

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**20-ÜYELİ CROWN ETER GRUBU İÇEREN SİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

127474

**Murat RAKAP**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**“Yüksek Lisans (Kimya)”**

**Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

127474

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30/07/2002**

**Tezin Savunma Tarihi : 26/08/2002**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Halit KANTEKİN**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yaşar GÖK**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA**

*H. Kanteğin*  
*Mustafa Usta*

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU**

*A. Kadioğlu*

**Trabzon-2002**

## ÖNSÖZ

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

Çalışmada 20-üyelik crown eter grubu içeren metallsiz ftalosiyanın ve nikel ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşviklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi ve Kimya Bölüm Başkanı Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Halit KANTEKİN ile Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a teşekkür ederim.

IR, UV-VIS ve NMR spektrumlarının alınmasındaki emeklerinden dolayı Uzman Muammer ERDÖL ve Uzman Miraç Nedim MISIR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Halil Zeki ŞAHİNBAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini gördüğüm sevgili ailemin tüm fertlerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışma, Tübitak Bilim Adamı Yetiştirme Grubu (TÜBİTAK-BAYG) tarafından desteklenmiştir.

Temmuz-2002

Murat RAKAP

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	VIII
TABLolar LİSTESİ .....	XI
SEMBOLLER LİSTESİ .....	XII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Crown Eterler .....	3
1.2.1. Crown Eterlerin Yapıları ve Adlandırılmaları .....	4
1.2.2. Crown Eterlerin Sentezi .....	5
1.2.3. Crown Eter Kompleksleri .....	6
1.2.4. Makrosiklik Etki .....	7
1.3. Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	8
1.3.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	8
1.3.2. Kükürt-Azot Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	9
1.3.3. Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	9
1.3.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler .....	10
1.4. Kriptandlar .....	11
1.4.1. Kriptandların Adlandırılmaları .....	11
1.4.2. Kriptand Kompleksleri .....	13
1.4.3. Kriptat Etki .....	15
1.5. Küresel Makrotrisiklik Polieterler .....	15
1.6. Silindirik Makrotrisiklik Polieterler .....	16
1.7. Ftalosiyanimler .....	17
1.7.1. Genel Sentetik Yöntemler .....	20
1.7.2. Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	21
1.7.2.1. Siklizasyon Reaksiyonlarıyla .....	21

1.7.2.1.1.	Ftalik Asitlerden .....	21
1.7.2.1.2.	Ftalik Anhidridlerden.....	22
1.7.2.1.3.	Ftalimidlerden.....	22
1.7.2.1.4.	2-Siyanobenzamidlerden .....	23
1.7.2.1.5.	Ftalonitrillerden .....	23
1.7.2.1.6.	İzoindolindiiminlerden.....	24
1.7.2.1.7.	1,2-Dibromobenzenden.....	25
1.7.2.2.	Halka Büyümesiyle Subftalosiyeninlerden.....	25
1.7.2.3.	Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyeninlerden.....	26
1.7.2.4.	Ftalosiyeninlerin Transformasyonu.....	27
1.7.2.4.1.	Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyeninlerden.....	27
1.7.2.4.2.	Metal-Free Ftalosiyeninlerden:.....	27
1.7.3.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları .....	28
1.7.3.1.	Substituentler ile Olan Reaksiyonlar .....	28
1.7.3.2.	Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar .....	29
1.7.3.3.	Katalitik Reaksiyonlar .....	29
1.7.4.	Genel Saflaştırma Yöntemleri .....	29
1.7.5.	Ftalosiyeninlerin Özellikleri .....	30
1.7.6.	Ftalosiyenin Türleri.....	30
1.7.6.1.	Metal Ftalosiyeninler .....	30
1.7.6.2.	Metal-Free Ftalosiyeninler .....	31
1.7.6.3.	Asimetrik Ftalosiyeninler .....	31
1.7.6.4.	Çözünür Ftalosiyeninler.....	34
1.7.6.5.	Polimerik Ftalosiyeninler.....	35
1.7.7.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	38
1.7.7.1.	UV/Vis Spektroskopisi .....	38
1.7.7.2.	NMR Spektroskopisi.....	39
1.7.8.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları .....	39
1.7.9.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	40
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
2.1.	Kullanılan Aletler .....	46
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	46

2.3.1.	4,5-Dibromo-1,2-Dihidroksibenzen Sentezi.....	46
2.3.2.	1,2-Bis[2'-(2"-hidroksietoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen Sentezi.....	47
2.3.3.	1,2-Bis[2'-(2"-( <i>p</i> -toluensülfoniloksi)etoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen Sentezi.....	47
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	48
2.4.1.	2 , 3 - (4' , 5' - Dibromobenzo) – 11 , 12 : 13 , 14 - di (1' , 2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien Sentezi .....	48
2.4.2.	2 , 3 - (4' , 5' - Disiyanobenzo) - 11 , 12 : 13 , 14 – di-(1' , 2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien Sentezi .....	49
2.4.3.	2 , 3 - (5' , 8' - dihidro - 5' , 8' - diiminobenzo) – 11 , 12 :13,14-di - (1' , 2' - fenil) - 1 , 4 , 7 , 10,15,18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien izoiminoindolin (3) Sentezi .....	50
2.4.4.	Tetrakis [11 , 12 : 13 , 14 – di (1' , 2' - fenil) - 1 , 4 , 7,10 , 15 , 18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trieno]-ftalosiyenin (4) Sentezi.....	51
2.4.5.	Tetrakis [11 , 12 : 13 , 14 – di (1' ,2' - fenil) - 1 , 4 , 7 , 10 , 15 , 18-hekzaoksasikloikosa-2 , 11 , 13 - trieno]-ftalosiyeninato nikel(II) (5) Sentezi .....	52
3.	BULGULAR.....	54
4.	TARTIŞMA .....	57
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
6.	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ .....	69

## ÖZET

Periferal pozisyonlarda dört tane 1,1'-bifenil crown eter birimi içeren yeni metal-free ve metaloftalosiyanın sentezlendi. Metal-free ftalosiyanın, reflaks sıcaklığında kuru 2-(N,N-dimetilamino)etanol ile 2,3-(4',5'-disiyanobenzo)-11,12:13,14-di-(1',2'-bifenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trien'in reaksiyonundan elde edildi. Ftalosiyanın metal türevi, kuru kinolin ortamında susuz NiCl<sub>2</sub> ile metal-free ftalosiyanınin reflaks sıcaklığındaki reaksiyonundan sentezlendi. İstenen simetrik ftalosiyanınler kolon kromatografisi ile ayrılmış ve yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV-VIS, FAB kütle spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Makrosiklik, Ftalosiyanın, Template Etki, Metaloftalosiyanın, Crown Eter, Agregasyon.

## SUMMARY

### **Synthesis and Characterization of Symmetrical Phthalocyanines Containing 20-Membered Crown Ether Units**

A new metal-free and metallophthalocyanine carrying four 1,1'-biphenyl crown ether units on peripheral positions have been synthesized. Metal free phthalocyanine was prepared by the reaction of 2,3-(4',5'-dicyanobenzo)-11,12:13,14-di-(1',2'-biphenyl)-1,4,7,10,15,18-hexaoxacycloeicosa-2,11,13-triene with dry 2-(N,N-dimethylamino)ethanol under reflux. Metal derivative of phthalocyanine was also synthesized by the anhydrous NiCl<sub>2</sub> and metal-free phthalocyanine in dry quinoline under reflux. The target symmetrical phthalocyanines were separated by column chromatography and characterized by elemental analysis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV-visible and FAB mass spectroscopies.

**Keywords:** Macrocycle, Phthalocyanine, Template effect, Metallophthalocyanine, Crown Ether, Aggregation

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.	Siklik polieter örnekleri .....	4
Şekil 2.	Bazı siklik polieterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları.....	5
Şekil 3.	Crown eterlerin sentezinde kullanılan yöntemler .....	6
Şekil 4.	Monoaza-18-crown-6 sentezi .....	8
Şekil 5.	Diaza-18-Crown-6 Sentezi .....	8
Şekil 6.	Diazatetraya-18-crown-6 sentezi.....	9
Şekil 7.	Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi.....	10
Şekil 8.	Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler .....	10
Şekil 9.	Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri.....	11
Şekil 10.	Bazı kriptandların adlandırılmaları.....	12
Şekil 11.	Kriptandların ana serilerine örnek .....	12
Şekil 12.	Diprotonlu kriptandların izomer yapıları .....	13
Şekil 13.	Küresel bir makrotrisiklik polieter sentezi.....	16
Şekil 14.	Diaza-12-crown-4 birimleri içeren simetrik silindirik makrotrisiklik polieter sentezi .....	17
Şekil 15.	Metal-free ftalosiyenin (PcH <sub>2</sub> ) ve metal ftalosiyenin (PcM).....	17
Şekil 16.	Subftalosiyenin (SubPc) ve superftalosiyenin (SuperPc).....	19
Şekil 17.	Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyeninler.....	20
Şekil 18.	Dilityum ftalosiyenin üzerinden metal ftalosiyenin sentezi .....	21
Şekil 19.	3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	21
Şekil 20.	3-Kloroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	22
Şekil 21.	Ftalimidler üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	23
Şekil 22.	2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	23
Şekil 23.	Ftalonitriller üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	24
Şekil 24.	İzoindolindiiminler üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	24
Şekil 25.	1,2-Dibromobenzen üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	25
Şekil 26.	Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	26
Şekil 27.	Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	26



Şekil 28.	Metal/Metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi.....	27
Şekil 29.	Metal-free ftalosiyanın üzerinden metal ftalosiyanın sentezi.....	28
Şekil 30.	Asimetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomerik karışımı .....	32
Şekil 31.	İki ftalonitrilin istatistiksel kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanın oluşumu.....	34
Şekil 32.	2,3- ve 1,4-substitue çözümler ftalosiyanınlar.....	35
Şekil 33.	Düzlemsel polimerize bakır ftalosiyanın [PcCu] <sub>n</sub> .....	36
Şekil 34.	Ladder polimer metal ftalosiyanın.....	37
Şekil 35.	PcH <sub>2</sub> ve PcNi'nin kloroformdaki absorpsiyon spektrumları .....	38
Şekil 36.	Tetrakis (benzo-15-crown-5) substitue metal ftalosiyanınin makrosiklik halka üzerinden NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> veya Ca <sup>2+</sup> ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi.....	41
Şekil 37.	PcH <sub>2</sub> (A) ve PcCu (B)'nin CHCl <sub>3</sub> içinde alınan absorpsiyon spektrumları. katyon konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değişiklikler. A için CH <sub>3</sub> COOK ve B için CH <sub>3</sub> COONa'nın metanoldeki çözeltileri kullanılmıştır.....	42
Şekil 38.	Substitue grup olarak 18-crown-6'yı içeren PcCu'nun absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler. a) Kloroform b) Diklorometan c) Piridin d) Etanol e) n-Butanol f) Metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agregasyona uğramaktadırlar .....	43
Şekil 39.	L iki dişli aksiyal ligandlar ile birbirine bağlanan metal ftalosiyanınlar .....	44
Şekil 40.	Makrosiklik halka olarak crown eter halkası içeren metal ftalosiyanınların L aksiyal ligandları ile istiflenmeleri.....	44
Şekil 41.	Crown eter substitue dimerik yapıli ftalosiyanınlarında katyonların makrosiklik halkalar ile sandviç kompleksler oluşturmaları sonucu meydana gelen agregasyon mekanizmasının şematik olarak gösterimi .....	45
Şekil 42.	(1) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu .....	48
Şekil 43.	(2) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu .....	50
Şekil 44.	(3) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu .....	51

Şekil 45. (4) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu .....	52
Şekil 46. (5) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu .....	53



## TABLULAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.	Sentezi Gerçekleştirilen Bileşiklerin IR Spektral Değerleri (KBr, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ).....	54
Tablo 2.	Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Değerleri.....	54
Tablo 3.	Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz ve Fiziksel Değerleri .....	55
Tablo 4.	Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektral Değerleri .....	55
Tablo 5.	Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektral Değerleri ( $\delta = \text{ppm}$ ) .....	56

## SEMBOLLER LİSTESİ

CDCl <sub>3</sub>	: Dötero Kloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: (N,N-Dimetilamino)etanol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime Noktası
(FAB)	: Hızlı Atomik Bombardıman
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
[M+1] <sup>+</sup>	: Moleküler İyon Piki
nm	: Nanometre
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
Pc	: Ftalosiyenin
PcH <sub>2</sub>	: Metal-Free Ftalosiyenin
PcM	: Metal Ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süperftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
δ (ppm)	: Kimyasal Kayma Değeri
λ <sub>max</sub>	: Maksimum Dalga Boyu

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern prensipler Alfred Werner tarafından açıklanmıştır. Koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşur ve iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [1]. Bu bilim dalı, metal iyon veya atomunun elektron alıcısı (akseptör) olarak, elektron fazlalığı olan elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını kapsamaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu elektron verici (donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Metal ile reaksiyona giren maddede (ligand) donör özelliğe sahip iki veya daha fazla grubun bulunması halinde, reaksiyon sonucu oluşan kompleks bileşikte bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak isimlendirilir. Metal ile reaksiyona giren bu liganda da şelat teşkil edici denir [2].

