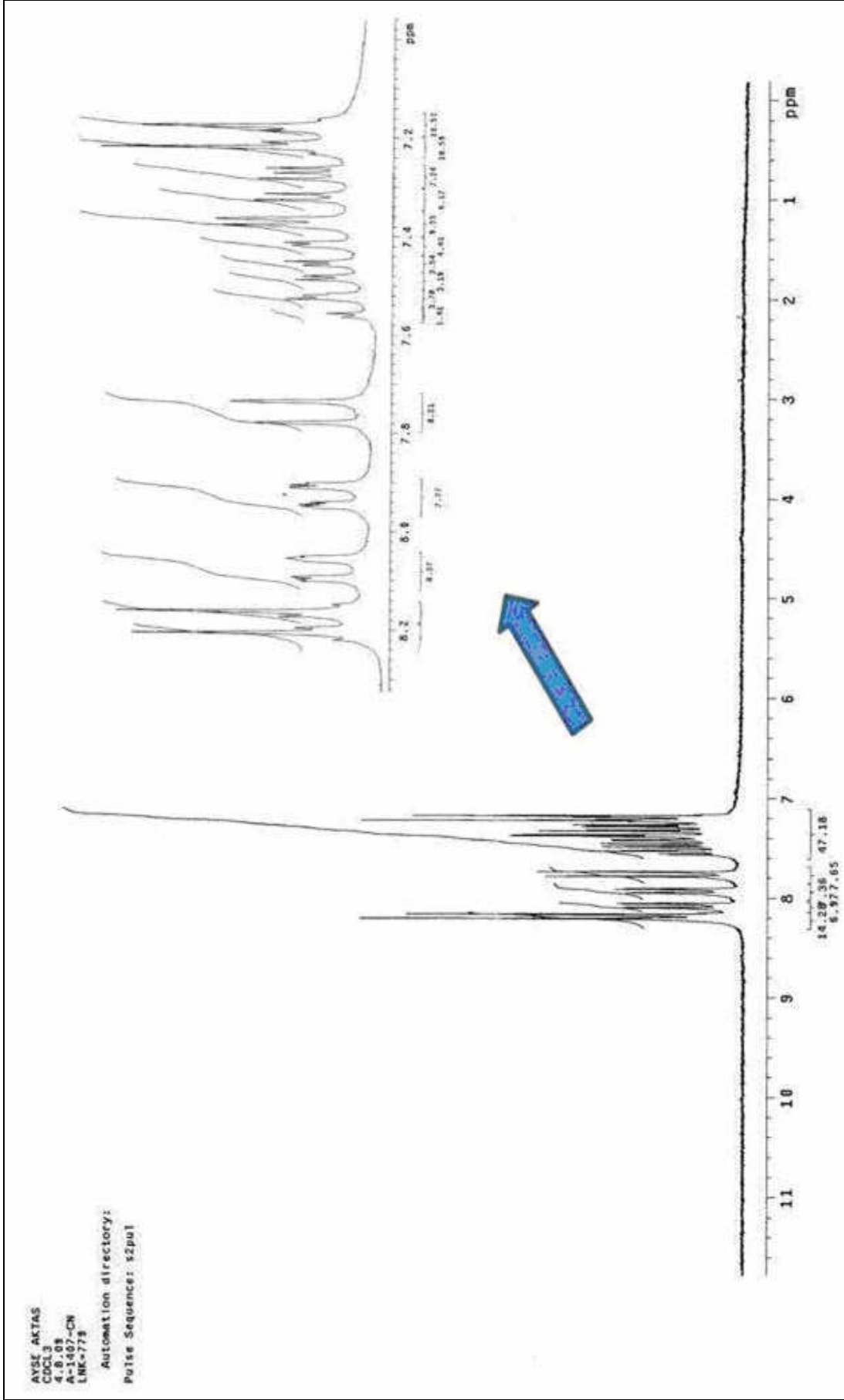
165. Gök, Y. ve Yıldız, S. Z., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Peripheral Fused to 20-Membered Tetraaza-Dioxa Macrocycles, Polyhedron, 16 (1997) 113-117.
166. Davies, D. A., Schnik, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J. L. ve Riby, P. G., A High-Yield Microwave Heating Method For The Preparation of (Phthalocyaninato)bis(chloro)silicon(IV), J. Porp. Phthalocyan., 5 (2001) 376-380.
167. Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M. ve Bar, N., Applications of Microwave In Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions, Molecules, 161 (2001) 831-844.
168. Kantekin, H. ve Bıyıkloğlu, Z., Synthesis and Characterization of New Polymeric Phthalocyanines Substituted With Pyridine Through Methyleneoxy Bridges by Microwave Irradiation, Dyes and Pigments, 77 (2008) 432-436.
169. Kantekin, H., Dilber, G. ve Bıyıkloğlu, Z., A New Polymeric Phthalocyanine Containing 16-Membered Tetrathia Macrocyclic Moieties by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, J. Organomet. Chem., 693 (2008) 1038-1042.
170. Bıyıkloğlu, Z. ve Kantekin, H., New Long-Chain Substituted Polymeric Metal-Free and Metallophthalocyanines by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, Polyhedron, 27 (2008) 1650-1654.
171. Bıyıkloğlu, Z, Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing four 4-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 2436-2440.
172. Değirmencioglu, İ., Bayrak, R., Er, M. ve Serbest, K., The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel,dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base, Dyes and Pigments, 83 (2009) 51-58.
173. Young, S. C., Jae, M. J., Yun, S. L., Hyung, W. K.,Ganesha, R. B., Young, J. K., Dong, S. L., June, K. C. ve Myung, C. L., Synthesis and evaluation of benzothiophene derivatives as ligands for imaging h-amyloid plaques in Alzheimer's disease, Nuclear Medicine and Biology, 33 (2006) 811-820.
174. Diego, A., Alonso, C. N. ve Monrerrat, V., π -Deficient 2-(Arylsulfonyl)ethyl Esters as Protecting Groups for Carboxylic Acids, Synthesis, (2003) 277-287.
175. Hang, L., Chuan, C., Min, A., Gang, A. J. ve Jiangag, J., Synthesis of Optically Active 1,1'-Binaphthyl-Phthalocyanines Linked via a Crown Ether Unit, Tetrahedron Lett., 11 (2000) 4915-4922.
176. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Characterization of New Metal-Free Phthalocyanine Substituted with Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Letters, 44 (2003) 3829-3833.

7. EKLER

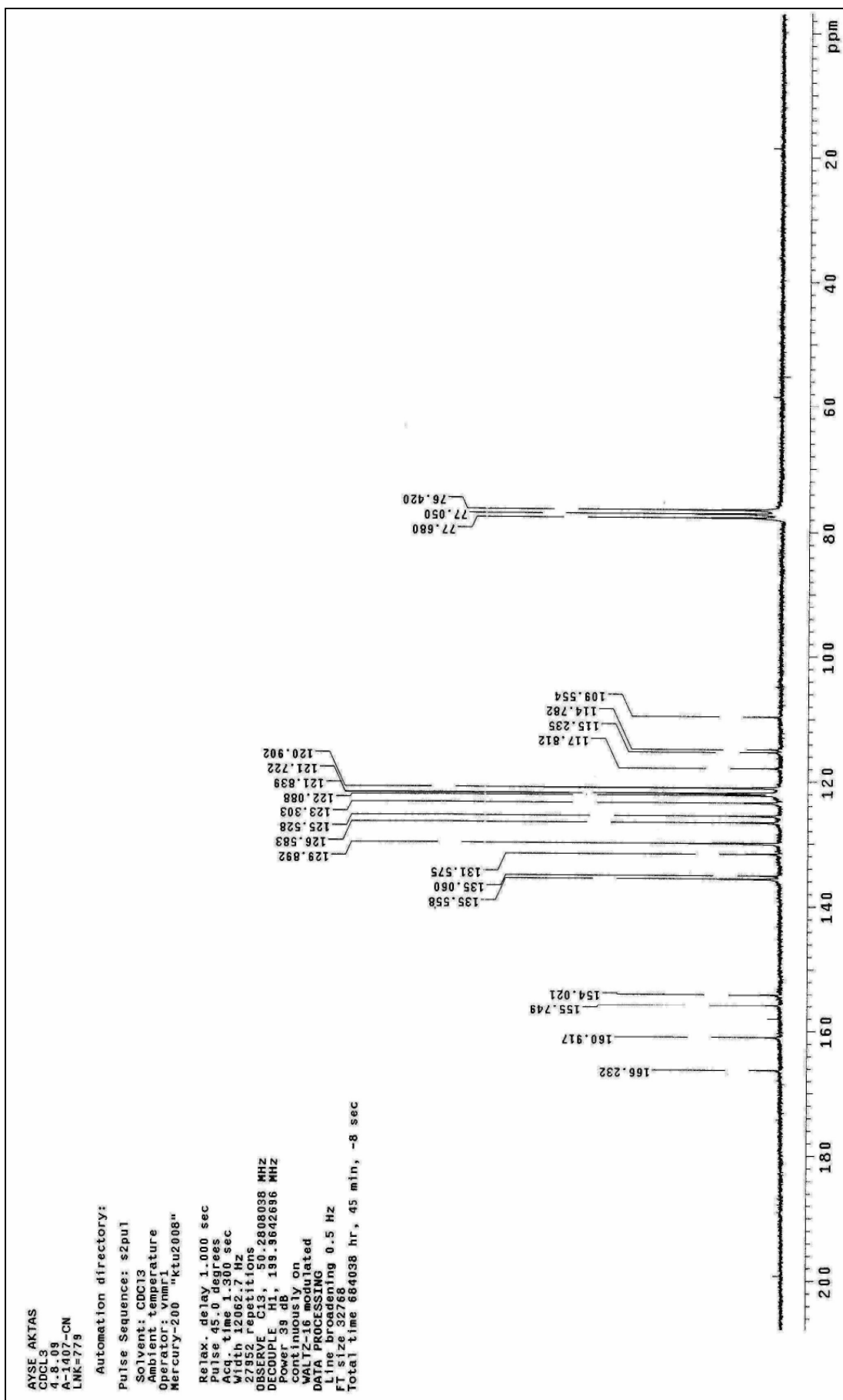
EK 1.

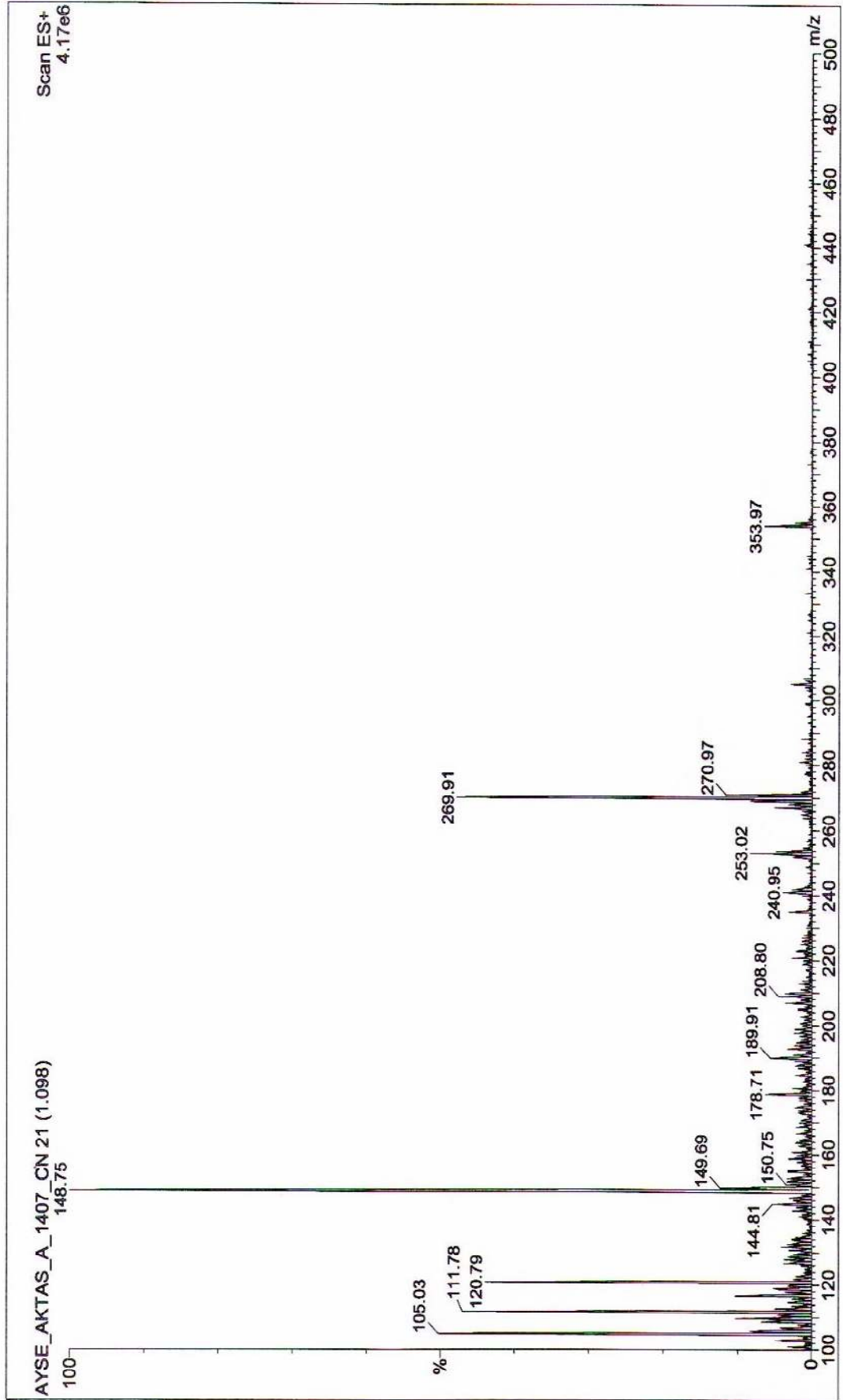


Ek Şekil 1. (5) bileşiğinin IR spektrumu

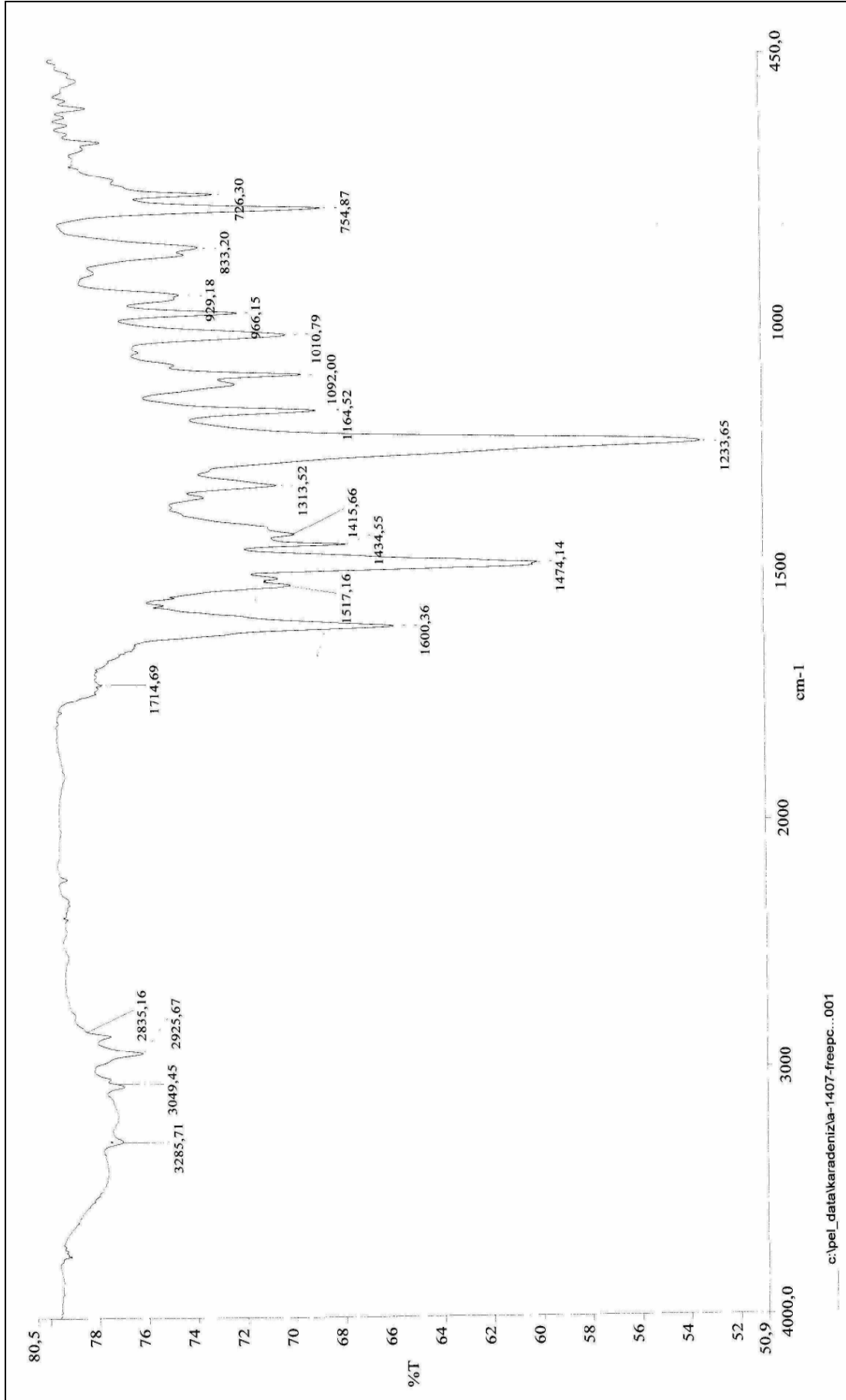


Ek Şekil 2. (5) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

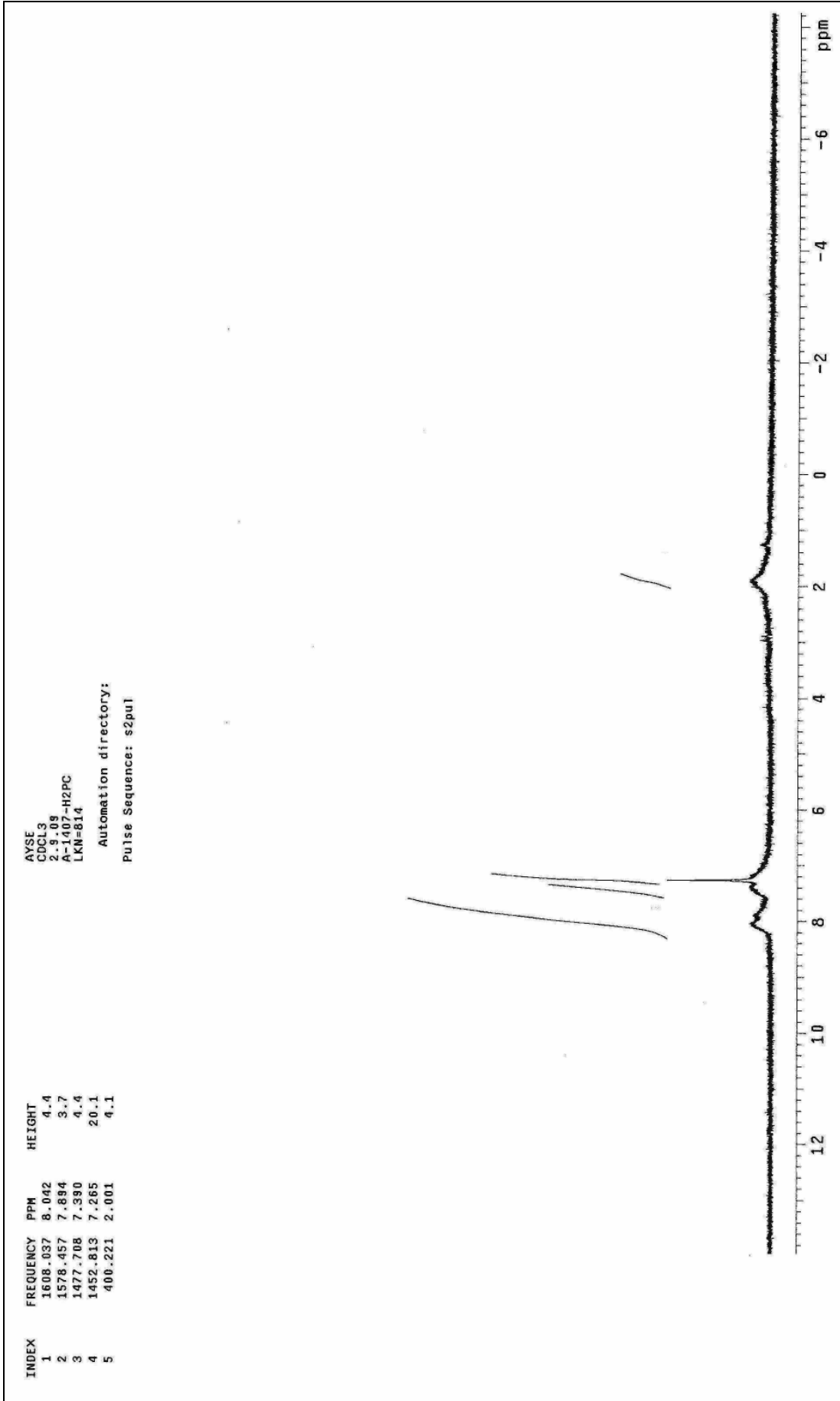
Ek Şekil 3. (5) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



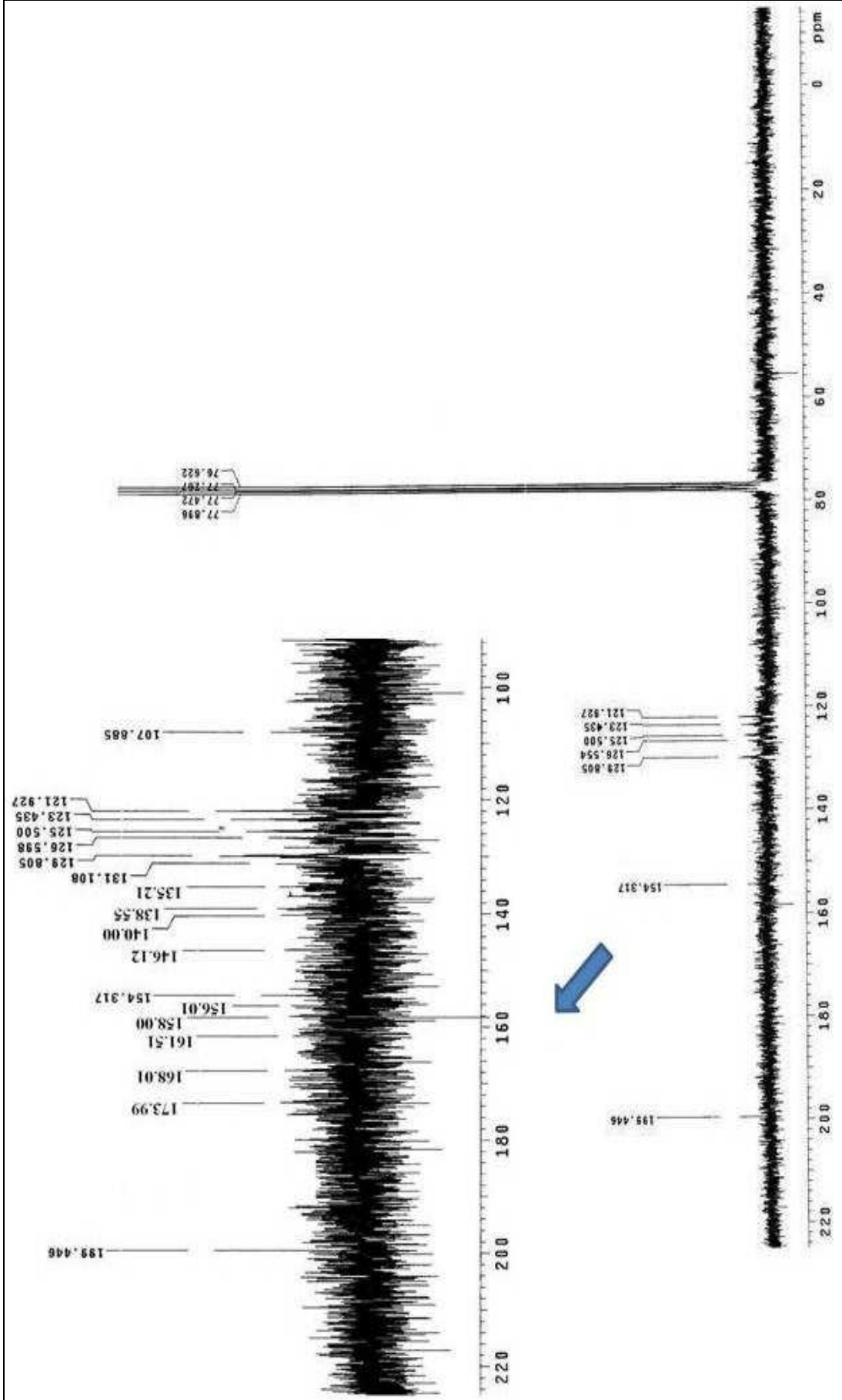
Ek Şekil 4. (5) bileşiğinin kütle spektrumu