Ligandların donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu nedenle kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebeplerden dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen ilk teori Linus Pauling tarafından geliştirilen Valans Bağ Teorisi'dir. Bu teori ; merkez atomunun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, söz konusu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığını ve bu nedenle oluşan sigma ( $\sigma$ ) bağlarını esas alır. Kompleks geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin (d) orbitallerinin elektriksel alandaki davranışlarını gözönüne almaz.

Kristal Alan Teorisi'nde ise metal-ligand bağının iyonik karakter taşıdığı kabul edilerek, Valans Bağ Teori ile açıklanamayan çok sayıda molekülün yapısı 1950'li yıllarda aydınlatılabilmektedir.

Molekül Orbital Teorisi'nde kimyasal bağın kuantum mekaniğine göre incelenmesi yapılırken, moleküller orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilirler [3].

Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayiinde boyar madde, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, ilaç sanayiinde flotasyon aracı olarak, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki "hem" in prostetik grubu, bu tür bileşiklere bir örnektir. Bu yapıda demir, pirrol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Yine bitkilerdeki fotosentez olayını katalizleyen, hayati bir öneme sahip "klorofil" yeşil bir pigment olup, bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler, biyolojik katalizörlerdir [4]. Ayrıca bu tür doğal yapıları aydınlatmada kolaylık sağlaması ve değişik kullanım alanları oluşturması amacıyla, koordinasyon bileşikleri ile ilgili yeni sentez çalışmaları da yapılmaktadır. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ancak seçilecek yöntem ve teknik, büyük ölçüde, elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [5].

Klorofil türü doğal komplekslerin türevi olarak koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve bu yüzyılın başından beri sentezlenmekte olan "ftalosiyanimler", iyi birer mavi ve yeşil boyarmadde olarak bilinmektedirler. Endüstriyel öneme sahip olan bu maddelerin üretimi yılda 50000 tonu aşmaktadır ve temel olarak mürekkeplerde, plastik renklendiricilerinde, metal yüzey kaplayıcılarında, pamuk ve diğer kumaşların boyanmasında boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda keşfedilen ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ftalosiyanimler, çok farklı kullanım alanları bulmuşlardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- Yeni kırmızıya hassas fotokopi uygulamaları
- Enerji üretimi ve fotovoltaik pil üretimi
- Renkli sıvı kristal görüntüleyici uygulamaları
- Lazer boya
- Kanseri tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak

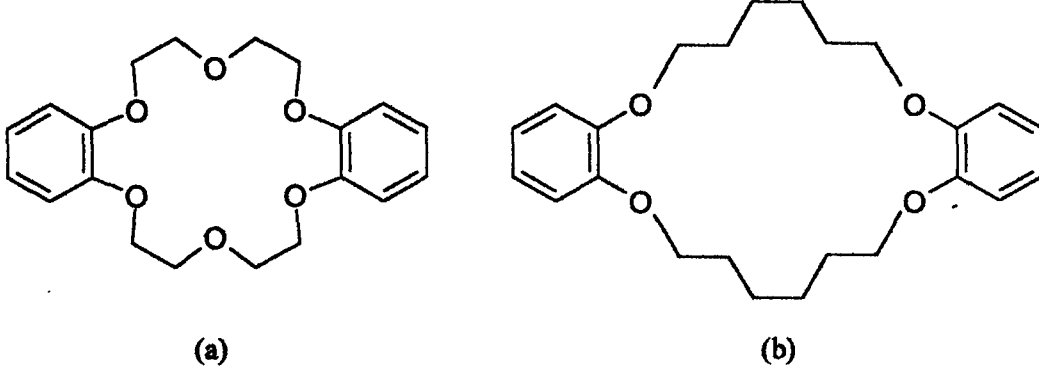
- Elektronik görüntüleyici türlerinde sıvı kristal ekran olarak
- Kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanımı
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalar
- Doğadaki atık kükürdü kontrol katalizörleri
- Fuel-oil ( $O_2$  ve  $H_2$  ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektrokatalizör olarak
- Moleküller metaller ve iletken polimerler

Bunlara ilave olarak, ftalosiyanınlerden, canlı yapılarda oluşan doğal porfirin bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin ortaya konulması çalışmalarında da yararlanılmaktadır [6].

## 1.2. Crown Eterler

Bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter'in 1-butanollü ortamda bis(2-kloroetil)eter ile az miktarda katehol içeren 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiran'ın sodyum tuzu arasındaki reaksiyonundan eldesi sırasında, çok az miktarda beyaz, lifli, kristalin bir yan ürün elde edildi. Elde edilen bu ürünün birçok alkali ve toprak alkali metal tuzuyla kararlı kompleksler oluşturabilen bir siklik polieter olan 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklootadeka-2,11-dien (Şekil 1a) olduğu belirlendi [7].

Luttringhaus ve Ziegler siklik polieterleri rezorsinol'den, Adams ve Whitehill ise hidrokinon'dan sentezlediler. Luttringhaus siklik polieterleri ayrıca hidrokinon ile 1,5- ve 2,6-dihidroksinaftalenlerden, 4,4'-dihidroksidifenil ile 4,4'-dihidroksidifenilmetandan ve 4,4'-dihidroksidifenil eterden sentezledi. Luttringhaus ve Sichert-Modrow 2,3,12,13-dibenzo-1,4,11,14-tetraoksasikloikosa-2,12-dien (Şekil 1b) ve 2,3,12,13,22,23-tribenzo-1,4,11,14,21,24-hekzaoksasiklotriakonta-2,12,22-trien'i sentezlediler. Ackman, Brown ve Wright 2,2,7,7,12,12,17,17-oktametil-21,22,23,24-tetraoksakuateren'i aseton ile furan'ın kondenzasyonu sonucu elde etmeyi başardılar. Stewart, Waddan ve Borrowes etilen oksidin siklik tetramerini, Down, Lewis, Moore ve Wilkinson ise propilen oksidin siklik tetramerini sentezlediler.



Şekil 1. Siklik polieter örnekleri

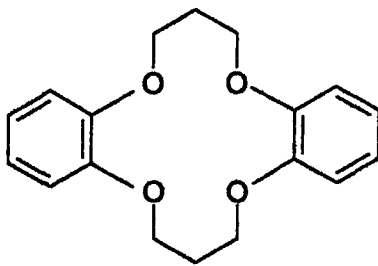
### 1.2.1. Crown Eterlerin Yapıları ve Adlandırılmaları

Siklik polieterlerin birçoğunun adı tekrarlanan kullanımlar için gereksiz olduğundan, bunlar için kısaltılmış adlar türetilmiştir. İlk siklik polieter (Şekil 1a), moleküler modelinin bir kral tacına benzemesi nedeniyle “crown” olarak adlandırıldı. Dolayısıyla siklik polieterler de crown bileşiklerinin bir sınıfı olarak adlandırıldı [7].

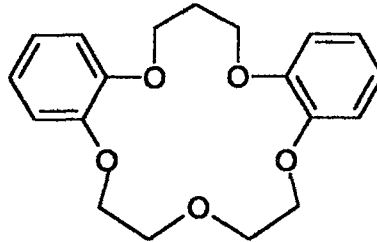
Siklik polieterler için türetilen kısaltılmış adlandırma için aşağıdaki sıra izlenmiştir:

1. Hidrokarbon halkalarının türü ve sayısı
2. Polieter halkasındaki toplam atom sayısı
3. Sınıf adı, crown
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

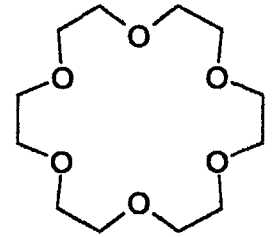
Hidrokarbon halkalarının ve oksijen atomlarının yerleşimi birçok durumda mümkün olduğunca simetriktir ve istisnalar *asym* ile gösterilir.



Dibenzo-14-crown-4

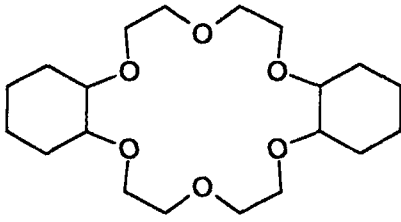


Dibenzo-16-crown-5

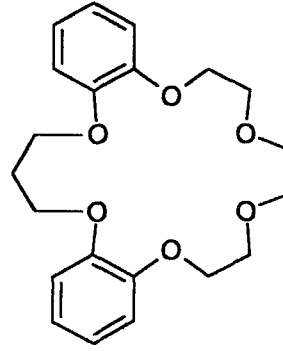


18-crown-6





Disiklohekszil-18-crown-6



asym-Dibenzo-19-crown-6

Şekil 2. Bazı siklik polieterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları

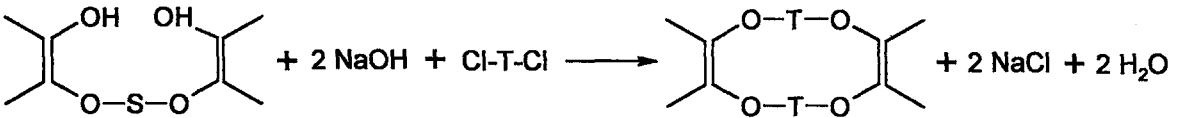
### 1.2.2. Crown Eterlerin Sentezi

Siklik polieterleri sentezlemek için kullanılan beş farklı yöntem aşağıda gösterilmektedir. Burada R, S, T, U ve V özdeş yada özdeş olmayan divalent organik grupları göstermektedir [7].