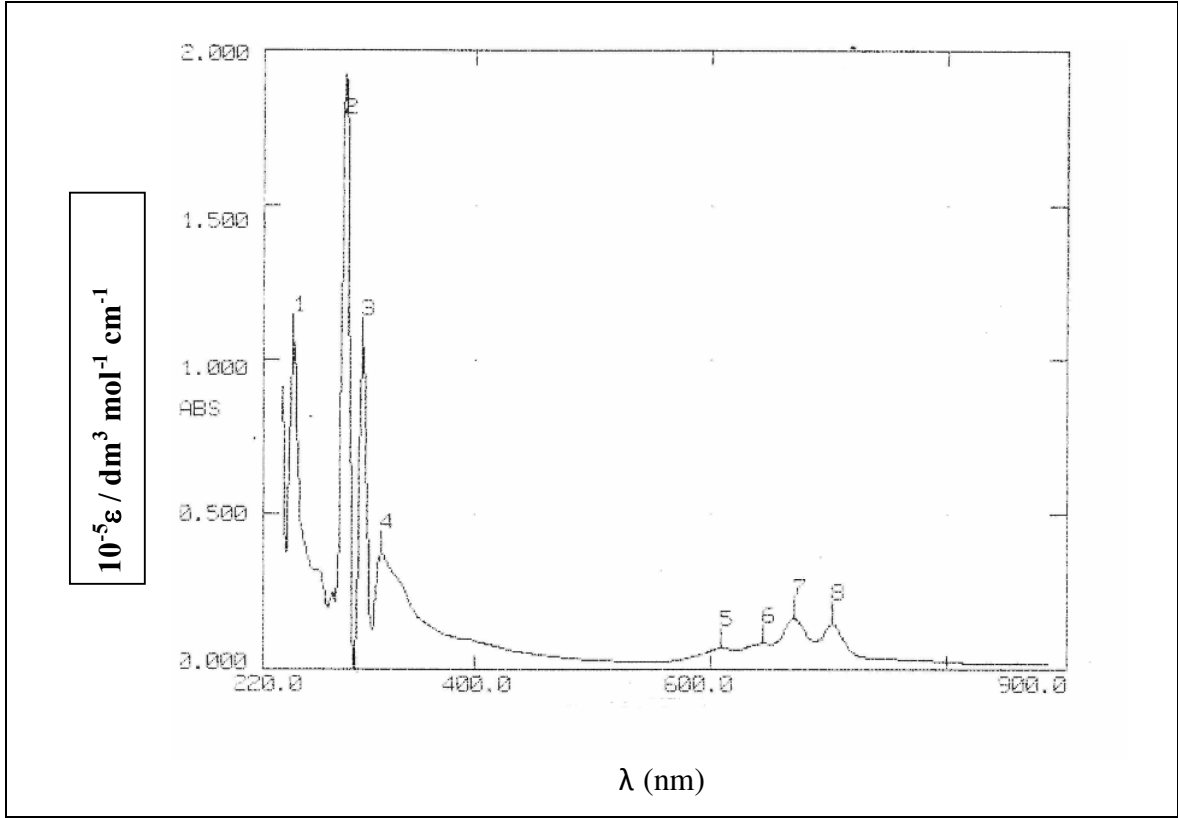
Ek Şekil 5. (6) bileşiğinin IR spektrumu



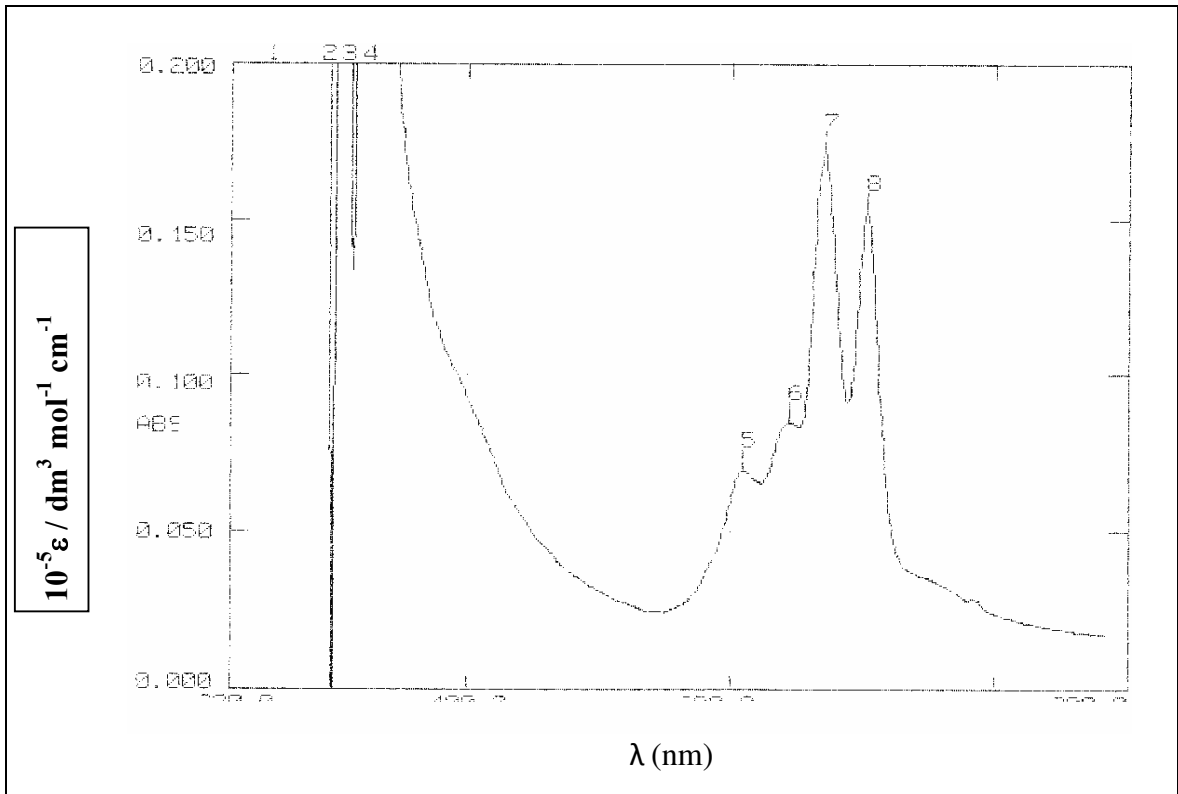
Ek Şekil 6. (6) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



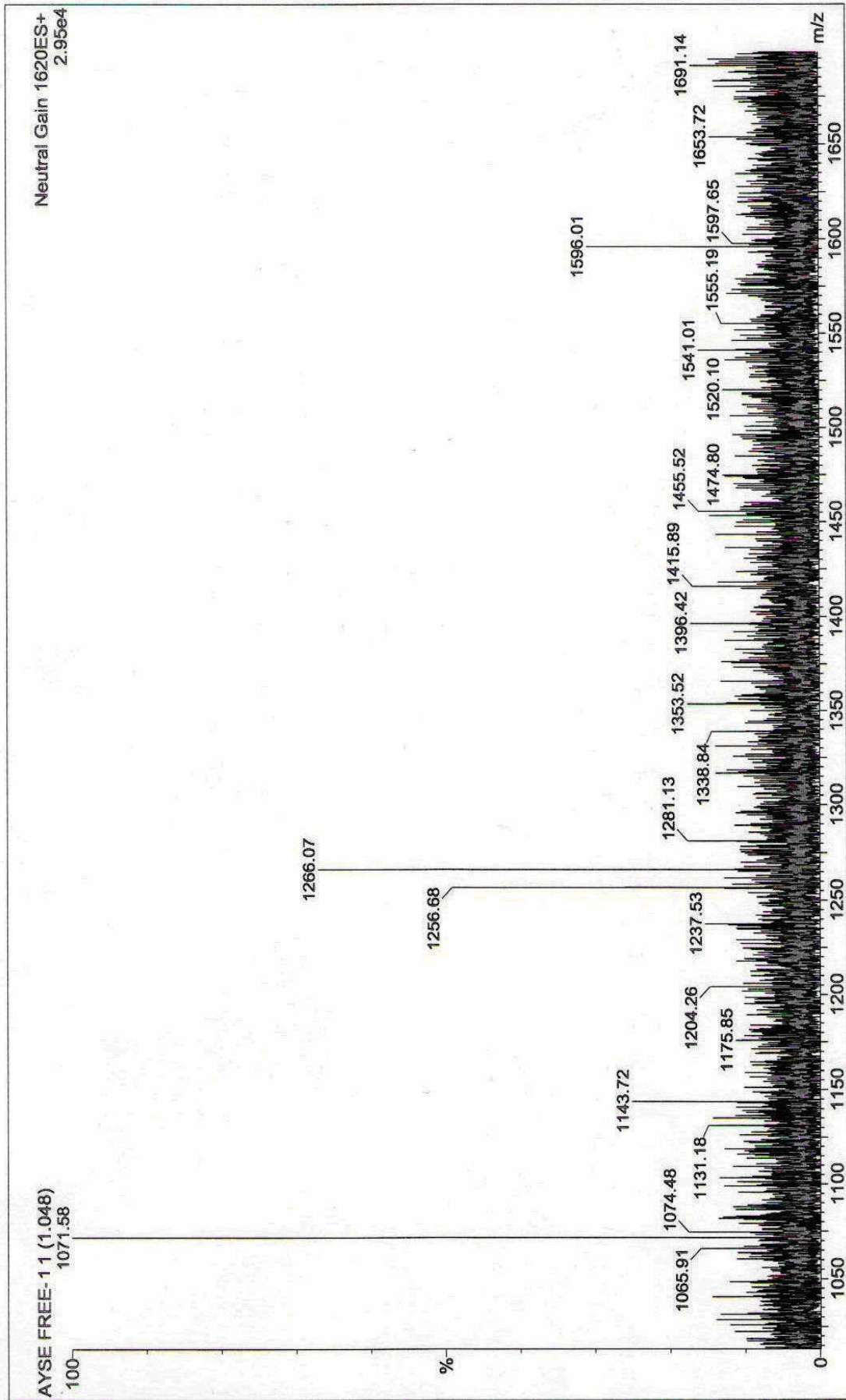
Ek Şekil 7. (6) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



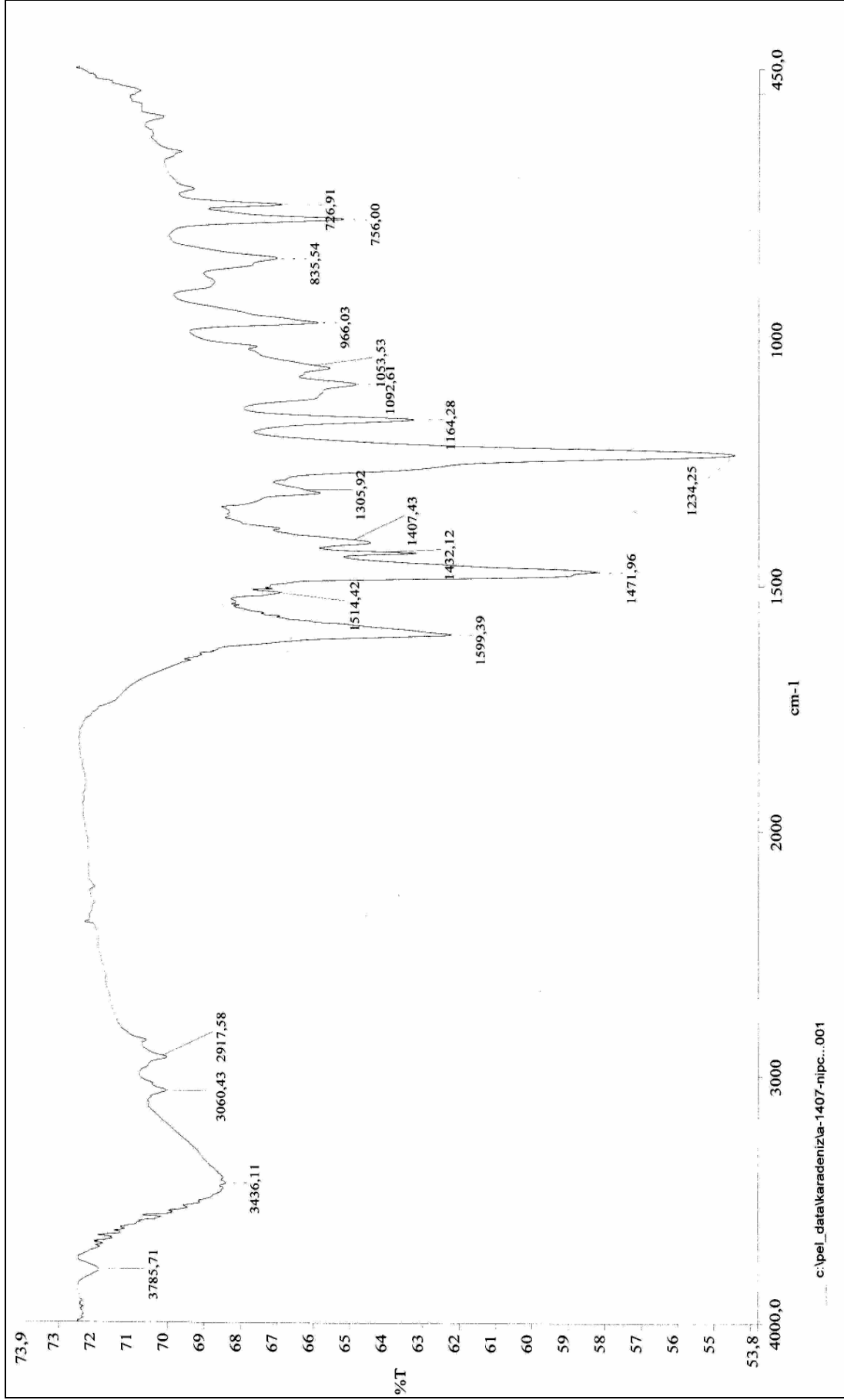
Ek Şekil 8-a. (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



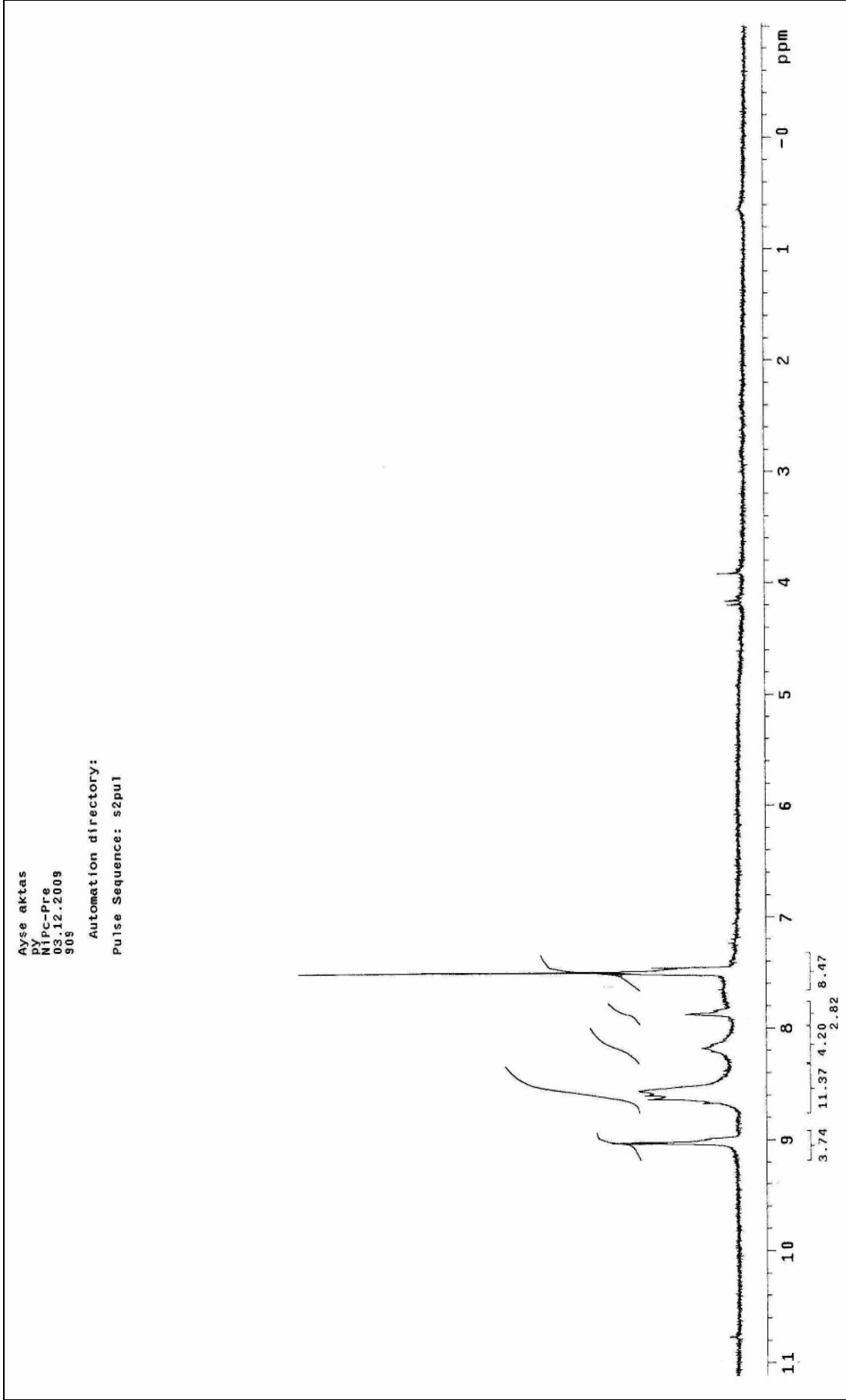
Ek Şekil 8-b. (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