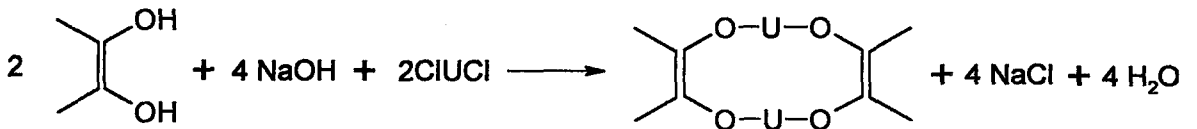
#### Yöntem A:

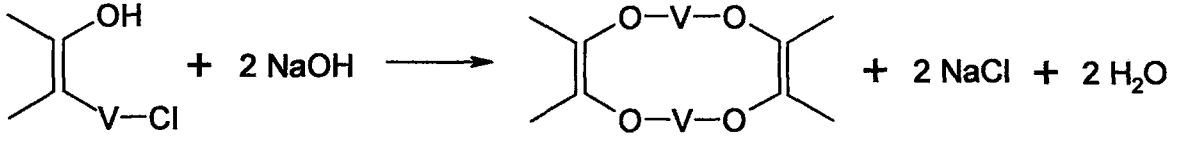


#### Yöntem B:



#### Yöntem C:



**Yöntem D:**

Şekil 3. Crown eterlerin sentezinde kullanılan yöntemler

Yöntem E ise p-dioksan içerisinde katalizör olarak rutenyum dioksit kullanılarak benzo bileşiklerinin 1,2-sikloheksil türevlerine hidrojenasyonunu içermektedir.

Yöntem B, iki veya daha fazla benzo grubu içeren bileşiklerin sentezi için en uygun olanıdır. Ayrıca bu yöntemle en yüksek verimli sentezler gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem kullanılarak %27 verimle dibenzo-14-crown-4 ve %80 verimle dibenzo-18-crown-6 elde edilmiştir.

**1.2.3. Crown Eter Kompleksleri**

Siklik polieterlerin birçoğu, periyodik tablonun aşağıdaki gruplarına ait elementlerin tuzlarıyla kompleks oluşturur: IA ve IB'nin tamamı, IIA'nın çoğu, IIB'nin bazıları ve IIIA, IIIB, IVB'nin birkaçı.

Bu bileşikler, polieter halkasında simetrik olarak yerleşmiş negatif yüklü oksijen atomlarıyla kation arasında iyon-dipol etkileşimi ile oluşturulurlar [7].

Oluşum için gerekli şartlar ve kompleks kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır:

1. İyon ve polieter halkasındaki kavitenin bağlı büyüklükleri
2. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı
3. Oksijen atomlarının yerleşimi
4. Oksijen atomlarının simetrik olarak yerleşmesi
5. Oksijen atomlarının bazikliği
6. Polieter halkasındaki sterik engellemeler
7. İyonun çözücü ile birleşme eğilimi
8. İyonun elektriksiz yükü

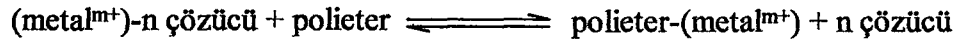
İyon, polieter halkasının kavitesine yerleşmek için çok büyükse kararlı bir kompleks oluşturulamaz.

Oksijenlerin polieter halkasında simetrik olarak dağılması ve yerleşimin uygun olması koşuluyla, artan oksijen atomu sayısı bir kompleksin kararlılığını artırmaktadır.

Oksijen atomlarının bazikliği artarsa kompleks kararlılığı da artar. Aromatik bir karbona bağlı oksijen atomu, alifatik karbon atomuna bağlı oksijen atomundan daha az baziktir.

Polieter halkasındaki sterik engellemeler de kompleks oluşumunu etkilemektedir.

Kompleksler aşağıdaki eşitliğe göre oluştururlar:



Dolayısıyla, belirli bir iyonun kompleks oluşumu, iyonun çözücü ile kuvvetlice etkileşmesi durumunda azaltılabilir yada engellenebilir.

#### 1.2.4. Makrosiklik Etki

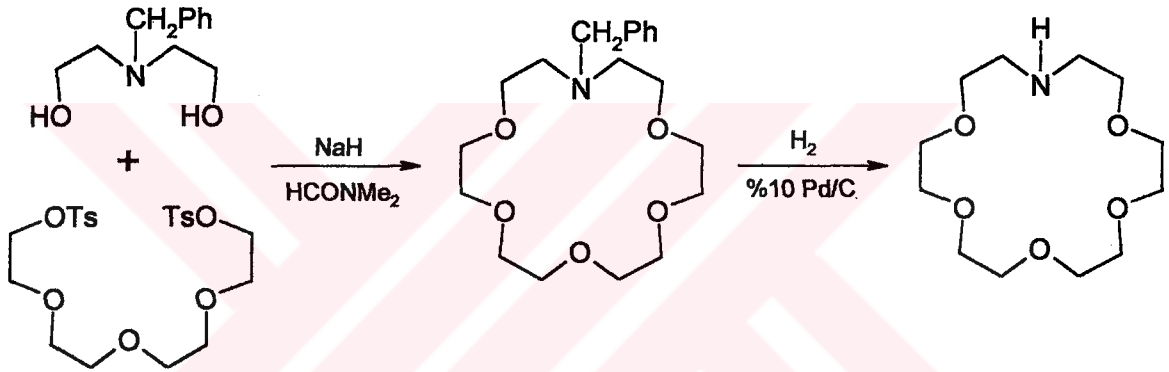
Siklik ligandların komplekslerinin, benzer bileşimdeki açık zincirli analoglarınıninkine oranla daha kararlı oldukları yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Cabbiness ve Margerum, bu ekstra kararlılığı “makrosiklik etki” olarak adlandırdılar [8]. Siklik tetraamin ligandları üzerinde yapılan çalışmalarda,  $\text{Cu}^{2+}$  için makrosiklik etkinin, çok dişli amin komplekslerinde gözlenen şelat etkisinden 10 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Siklik polieterler, karşın olan açık zincirli analoglarına oranla çok daha kararlı kompleksler oluştururlar. Makrosiklik etkinin entalpik yada entropik kaynaklı olup olmadığı saptanamamıştır.

### 1.3. Karışık Donörlü Makrosiklikler

#### 1.3.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Makrosiklik aza polieterler, seyreltik şartlarda  $\alpha, \omega$ -diaminler ile  $\alpha, \omega$ -diasid diklorürlerin kondenzasyonunu takiben anahtar makrosiklik bislaktam intermediatlarının hidrür veya diboran ile indirgenmesi sonucu yüksek verimlerle elde edildiler [9].

Makrosiklik aza polieter, alkilendirme ile sentezlenmiştir. N-benzil dietanolamin ve tetraetilenglikol ditosilat arasındaki reaksiyon sonucu oluşan N-benzilazacrown bileşiğinin hidrojenolizi ile monoaza-18-crown-6 elde edildi [10].

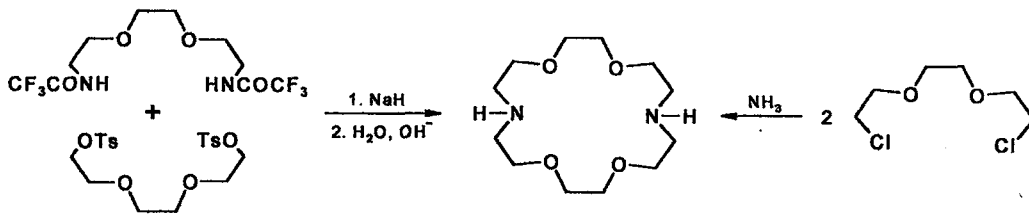


Şekil 4. Monoaza-18-crown-6 sentezi

Diaza-18-crown-6 ise,

a) Trietilenglikol ditosilatın  $\alpha, \omega$ -bistrifloroasetamid'den türeyen dianyon ile reaksiyonunu takiben trifloroasetil gruplarının hidrolizi sonucu,

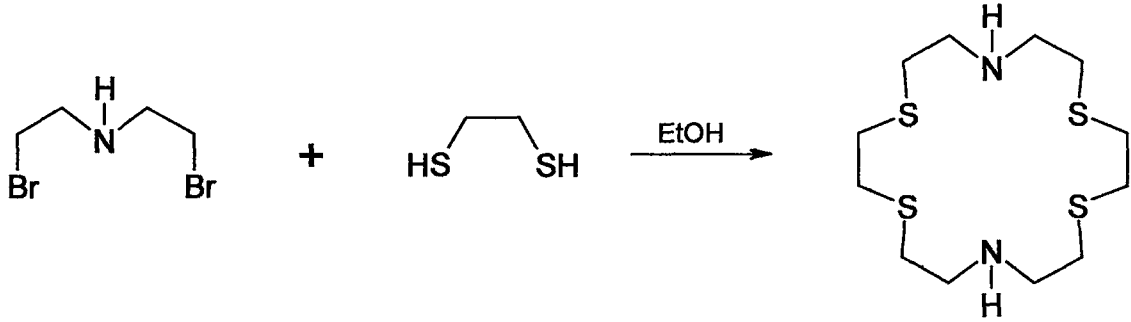
b)  $\alpha, \omega$ -Diklorürün aşırı miktarda  $\text{NH}_3$  ile reaksiyonu sonucu, düşük verimlerle elde edildi [11].



Şekil 5. Diaza-18-Crown-6 Sentezi

### 1.3.2. Kükürt-Azot Karışık Donörlü Makrosiklikler

Diazatetrtatya-18-crown-6- türevi, dibromür bileşiği ile etan ditiyol'ün etanollü ortamda high-dilution şartlarda reaksiyonundan elde edildi [10].

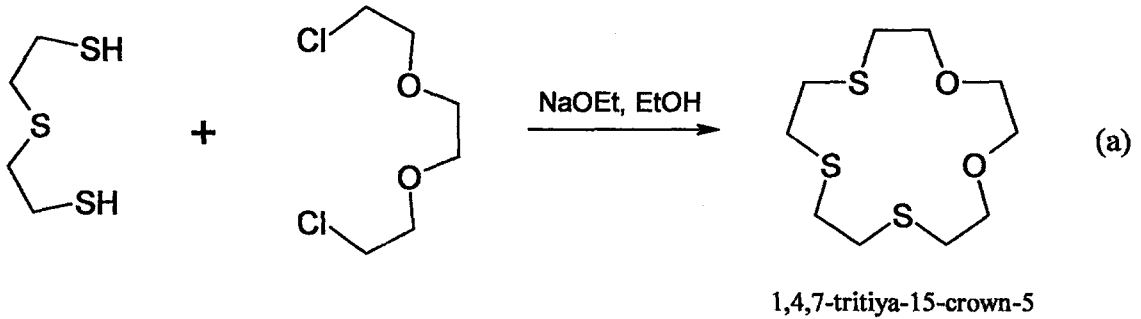


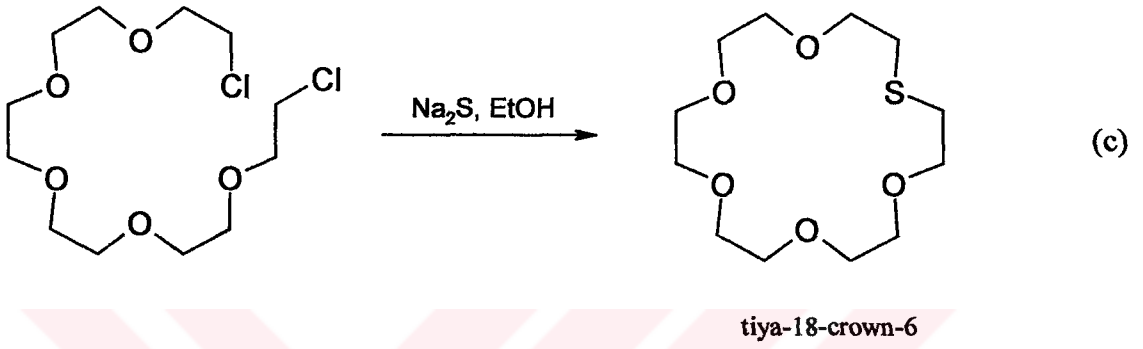
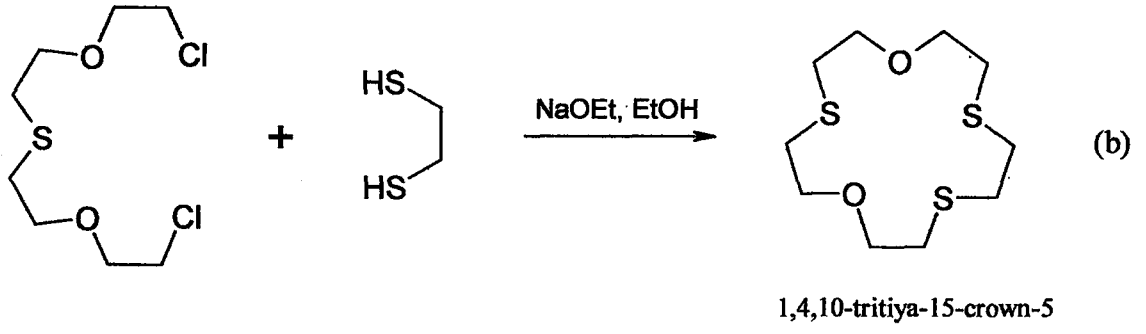
Şekil 6. Diazatetrtatya-18-crown-6 sentezi

### 1.3.3. Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Tiyacrown eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir  $\alpha,\omega$ -oligoetilenglikol diklorür ile bir  $\alpha,\omega$ -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonunu içermektedir [12].