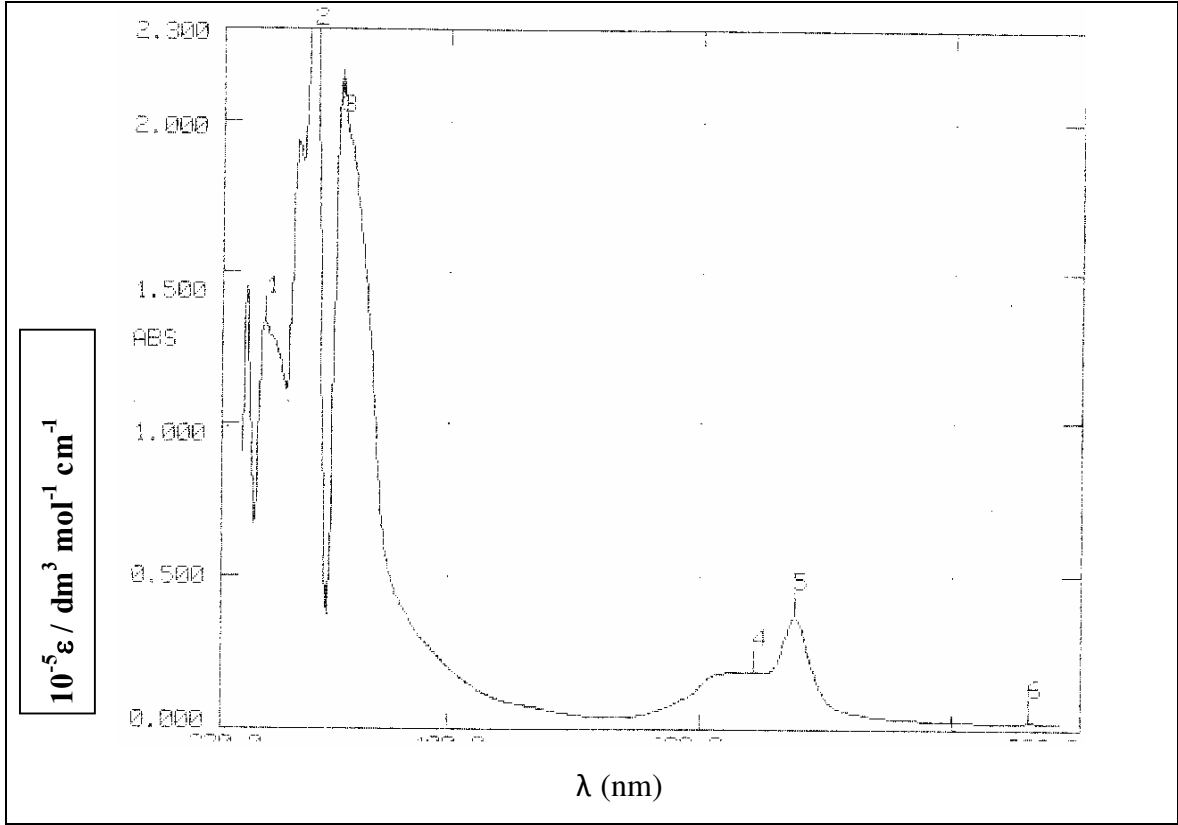


Ek Şekil 9. (6) bileşiğinin kütle spektrumu

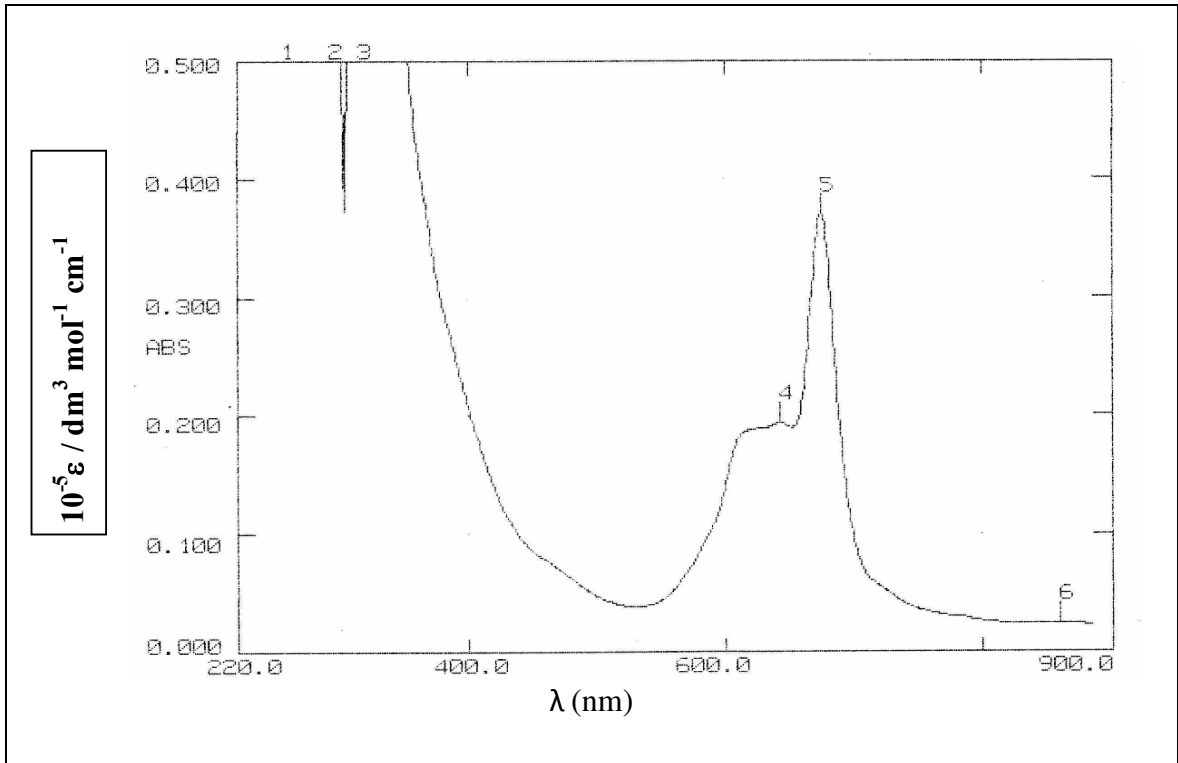


Ek Şekil 10. (7) bileşiğinin IR spektrumu

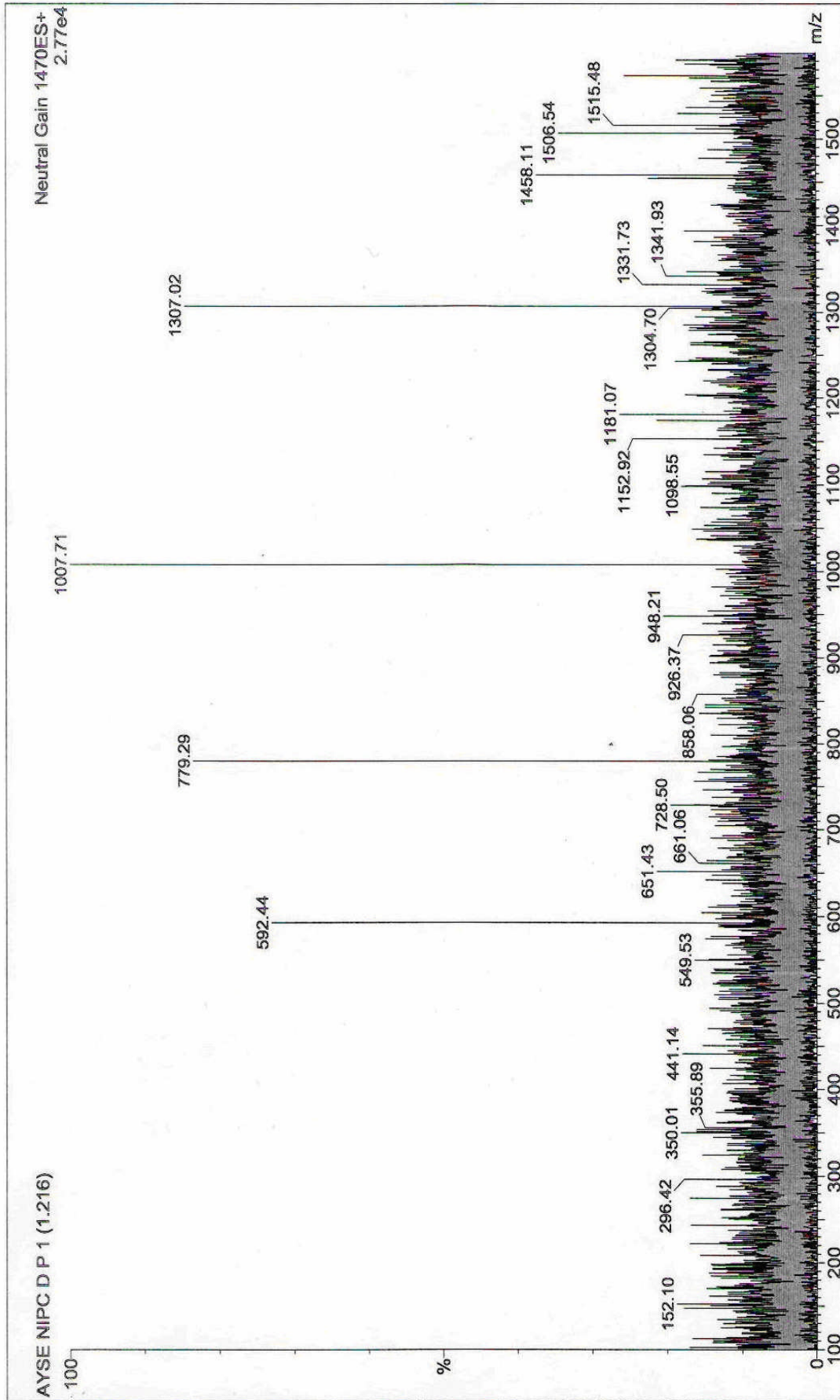

 Ek Şekil 11. (7) bileşiminin ^1H -NMR spektrumu



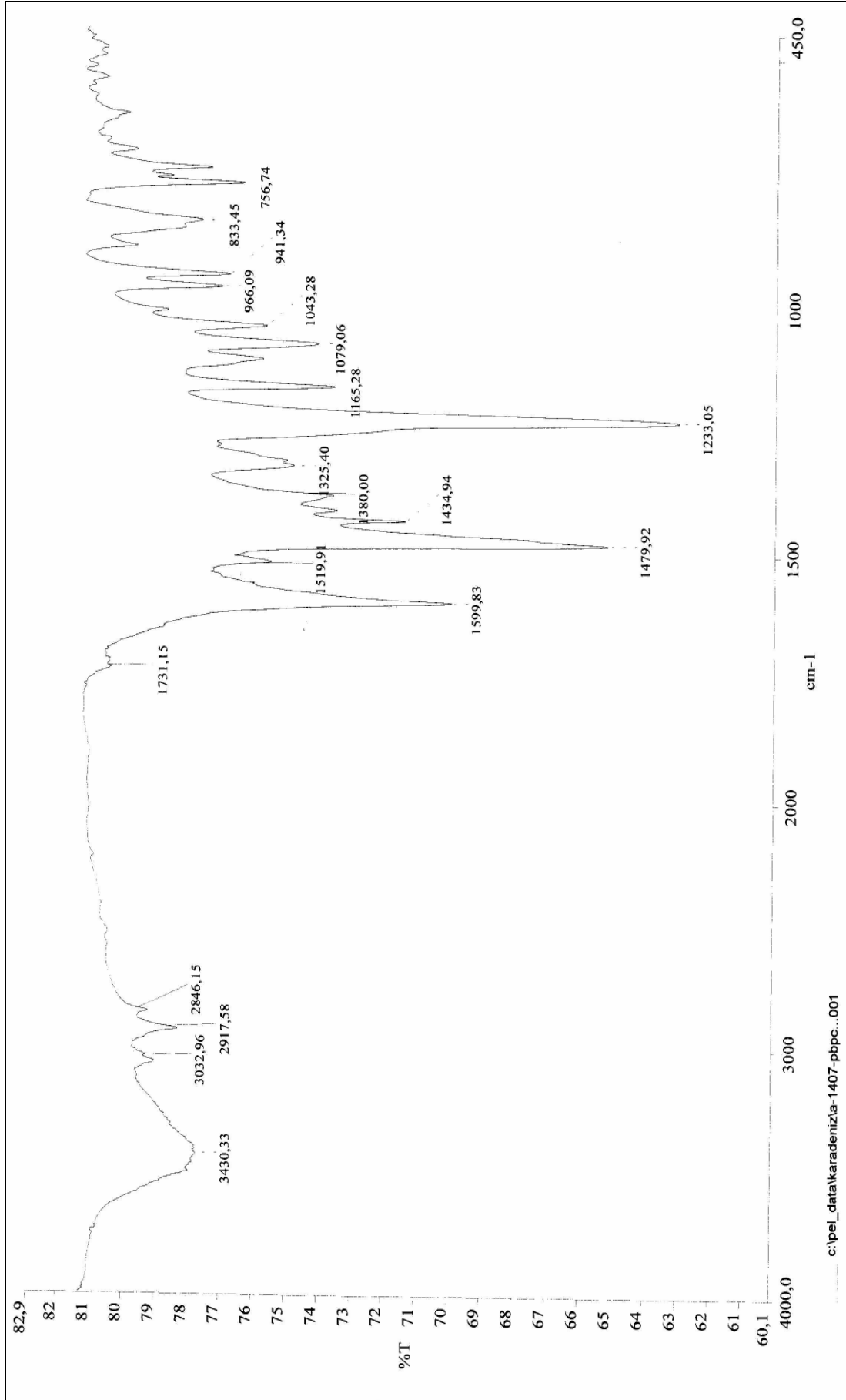
Ek Şekil 12-a. (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



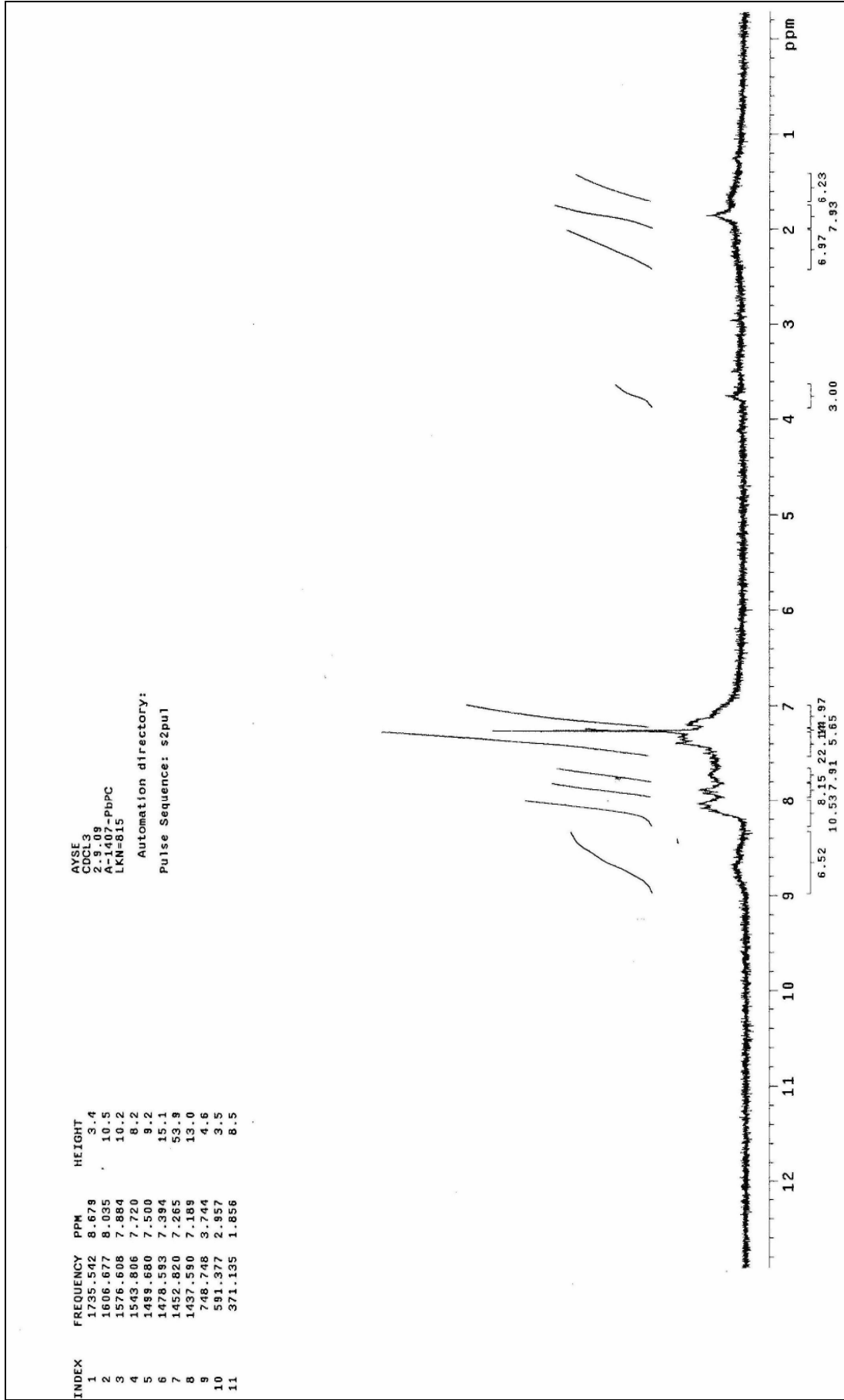
Ek Şekil 12-b. (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

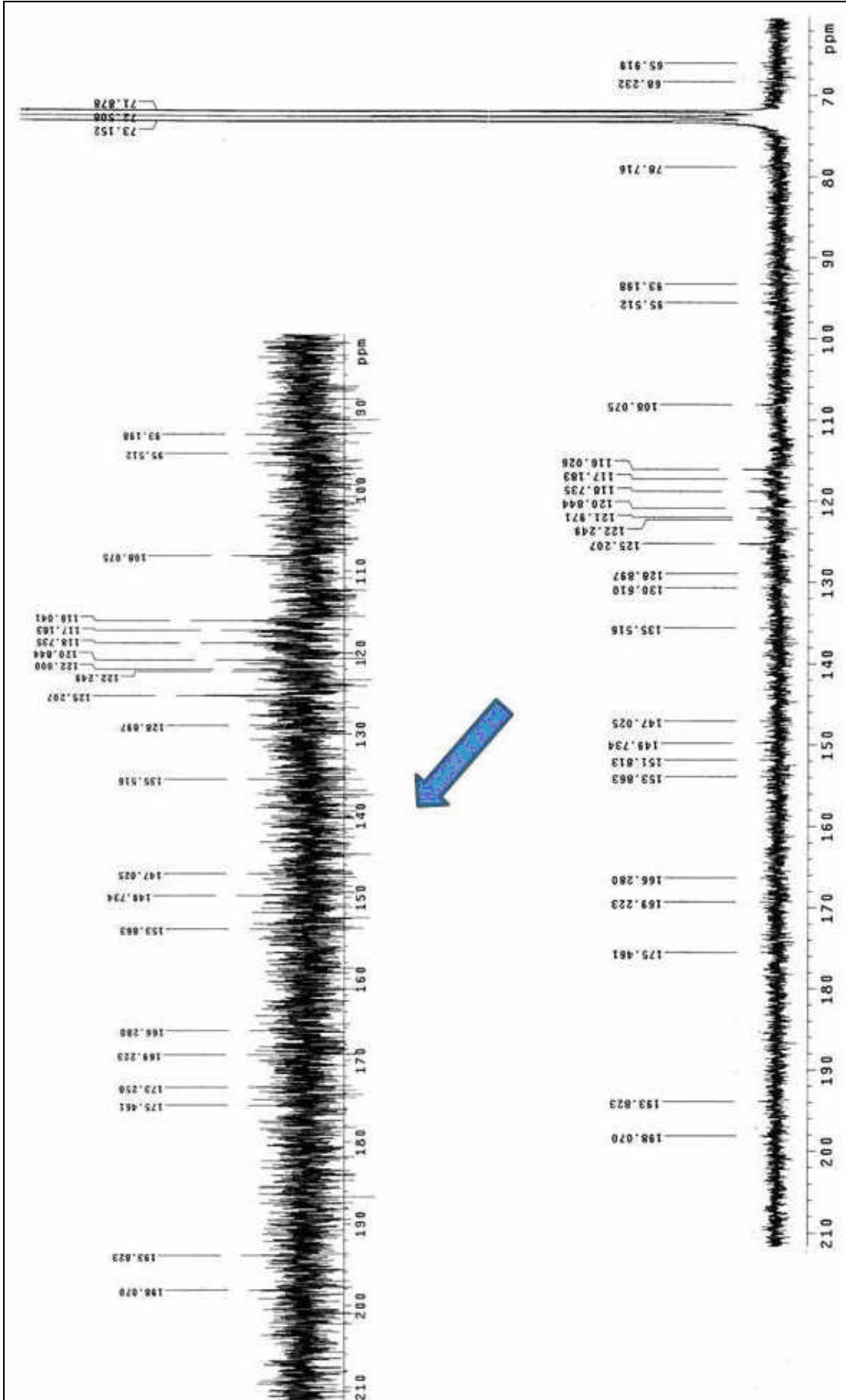


Ek Şekil 13. (7) bileşiminin kütle spektrumu

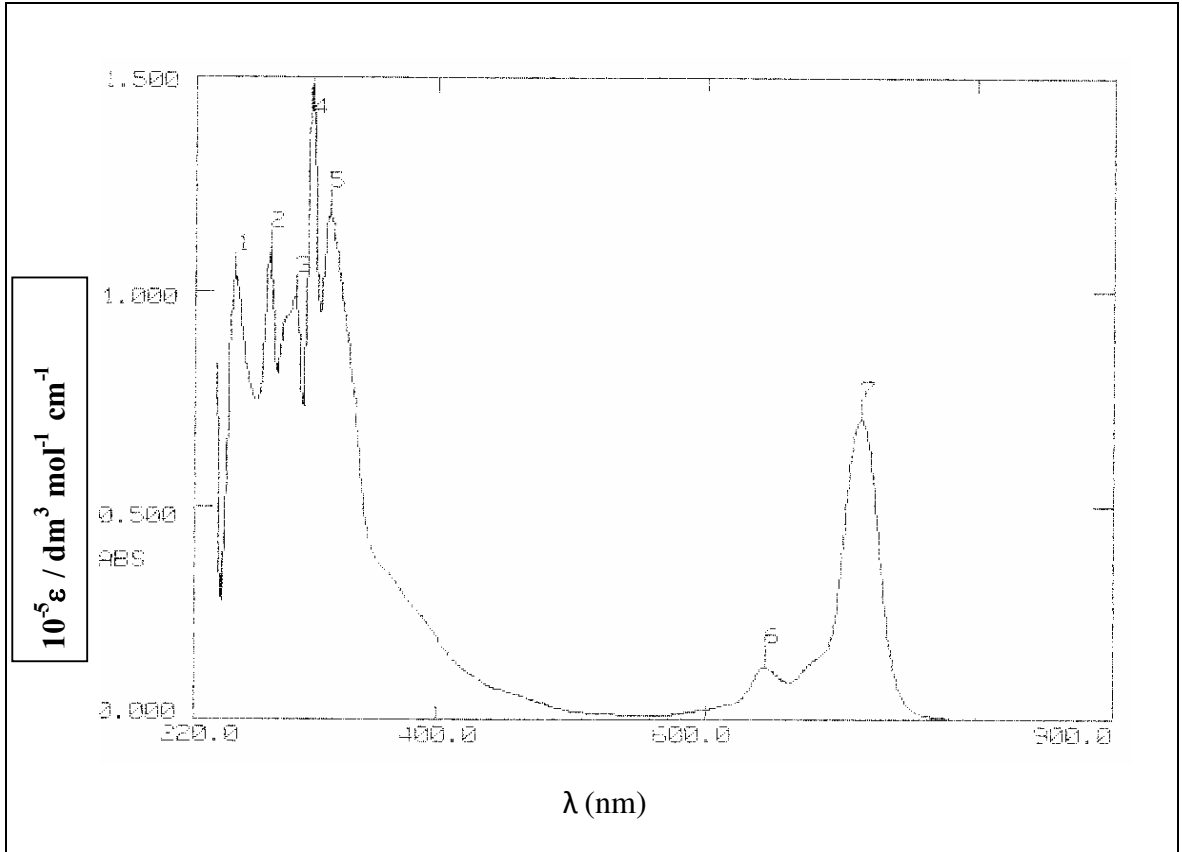


Ek Şekil 14. (8) bileşiğinin IR spektrumu

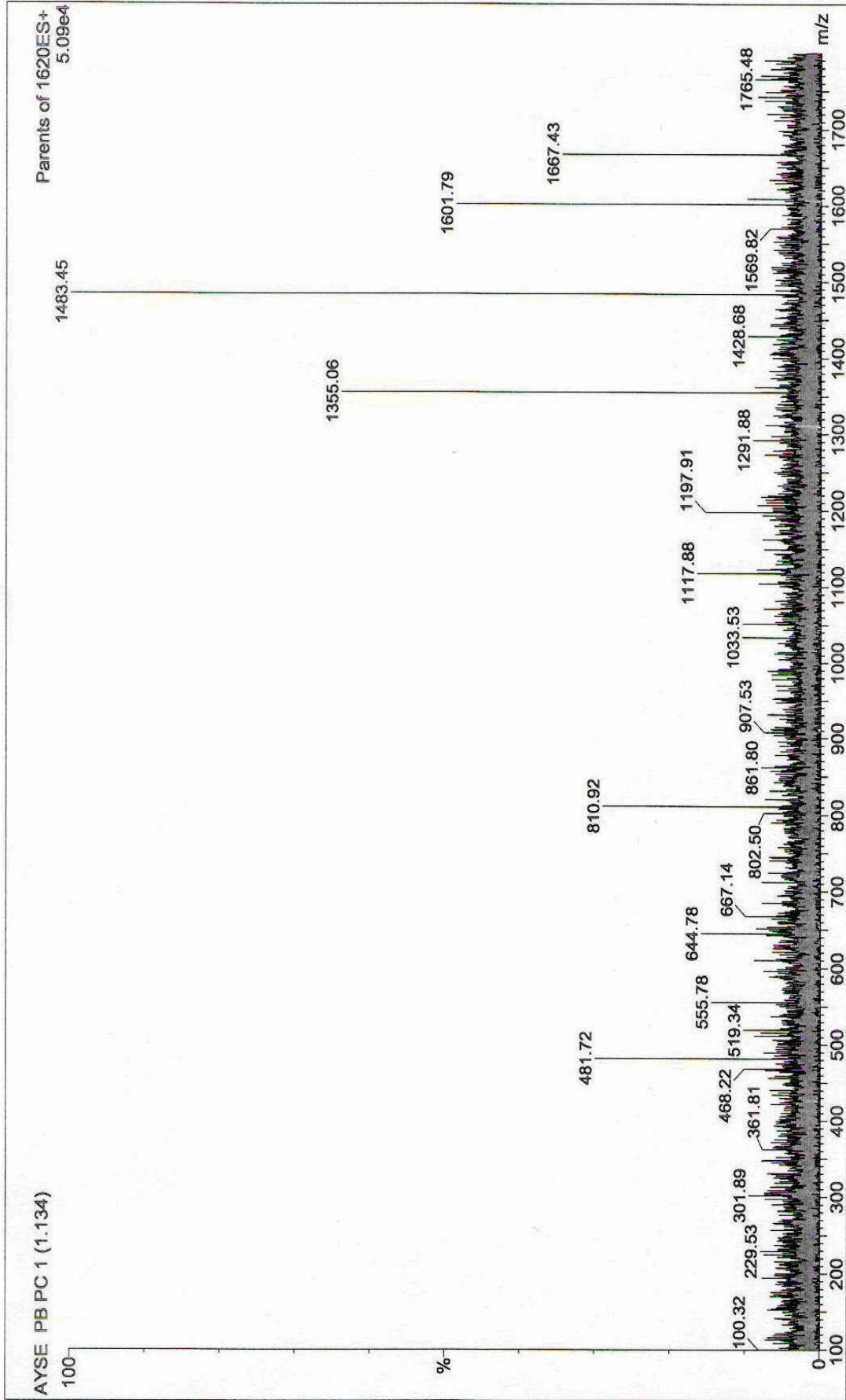
Ek Şekil 15. (8) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



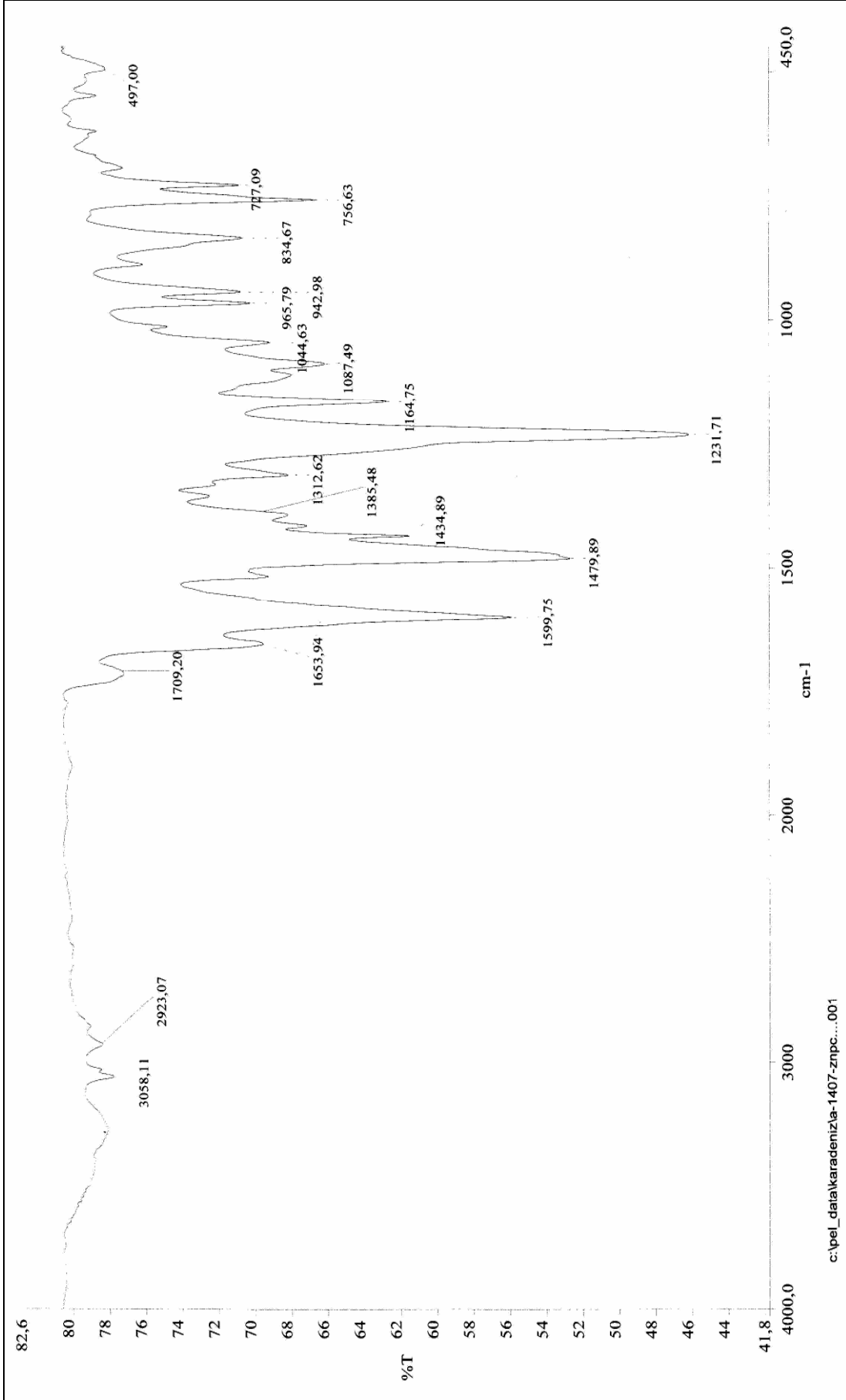
Ek Şekil 16. (8) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