- $\alpha,\omega$ -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile sodyum sülfür'ün reaksiyonundan

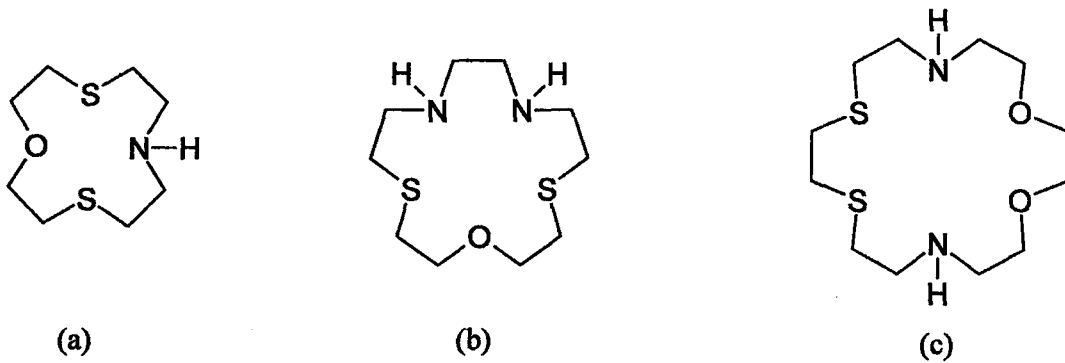




Şekil 7. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

### 1.3.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

(a), (b) ve (c) ile gösterilen sistemler alkilendirme ve açilendirme-indirgenme işlemleri kullanılarak sentezlenmiştir [13].

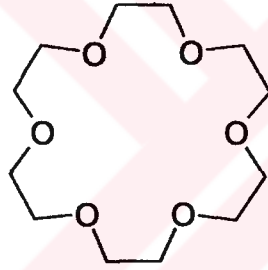


Şekil 8. Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler

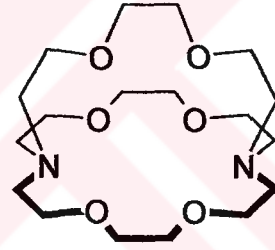
## 1.4. Kriptandlar

Pedersen'in crown eterleri keşfettiği yıllarda Fransa'da Jean Marie Lehn, nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme reaktiflerini geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosiklinin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren crown eterleri sentezledi. Bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğunu belirledi [14]. Lehn ve arkadaşları, iki halka içeren bu yeni makrosiklik ligandlar için Yunanca'da "gizli, saklı" anlamına gelen "kriptand" ismini önerdiler. Katyonlar kriptandların kavitesi içine tamamen yerleştiği zaman kompleks "kriptat" olarak isimlendirilir.

Bu çalışmalarından dolayı Pedersen ve Lehn, Cram ile birlikte 1987 Nobel Kimya ödülüne layık görüldüler. Onların bu keşifleri sınırları hala belirlenememiş geniş bir araştırma alanının doğmasına sebep olmuştur.



Crown eter



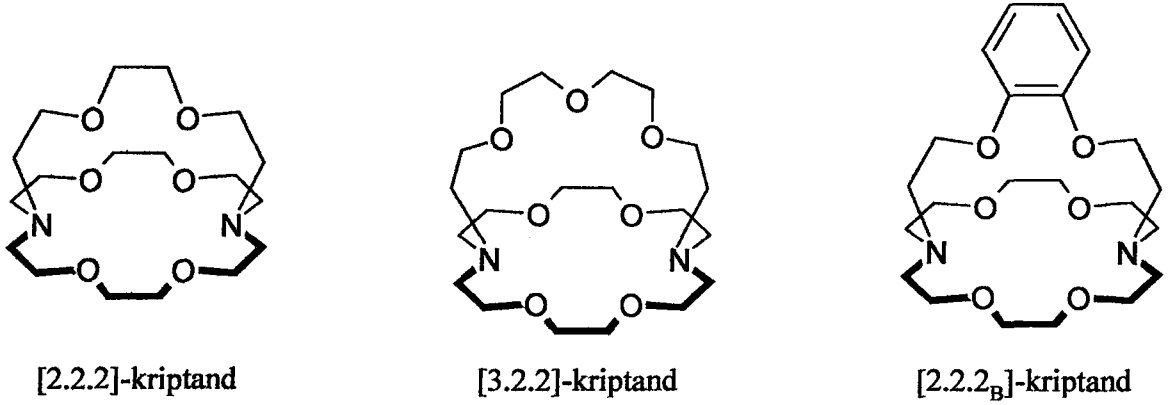
Kriptand

Şekil 9. Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri

### 1.4.1. Kriptandların Adlandırılmaları

Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasında standart IUPAC yaklaşımının bir değişimini önerdi. Bu amaçla, kriptandların etilenoksi (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) blokları ve düzenli olarak sıralanmış donör atomlardan oluştuğunu kabul etti. Bunun sonucu olarak, her biri üç etilenoksi birimine ve iki oksijen atomuna sahip olan üç ayrı zincirden oluşmuş bir kriptand "[2.2.2]-kriptand" olarak adlandırıldı. Eğer iki trietilenoksi ve bir tetraetilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen donörlerinin sayısı 2,2 ve 3 olacaktır. Bu bileşik de "[3.2.2]-kriptand" yada sadece "[3.2.2]" olarak adlandırılacaktır. Fakat [2.2.2]-kriptand'ın köprülerinden biri bir benzen halkası içerirse, yapının nasıl tasarlanacağı

sorunu ortaya çıkmaktadır. Lehn, halkanın mevcudiyetini göstermek için B sembolünü kullandı. Fakat, bu sadece kriptandın bir aromatik halkaya sahip olduğunu ifade etmekte ve orto-, para- yada meta- konumunda olup olmadığı hakkında bilgi vermemektedir. Şekil 10 bazı kriptandların adlandırılmalarını göstermektedir.



Şekil 10. Bazı kriptandların adlandırılmaları

Kriptandların ana serilerine örnek teşkil etmesi bakımından Şekil 11'deki yapı verilebilir. High-dilution yöntemleri, bu kafes yapıların sentezlenmesine önemli katkılarda bulunmuştur [15].

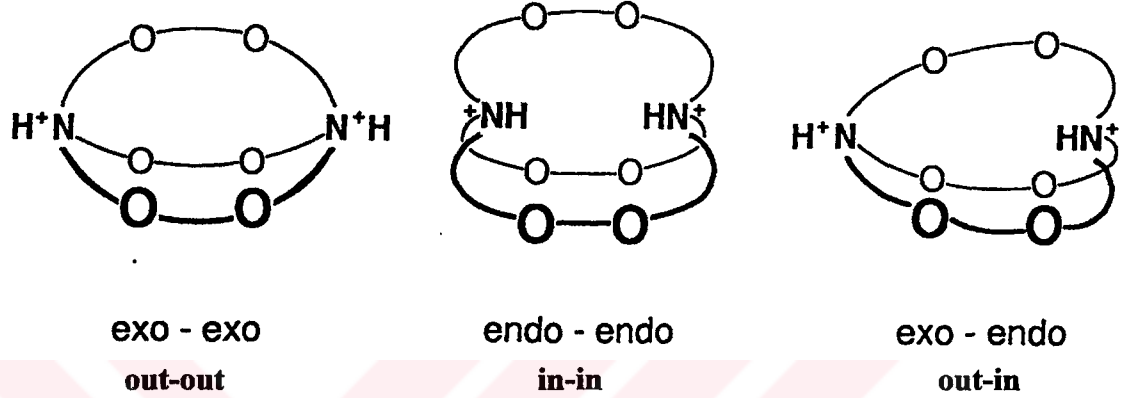
The image shows a chemical structure of a cryptand with two nitrogen atoms and six oxygen atoms. The structure is labeled with 'm' and 'n' to indicate the number of methylene groups in the rings. The structure is shown in a perspective view.

<u>m</u>	<u>n</u>	<u>Kısaltma</u>	<u>Tahmini kavite çapı (Å)</u>
0	0	1.1.1	1.0
0	1	2.1.1	1.6
1	0	2.2.1	2.2
1	1	2.2.2	2.8
1	2	3.2.2	3.6
2	1	3.3.2	4.2
2	2	3.3.3	4.8

Şekil 11. Kriptandların ana serilerine örnek



Köprü azotlarından her birinin moleküler kavitenin içine veya dışına yönelmesi sonucu kriptandlar üç izomerik yapıda bulunurlar. Bu izomerler “in-in”, “in-out” ve “out-out” olarak isimlendirilebilir. Şekil 12’de diprotonlu kriptandların bu muhtemel üç konformasyonu görülmektedir [16]. Katı fazda, [2.2.2]’nin “in-in” düzenlemesinde olacağı gösterilmiştir.



Şekil 12. Diprotonlu kriptandların izomer yapıları

#### 1.4.2. Kriptand Kompleksleri

Kriptand [2.2.2] gibi makrobisiklik ligandlar, üç köprü ile bağlanmış iki köprübaşı atomuna (azot, karbon, fosfor, vb.) sahiptirler. Bunlar genellikle küreseldirler ve kararlı kompleksler oluşturmak için kafes yapılı kaviterinde metal iyonlarını sarıp kuşatabilme yeteneğine sahiptirler. İlk kriptand olan [2.2.2]’nin 1968 yılında Lehn ve arkadaşları tarafından sentezinden beri, çok fazla sayıda makrobisiklik ve makropolisiklik bileşik sentezlenmiş ve bunların kompleksleşme özellikleri incelenmiştir [18].

Kriptandların kararlı kompleksler oluşturmasında boyut-uyum ilişkisi, kriptandların simetrisi, etilen grubunun propilen ile yerdeğiştirmesi, benzo substitusyonu ve çözücü gibi faktörler rol oynamaktadır.

Kriptandların üç boyutlu kaviteri nispeten rijit bir yapıya neden olur. Kriptand komplekslerinin termodinamik kararlılıkları, katyon büyüklüğünün ve kriptand kavite çapının uyumuna kuvvetlice bağlıdır. Kriptand [2.1.1]  $Li^+$ ’yı, [2.2.1]  $Na^+$ ’yı, [2.2.2]  $K^+$ ’yı boyut-uyum ilişkisi nedeniyle kuvvetlice bağlamaktadır [19, 20].

Simetri, kriptandın kompleksleşme özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Lukyanenko ve arkadaşları, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kompleks kararlılığının kriptand simetrisine oldukça bağlı olduğunu bildirdiler [21]. Bir seri propilen- ve 2-hidroksipropilen-substitue kriptandın kompleksleşme özelliklerini incelediler. Kriptand [2.2.1] ve [2.2.2] ile karşılaştırıldığında, iki propilen yada 2-hidroksipropilen biriminin katılması, moleküler simetride bir azalmaya neden olur. Birçok durumda, bu daha düşük simetrik kriptandlar, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile karşın olan [2.2.1] ve [2.2.2] kriptandlardan daha az kararlı kompleksler oluştururlar. Aynı etki Bradshaw ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir [17].

Kriptand köprülerindeki etilen birimleri propilenler ile yerdeğiştirdiğinde, metal-iyon kompleksleşmesinde büyük bir değişim gözlenmektedir. Propilen grubu etilen grubundan daha uzun olduğu için, moleküle propilen birimlerinin katılmasıyla kavitenin genişleyeceği ve oluşan ligandın da seçici olarak daha büyük bir katyonu bağlayacağı düşünülebilir. Fakat gerçek kompleksleşme davranışı düşünüldüğü kadar basit değildir. Altı üyeli şelat halkalarının oluşumu nedeniyle, propilen içeren kriptand genellikle küçük metal iyonlarını bağlama eğilimindedir [22].

Benzo ve diğer substituentlerin kriptandların kompleksleşme özelliklerine etkileri bazı araştırma grupları tarafından incelenmiştir [23,24,25]. Benzen halkalarının kriptandlara katılması, genellikle metal iyonunun bağlanma ve seçimliliğini azaltmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kompleks oluşumu durumunda, kriptandın benzo-substitusyonu aşağıdaki etkilere yol açabilir [16]:

- a) Benzen halkası bir karbon-karbon tekli bağı ile karşılaştırıldığında daha kısa bağı olduğundan kavite büyüklüğü azalır.
- b) Kriptandın rijitliği artar.
- c) Benzen halkası, komşu oksijen donör atomlarının bazlığını azaltır.
- d) Kriptand kalınlığı benzo substituentlerinin sayısı ile artar. Benzo-substitue kriptandlar gibi daha kalın ligandlar, katyonları çözücünden koruyarak kompleks kararlılığını azaltırlar. Bu etki, çözücünün artan dielektrik sabitiyle artmaktadır.

Çözücü de kriptand komplekslerinin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Metanol ortamında kriptandların katyonlarla 1:1 reaksiyonu için kararlılık sabitleri, onların sudaki aynı reaksiyonunun kararlılık sabitlerinden daha büyüktür [26].

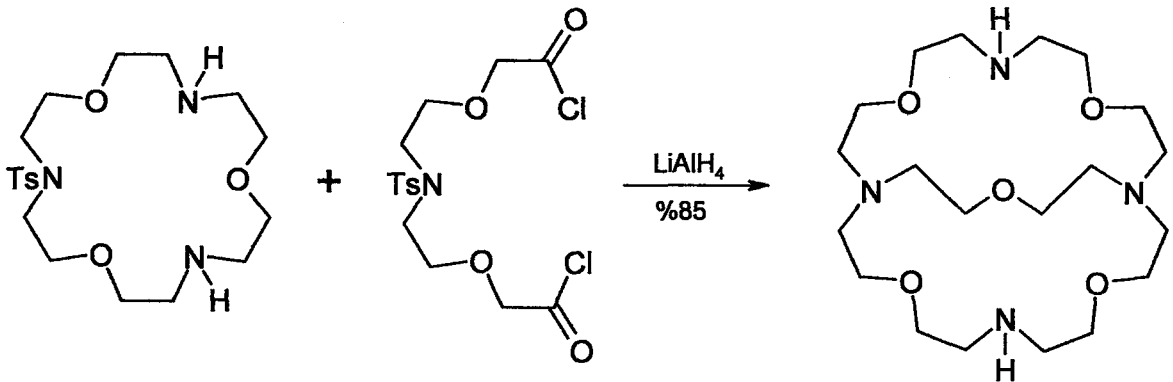
### 1.4.3. Kriptat Etki

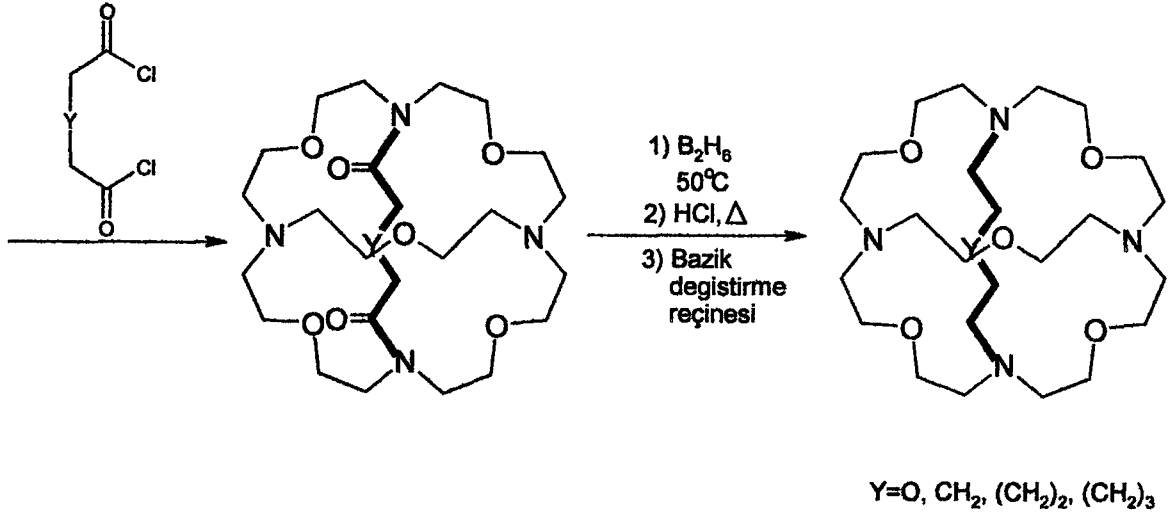
Makrobisiklik ligandlar tarafından oluşturulan komplekslerin, makrosiklik ligandlarınkinden daha kararlı oldukları Lehn ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [27]. Kararlılıktaki bu artış, makrosiklik etki olarak adlandırılan etkiden daha belirgindir ve “kriptat etki” yada “makrobisiklik kriptat etki” olarak adlandırılır. Kauffmann ve arkadaşları,  $K^+$ -2.2.2 kompleksinin oluşumu ile ortaya çıkan termodinamik değerleri  $K^+$ - $Cy_2-18C_6$  kompleksininki ile karşılaştırdıklarında kriptat etkinin entalpik kaynaklı olduğuna karar verdiler [28].  $Ca^{2+}$  ve  $Ba^{2+}$ 'nın monosiklik ve bisiklik ligandlarla oluşturduğu komplekslerin kararlılık değerleri arasındaki benzer karşılaştırmalar da kriptat etkinin entalpik kararlılığın bir sonucu olduğunu göstermektedir [29].

### 1.5. Küresel Makrotrisiklik Polieterler

Bir tetrahedral tanıma bölgesine sahip olan küresel makrotrisiklik polieterler, amonyum katyonu ile seçici olarak kompleksler oluştururlar [30].

Graf ve Lehn, küresel makrotrisiklik polieterleri ilk kez makromonosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik sistemler üzerinden sentezlediler. Makrobisiklik intermediat, başlangıç crown eteri ile N-tosilamino dikarbonil diklorürün siklizasyonu sonucu elde edildi. Tosil grupları  $LiAlH_4$  ile indirgenerek uzaklaştırıldı. Daha sonra bu intermediat, uygun dikarboksilil diklorür ile reaksiyona sokularak küresel makrotrisiklik diamidler elde edildi. Bu diamid bileşikleri THF’de diboran ile indirgenerek karşın olan küresel makrotrisiklik polieterler elde edildi.





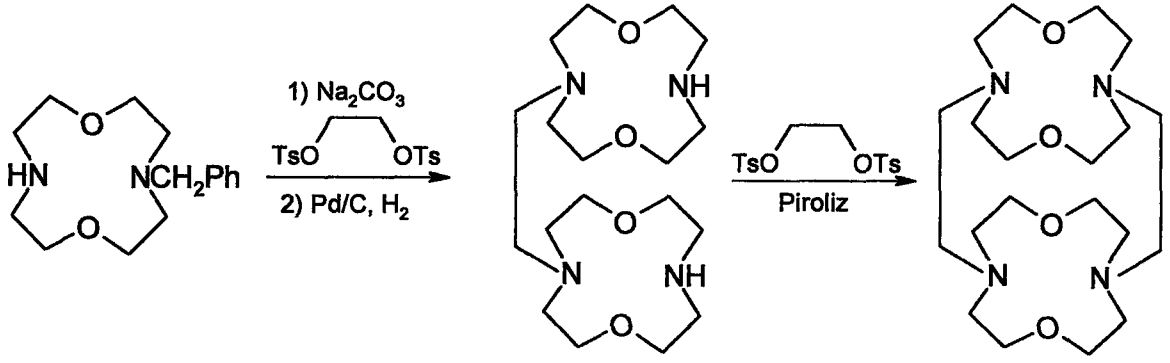
Şekil 13. Küresel bir makrotrisiklik polieter sentezi

### 1.6. Silindirik Makrotrisiklik Polieterler

Silindirik makrotrisiklik polieterler, makromono- ve makrobisiklik ligandlara göre yeni topolojik özellikler içermektedirler. Bunlar, iki makrosiklinin iki köprü vasıtasıyla bağlanmasıyla oluşturulurlar ve iki yanıl dairesel kavite ve bir merkezi kavite olmak üzere üç kaviteye sahiptirler. Temel makrosiklinin büyüklüğü ile iç köprülerin tür ve uzunluklarının değişimi, kavite boyutunu ve makrotrisiklik ligandın kompleksleme özelliklerini değiştirmektedir [30].

Yanal kaviteyi birbirleriyle etkileşebilecek kadar kısa köprüler içeren silindirik makrotrisiklik polieterler, mononükleer metal iyon kompleksleri oluştururlar. İki yanıl kavitenin daha uzun köprüler nedeniyle birbiriyle etkileşmemesi durumunda ise dinükleer kompleksler oluşmaktadır. Uygun köprü uzunlukları ve makrosiklik birimlere sahip silindirik makrotrisiklikler bis primer alkilamonyum tuzları ile "inclusion" kompleksler oluştururlar.

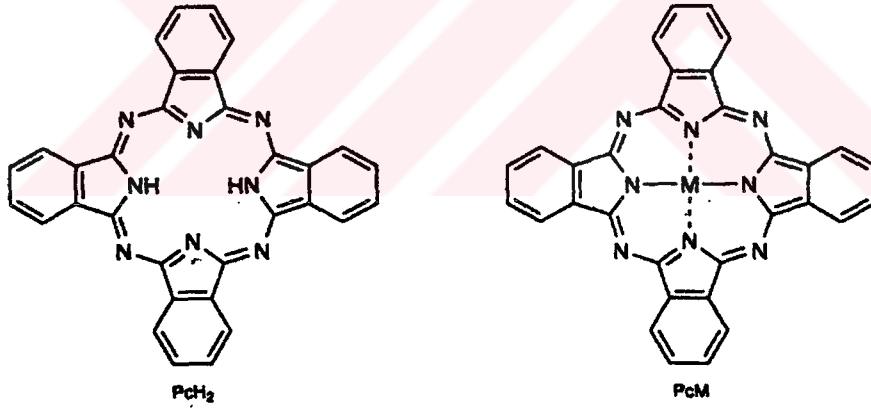
Diaza-12-crown-4 polieter birimleri içeren simetrik silindirik makrotrisiklik polieterin sentezi Şekil 14'de gösterilmektedir [31].