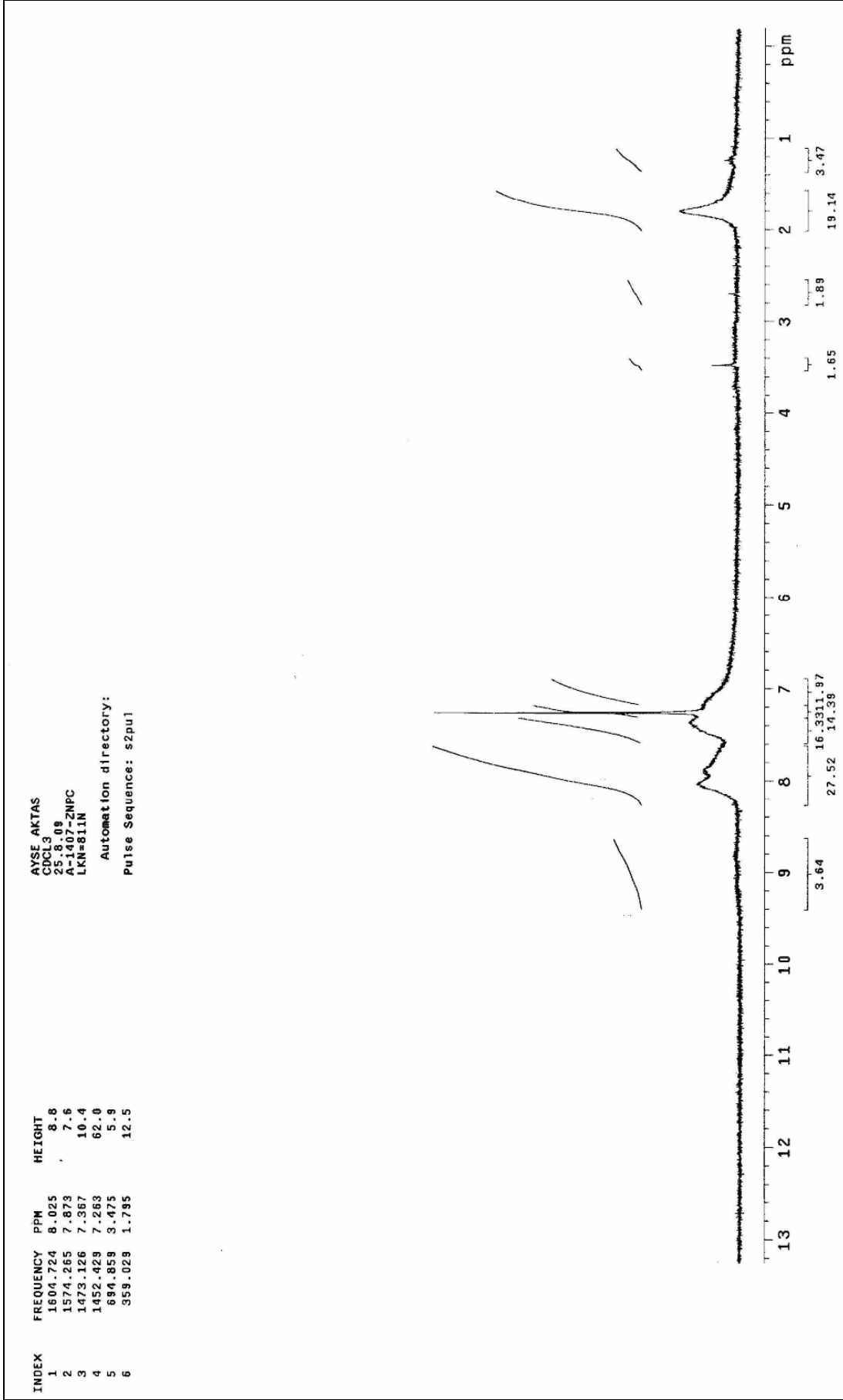
Ek Şekil 17. (8) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

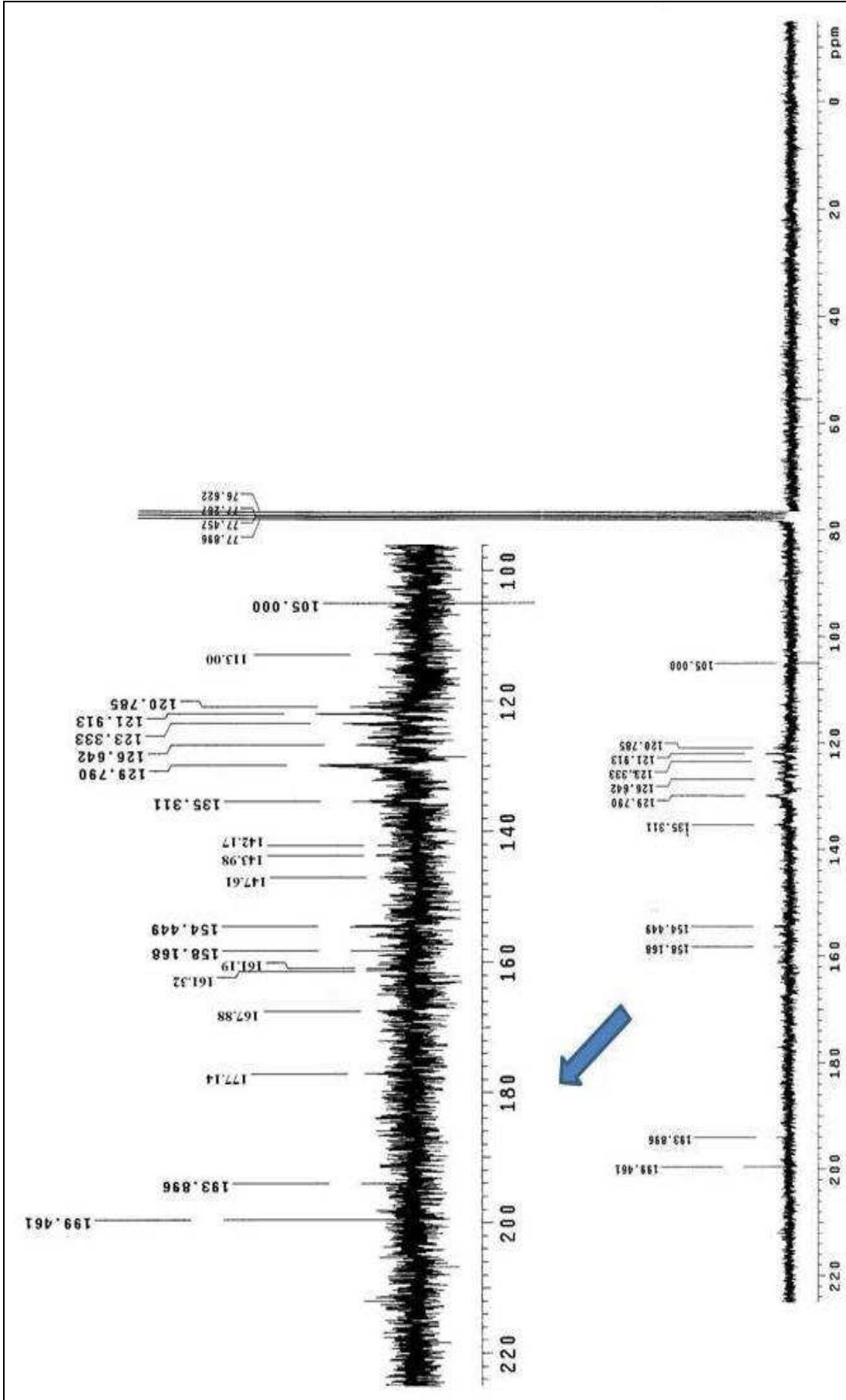


Ek Şekil 18. (8) bileşiğinin kütle spektrumu

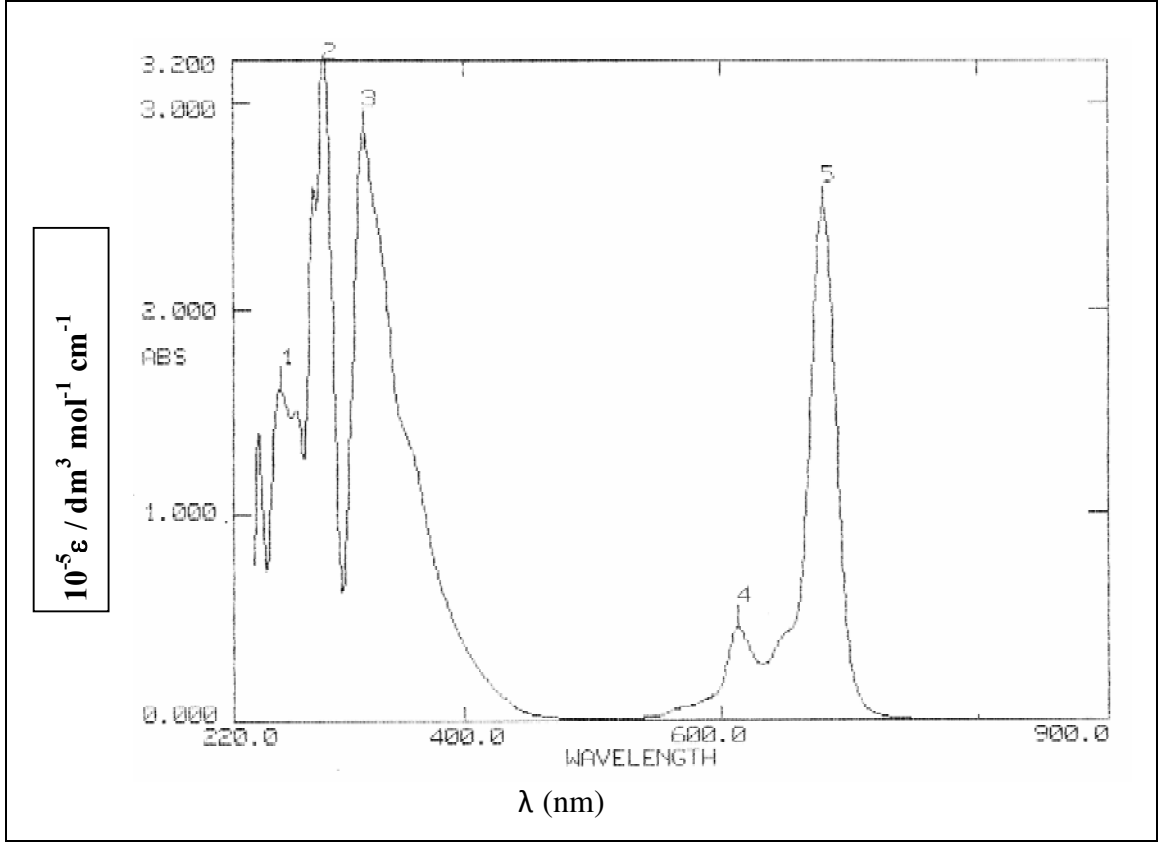


Ek Şekil 19. (9) bileşiğinin IR spektrumu

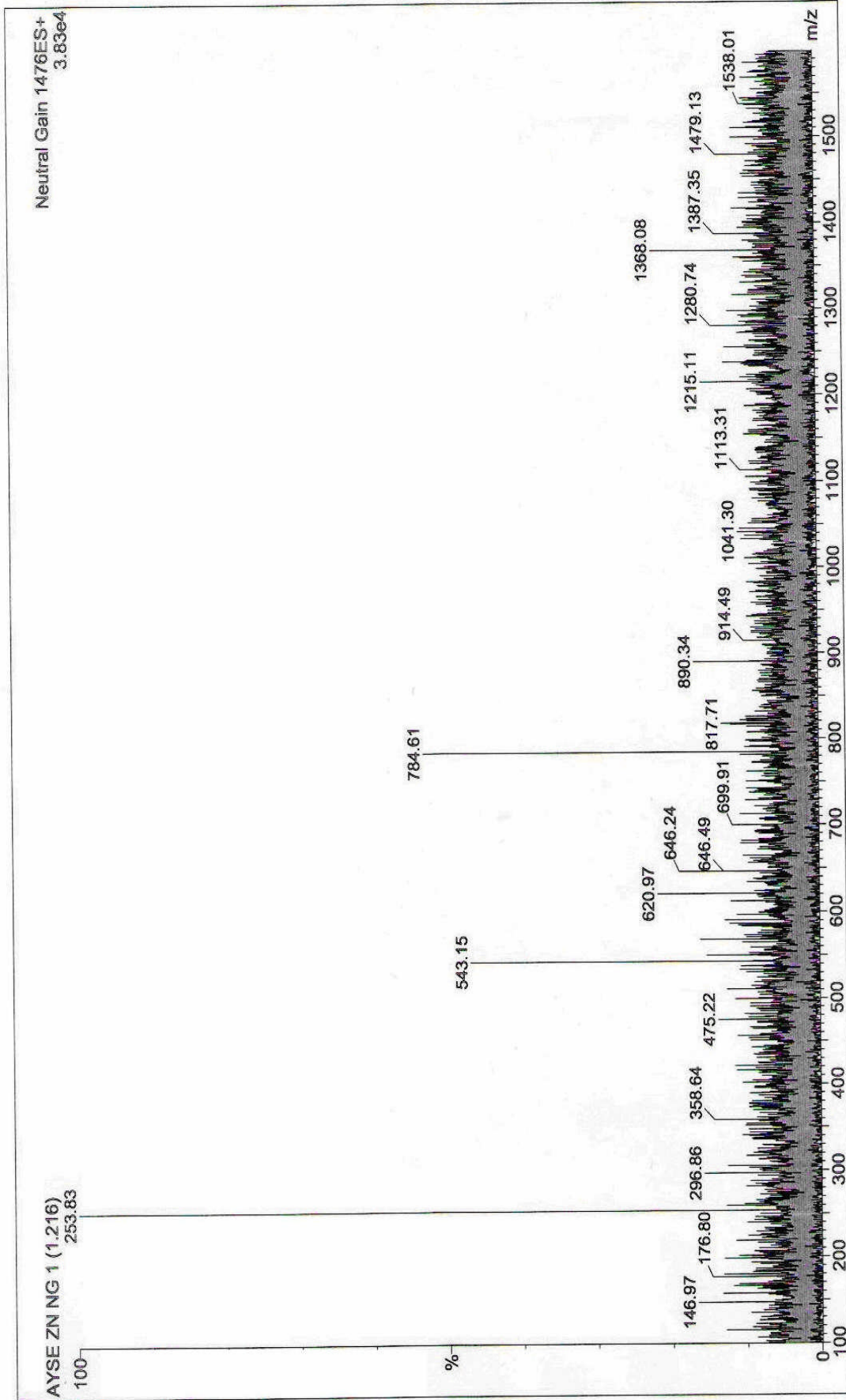
Ek Şekil 20. (9) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