Şekil 14. Diaza-12-crown-4 birimleri içeren simetrik silindirik makrotristiklik polieter sentezi

### 1.7. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler (Pc), 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel bir makrosiklikten meydana gelmişlerdir.



Şekil 15. Metal-free ftalosiyanimin (Pc-H<sub>2</sub>) ve metal ftalosiyanimin (PcM)

Serbest ftalosiyanimler (PcH<sub>2</sub>) ve metal ftalosiyanimler (PcM), boyama özelliklerinden dolayı yıllardan beri ayrıntılı olarak araştırılmaktadırlar [32]. Son zamanlarda, materyal bilimindeki uygulamalarına da rastlanmaktadır. Çizgisel olmayan optiklerde, sıvı kristaller olarak, Langmuir-Blodgett filmleri olarak, moleküler yarı iletkenler olarak, elektrofotografide, optik veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde,

fotoelektrokimyasal pillerde, fotovoltaik pillerde, elektrofotografik uygulamalarda, gaz-sensör cihazlarında, elektrokromik maddeler olarak, düşük dimensiyonlu maddeler olarak ve fotosensitizer olarak kullanımları bunlara örnek olarak verilebilirler [33,34].

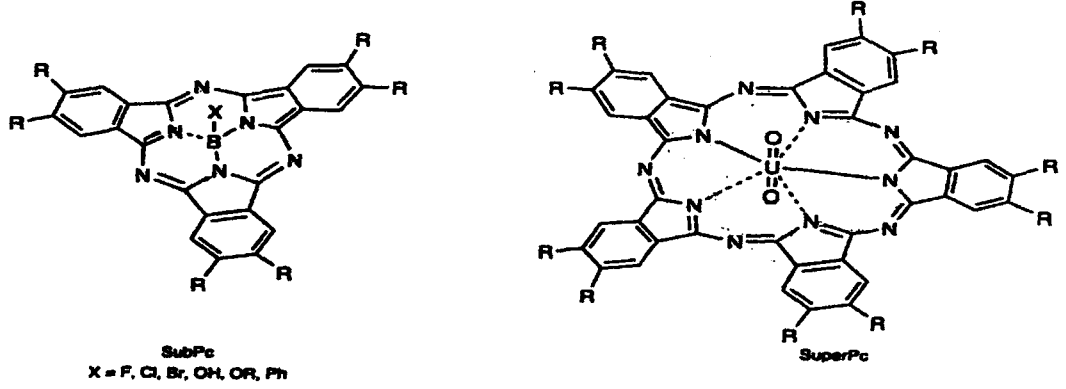
Ftalosiyanın yapısal olarak hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> vitamini gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Biçimsel olarak, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyaninlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir.

PcH<sub>2</sub>, ilk kez 1907 yılında 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında bir yan ürün olarak elde edildi. Fakat bu keşif o zamanlar pek ilgi görmedi. 1927 yılında, 1,2-dibromobenzen'in piridinli ortamda CuCN ile ısıtılması sonucu %23 verimle PcCu elde edildi. Ftalosiyanın terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanıldı. 1929 yılından 1939'a kadar Linstead ve arkadaşları, ftalosiyanın yapısını açıklayarak bazı metal ftalosiyanınlar için sentetik metotlar geliştirdiler [35].

Ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından elde edilen bakır ftalosiyanınin endüstriyel üretimi, 1935 yılında ICI ile başladı. 1936 ve 1937 yıllarında I. G. Farbenindustrie ve Du Pont şirketlerini takiben, bu en önemli ftalosiyanınlar (PcCu) günümüzde dünya çapında üretilmektedirler. Işık, kimyasal etki ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı mavi pigment PcCu, endüstriyel olarak boya, plastik, tekstil ve hepsinden de önemlisi mürekkep boyası üretiminde kullanılmaktadır. Ftalosiyanınların yapısındaki yeşil pigmentler, hidrojenin klor ve brom ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilirler. Bu pigmentler, alüminyum ve sodyum klorürün ötektik erime sıcaklığında, PcCu'nun doğrudan halojenlenmesi ile hazırlanırlar. Klorlandırma sonucu mavimsi-yeşil ftalosiyanınlar oluşurken, bromlandırma sonucu sarımsı-yeşil ftalosiyanınlar oluşmaktadır.

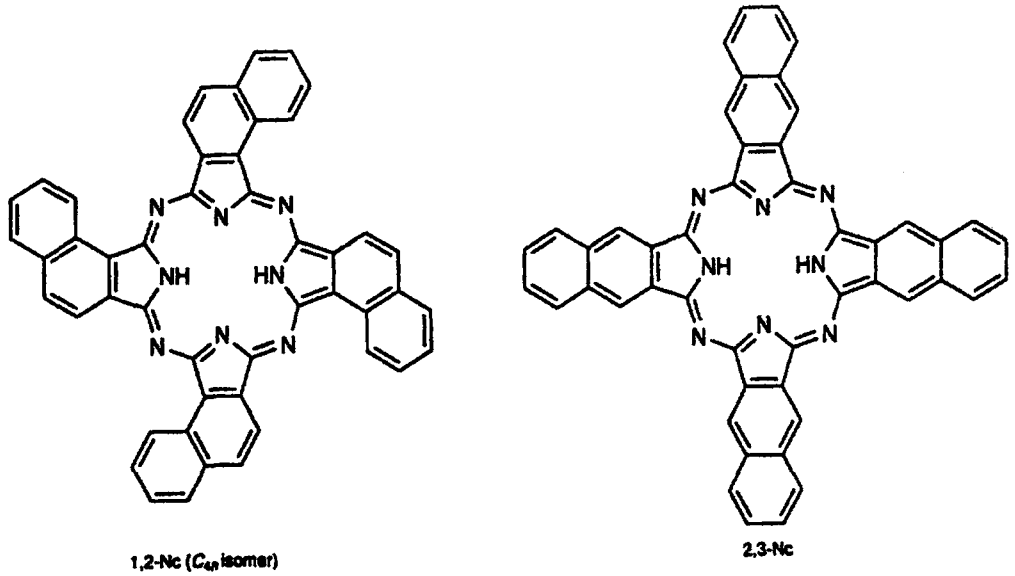
Şimdiye kadar, 70 civarında farklı element ftalosiyanınlarda merkez atom olarak kullanılmıştır. Hemen her metalin yanı sıra bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metalloidler ve ametal olan fosfor, bir ftalosiyanın ligandı ile koordinasyona girebilir. Kare düzlem ftalosiyanınin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile birleşme sonucu kare piramit, tetrahedral yada oktahedral yapılar oluşur. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su yada piridin gibi aksiyal ligandların bir yada ikisi ile koordine olur. Lantanid ve aktinidler durumunda, iki ftalosiyanın ve bir merkez atomu sekiz koordine azot atomuyla sandviç yapılı bir kompleks oluşturur. Diğer nadir ftalosiyanın halkaları; merkezinde bor atomu bulunan ve üç

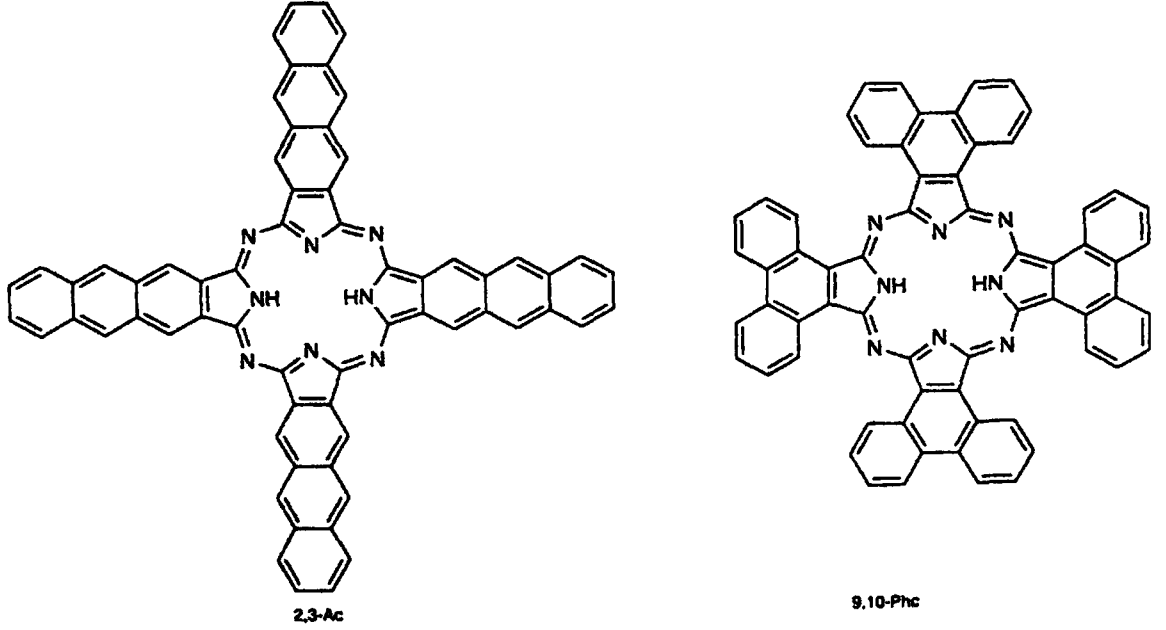
izoindolin biriminden oluşan subftalosiyeninler (SubPc) ile merkezinde uranyum atomu bulunan ve beş izoindolin biriminden oluşan superftalosiyeninler (SuperPc)'dir [36].



Şekil 16: Subftalosiyenin (SubPc) ve superftalosiyenin (SuperPc)

Benzen birimlerinin yerine, genişletilmiş  $\pi$ -sistemleri içeren bazı ek türevler naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) yapılarıdır. Bunlar da ftalosiyenin sınıfındadır. Naftalen sistemi için, 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) olmak üzere iki tür makrosiklik bilinmektedir.





Şekil 17. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanimler

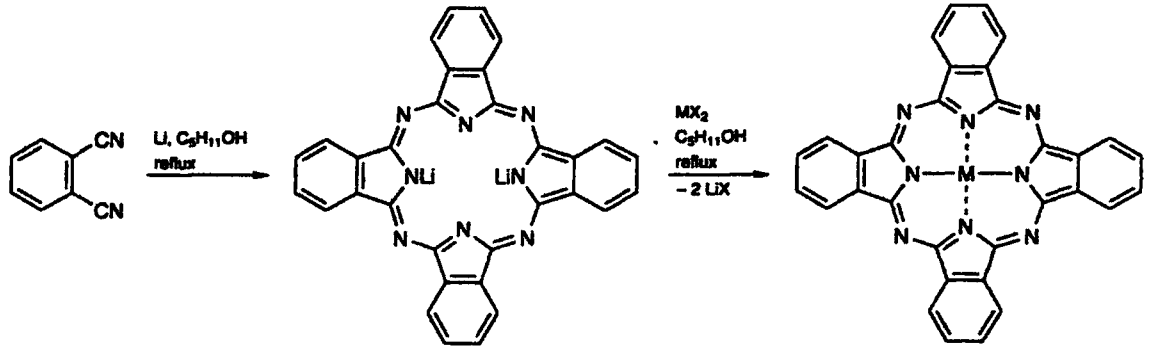
### 1.7.1. Genel Sentetik Yöntemler

Ftalosiyanimler, neredeyse periyodik tablodaki tüm metaller ile sentezlenmişlerdir. Ftalosiyanimler normal olarak, mevcut ftalik asit türevlerinden (özellikle, ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalimid, 2-siyanobenzamid, ftalonitril, izolindolindiimin yada 1,2-dibromobenzen'den), yüksek kaynama noktalı bir çözücü ortamında tek basamaklı bir reaksiyonla elde edilirler [37].

Bununla birlikte, alkali-metal ftalosiyanimlerden metal değişimi ile elde edilebilirler. Yeni sentezlenmiş bir alkali-metal ftalosiyaniminin reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su yada metanol gibi proton donörleri ilave edilirse, metal-free ftalosiyanimler ( $PcH_2$ ) elde edilirler. Diğer taraftan, bir alkali-metal ftalosiyaniminin çözeltisine uygun bir metal tuzu ilave edilirse, metal ftalosiyanimler ( $PcM$ ) elde edilirler.

Dilyum ftalosiyanimlerden de metal ftalosiyanimler elde edilebilir. Bu sentez, genel olarak bir çözücü ortamında gerçekleştirilir.





Şekil 18. Dilytium ftalosiyanın üzerinden metal ftalosiyanın sentezi

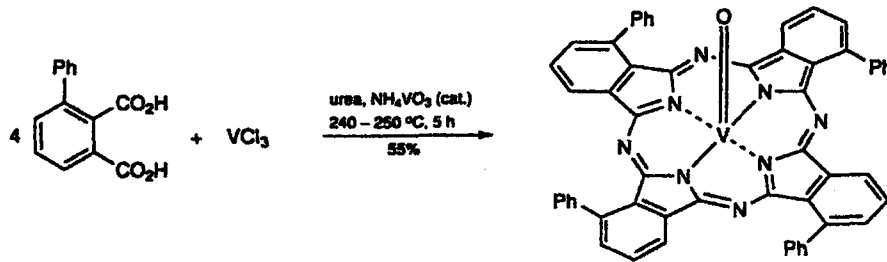
Elektrokimyasal yöntemler ve yüksek basınç altındaki reaksiyonlar da incelenmiştir. Makrosiklinin yüksek rezonans kararlılığı nedeniyle, ftalosiyanın oluşumu ekzotermiktir. Dolayısıyla yüksek bir termal aktivasyon ve bu yüzden de genellikle yüksek bir sıcaklık gereklidir.

## 1.7.2. Ftalosiyaninlerin Sentezi

### 1.7.2.1. Siklizasyon Reaksiyonlarıyla

#### 1.7.2.1.1. Ftalik Asitlerden

3-Fenilftalik asit, katalitik miktardaki  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  varlığında üre ve  $\text{VCl}_3$  ile 245-250 °C'de 5 saatlik bir zaman diliminde reaksiyona sokuldu. Kompleks soğutulduktan sonra, HCl ve daha sonra da NaOH ile kaynatılarak ve alümina üzerinden kolon (benzen yada klorobenzen ile) yapılarak temizlendi.

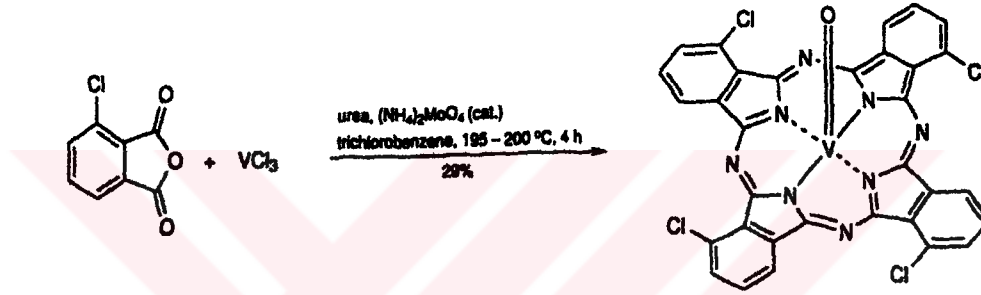


Şekil 19. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.7.2.1.2. Ftalik Anhidridlerden

Ftalik anhidrid türevleri de ftalosiyanın oluşumu için tipik başlatıcılar değildirler. Substituentlerin, anhidridin ftalamid yada ftalonitril gibi azot içeren türevlere dönüşümünü engellediği durumlarda kullanımları ilgi çekicidir.

3-kloroftalik anhidrid, üre ve  $VCl_3$  karışımı, katalizör olarak  $[(NH_4)_2MoO_4]$  yada  $NH_4VO_3$ 'ün varlığında 195-200 °C'de triklorobenzen içerisinde 4 saat karıştırıldı. Karışım, soğutulduktan sonra süzülde ve metanol ile yıkandı. 80 °C'de %3'lük  $HNO_3$  ile muamele edilerek saflaştırıldı. Kompleks su ile konsantre sülfirik asitten çöktürüldü.

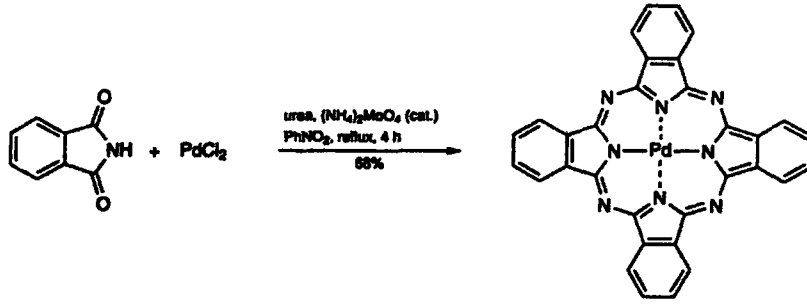


Şekil 20. 3-Kloroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.7.2.1.3. Ftalimidlerden

Birçok ftalosiyanınin sentezi ftalimidler ile başlamaz. Bu, içerdikleri oksijen nedeniyle olabilir. Çünkü, sentez süresince yüksek sıcaklıklarda farklı metallerle metal-oksijen bağları oluşabilir.

$PdCl_2$ , ftalimid ve üre karışımı katalizör olarak ftalimid miktarının %2'si kadar  $(NH_4)_2MoO_4$  varlığında,  $PhNO_2$  içerisinde 4 saat reflaks edildi. Oluşan ürün sırasıyla propan-2-ol, %2-3'lük  $NaOH$  ve %2-3'lük  $HCl$  ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen  $PdPc$ , dört kez konsantre sülfirik asitten kristallendirildi.

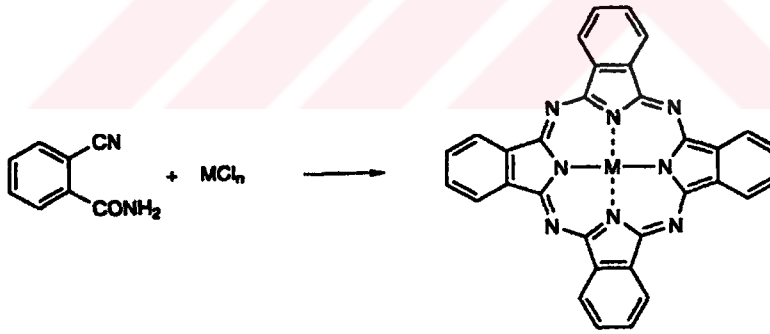


Şekil 21. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.7.2.1.4. 2-Siyanobenzamidlerden

İlk ftalosiyanın olan PcCu, 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında keşfedildi. Bununla birlikte, başlatıcı olarak 2-siyanobenzamid kullanılarak sadece substitue olmayan ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.

RhCl<sub>3</sub>, 2-siyanobenzamid ve naftalen karışımı 1 saat ısıtıldı. Oluşan mavi katı, glasiyal asetik asit ile renksiz bir çözelti elde edilinceye kadar Soxhlet cihazında ekstrakte edildi. Asetik asit kalıntılarını uzaklaştırmak için 100 °C'de 12 saat kurutuldu.

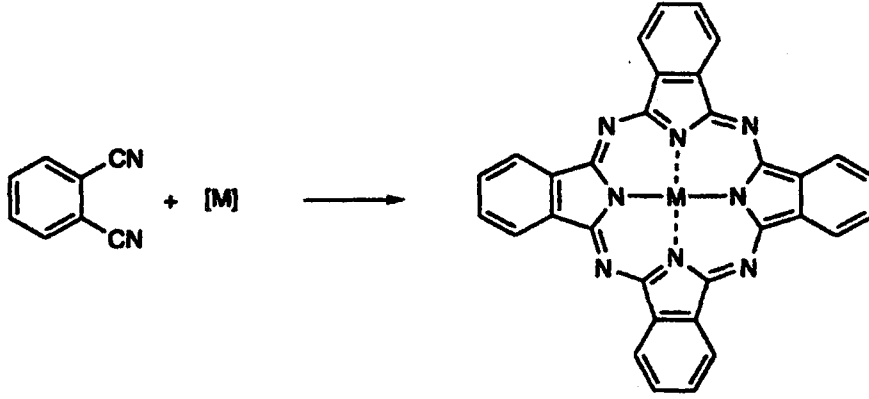


Şekil 22. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.7.2.1.5. Ftalonitrillerden

Substitue olmayan ftalosiyanınlar, ftalonitrilin metal, alaşım, metal tuzu yada metal koordinasyon bileşikler ile reaksiyonundan elde edilirler. Çoğu kez, bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime sıcaklığının üzerinde çözücüsüz ısıtılır.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve ftalonitril (1:4 oranında), kapalı bir vakum sisteminde 270 °C'de 45 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi katı, önce sulu KOH ve  $\text{H}_2\text{O}$  ile sonra da etanol ve aseton ile yıkama çözeltileri renksizleşinceye kadar yıkandı. Daha sonra, butan-2-on ile Soxhlet cihazında 6 saat ekstrakte edilerek saflaştırıldı.

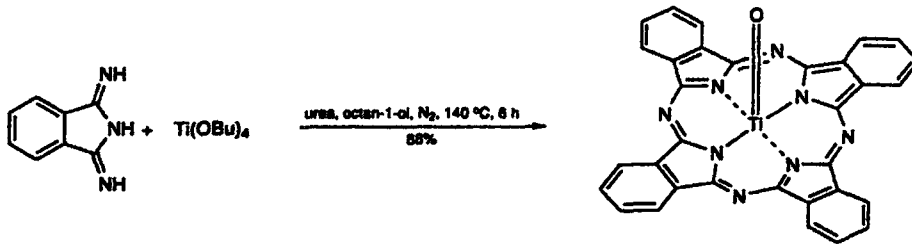


Şekil 23. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanin sentezi

#### 1.7.2.1.6. İzoidolindiiminlerden

İzoidolindiimin, amonyak ve ftalonitrilin katılma ürünü olarak düşünülebilir. İzoidolindiimin, yüksek sıcaklıklarda self-kondenzasyona uğrar.

İzoidolindiimin,  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , üre ve oktan-1-ol karışımı, 150 °C'de  $\text{N}_2$  atmosferinde 6 saat ısıtıldı. Karışıma metanol ilave edilerek 30 dakika riflaks edildi. İnce, mavi kristaller süzülerek ayrıldı. Toluene, metanol ve suyla yıkandı. 100 °C'de (1 Torr) 3 saat kurutuldu.