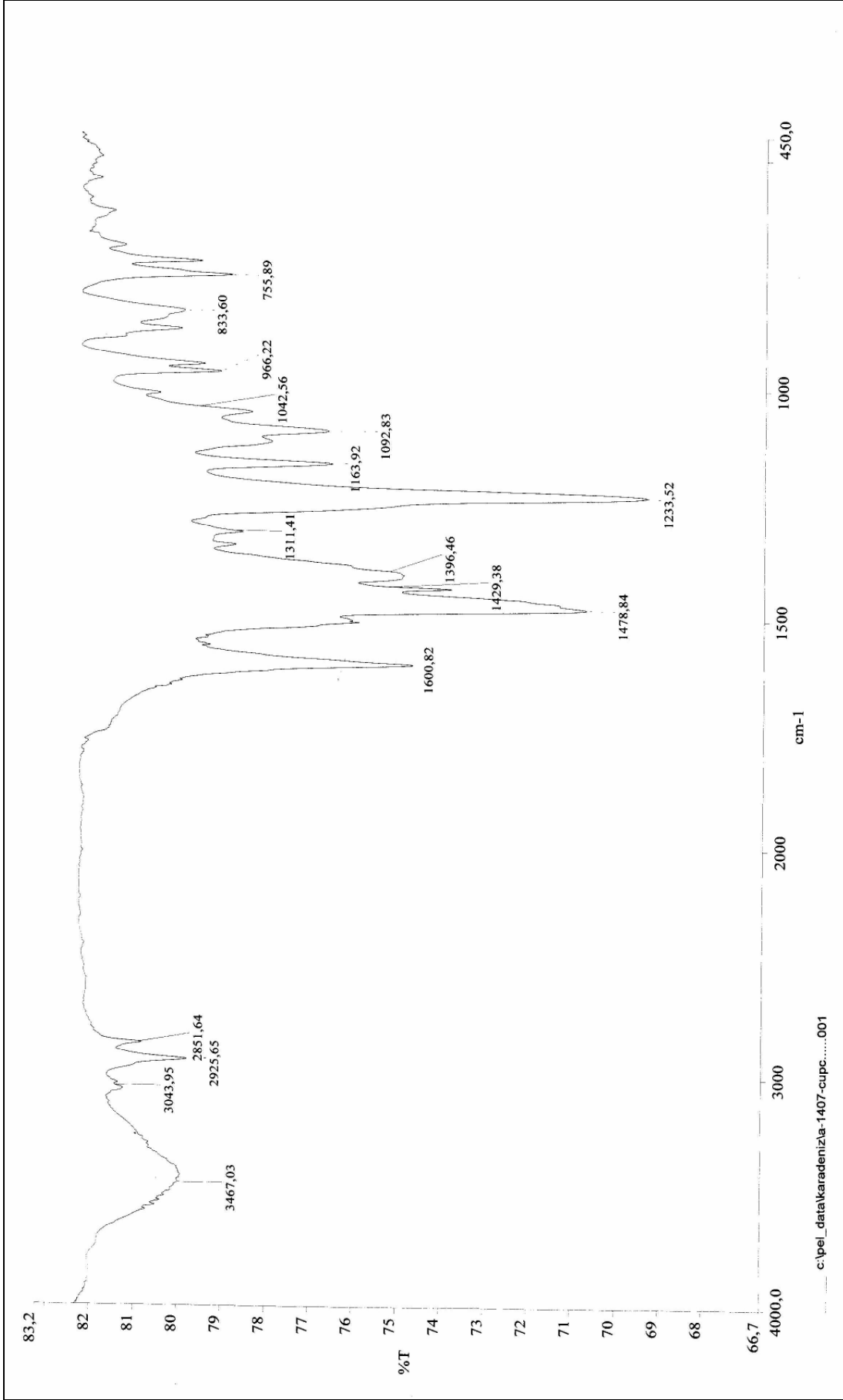
Ek Şekil 21. (9) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



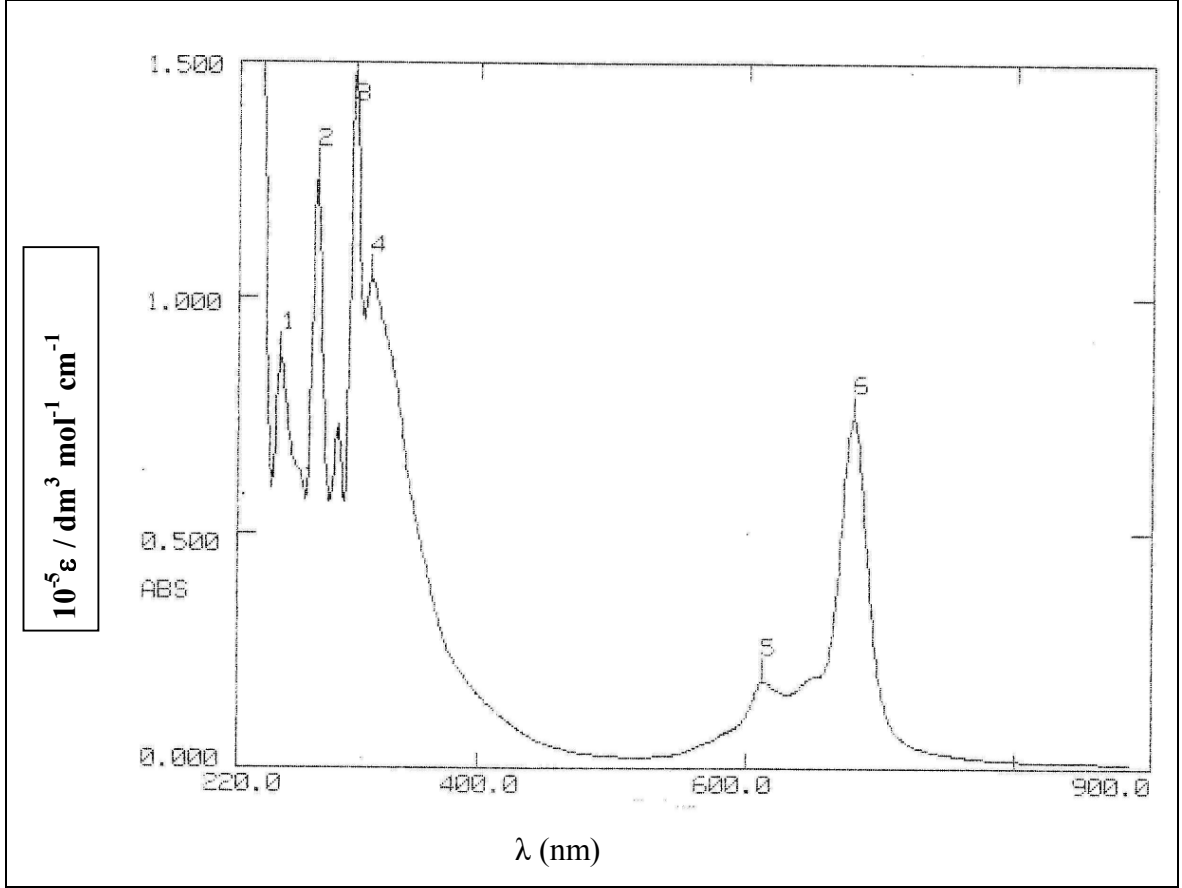
Ek Şekil 22. (9) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



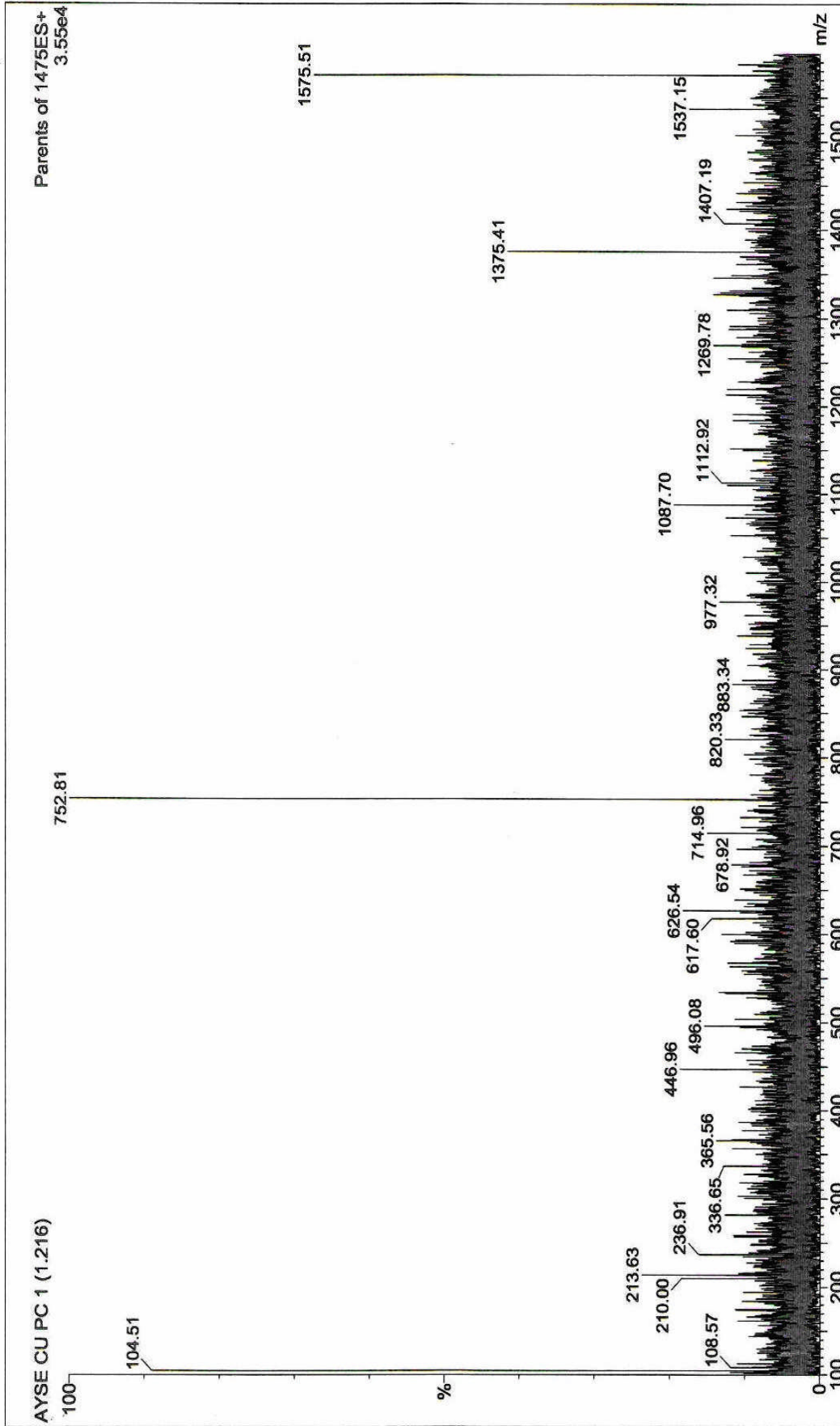
Ek Şekil 23. (9) bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 24. (10) bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 25. (10) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 26. (10) bileşiğinin kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1984 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2007'de aynı bölümü bitirdi. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.