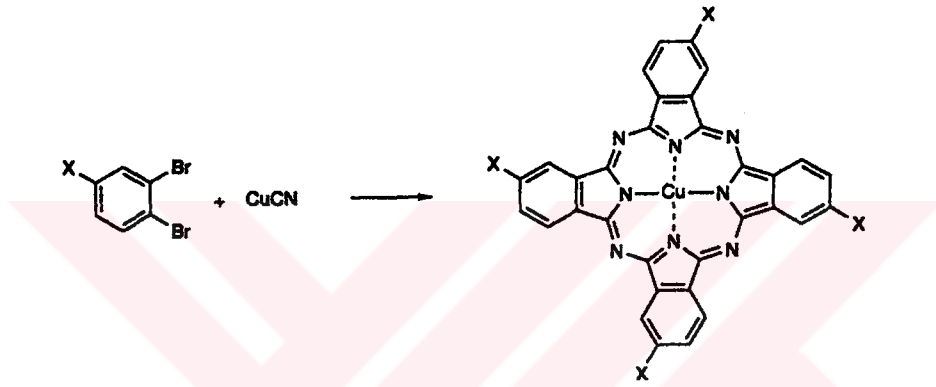
Şekil 24. İzoidolindiiminler üzerinden ftalosiyanin sentezi

### 1.7.2.1.7. 1,2-Dibromobenzenden

Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile ftalonitrillerin sentezi sırasında, bazen karşın olan bakır (II) ftalosiyanine doğrudan dönüşüm meydana gelir.

Ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında çoğunlukla yan ürün olarak elde edilen bakır (II) ftalosiyanimler, büyük yada tek ürünler olarak da elde edilebilirler.

N,N-Dietil-3,4-dibromobenzamid, CuCN ve kinolin karışımı, 5 saat karıştırılarak reflaks edildi. Daha sonra %5'lik HCl ile muamele edildi. Çökelti %5'lik HCl ve H<sub>2</sub>O ile yıkandı. Ham ürün CHCl<sub>3</sub> ile ekstrakte edildi ve alümina kolondan (CHCl<sub>3</sub> ile) geçirildi.

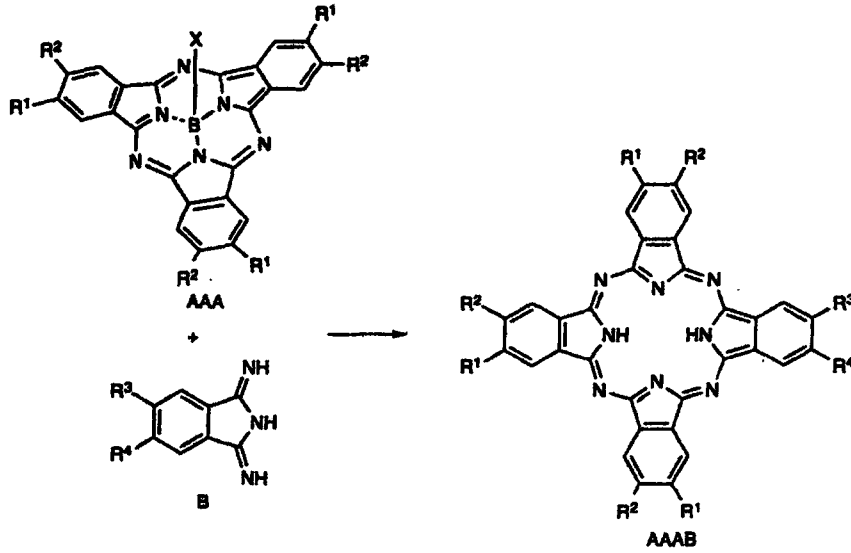


Şekil 25. 1,2-Dibromobenzenden ftalosiyanim sentezi

### 1.7.2.2. Halka Büyümesiyle Subftalosiyanimlerden

Subftalosiyanimlerin halka büyümesi, AAAB tipinde asimetrik substitue metal-free ftalosiyanimlerin eldesinde kullanılmaktadır.

Kloroboron 2,3,9,10,16,17-hekza(heksilsülfanil)subftalosiyanim ( $R^1 = R^2 = SC_6H_{13}$ ), izoindolindiimin ( $R^3 = R^4 = H$ ), anhidro 1-kloronaftalen ve anhidro DMSO karışımı, 80 °C'de argon atmosferinde 4 saat ısıtıldı. Karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilti. Ayrılan mumsu çökelti etanol ile ısıtıldı ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlendi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün, kolon kromatografisi (silikajel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ile saflaştırıldı.

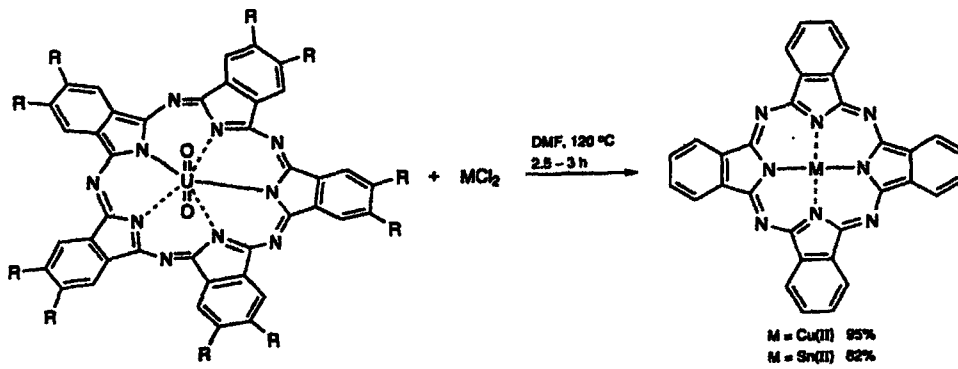


Şekil 26. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.7.2.3. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyeninlerden

Asit yada diğer metal iyonlarının varlığında, beş birimli süperftalosiyenin makrosikliği, sırasıyla metal-free ftalosiyenin yada metal ftalosiyeninler oluşturmak üzere büzülür. Bu reaksiyonun sentetik değerinden fazla bilimsel ilgisi vardır.

Anhidro DMF'deki anhidro  $\text{CuCl}_2$  çözeltisine, dioksuranyum (VI) süperftalosiyenin ilave edildi ve karışım  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  atmosferinde 3 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda, çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan katı su, aseton ve etanol ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Viyole renkli, mikrokristalin toz halinde bir madde elde edildi.

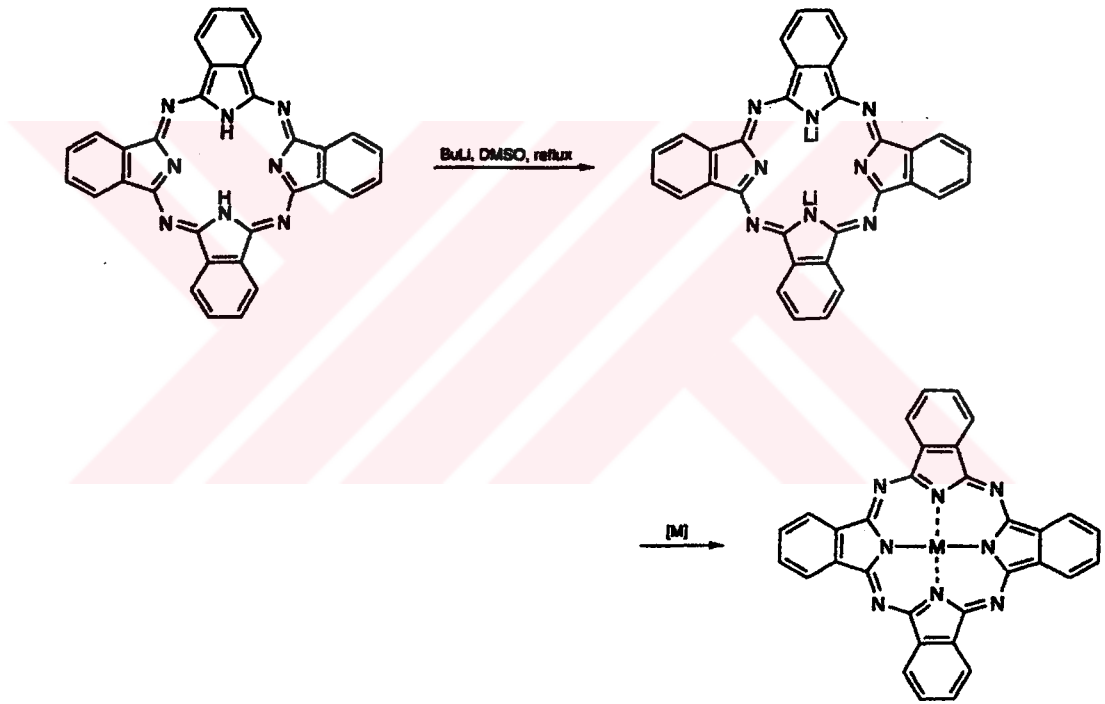


Şekil 27. Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.7.2.4. Ftalosiyeninlerin Transformasyonu

#### 1.7.2.4.1. Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyeninlerden

Alkali-metal ftalosiyenler, yaygın olarak uygun ftalosiyenin pentan-1-ol gibi bir alkolde lityum ile reaksiyonundan elde edilirler. Eğer sentez süresince yüksek sıcaklıklar gerekli ise, kaynama noktası çok daha yüksek olan oktan-1-ol kullanılır. Reaksiyon karışımı, istenen metal atomunu içeren bir bileşik ile reflaks edilerek uygun metal ftalosiyen elde edilir.

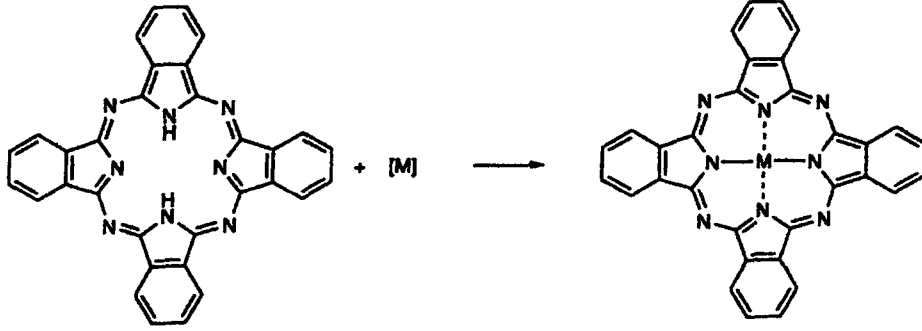


Şekil 28. Metal/metal değişimiyle ftalosiyenin sentezi

#### 1.7.2.4.2. Metal-Free Ftalosiyeninlerden

Metal ftalosiyenler, hidrojen/metal değişimi ile metal-free ftalosiyenlerden sentezlenebilirler.

Metal-free ftalosiyenin ve  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 'nin  $\text{PhCl}$ 'deki çözeltisi  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karıştırıldı. Mavi çökelti süzüldü, birkaç kez sıcak  $\text{PhCl}$  ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.



Şekil 29. Metal-free ftalosiyenin üzerinden metal ftalosiyenin sentezi

### 1.7.3. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

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

#### 1.7.3.1. Substituentler ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, yan gruplar olarak adlandırılan değişik fonksiyonel gruplar nedeniyle çeşitli kimyasal reaksiyonlara maruz kalmaktadırlar. Yan gruptaki reaksiyonlar; eğer istenen ürünler ftalik asit türevinden doğrudan elde edilemiyor yada reaksiyon, ftalosiyanini ferrosen ve  $\text{C}_{60}$  gibi ikinci bir moleküle, bir polimere yada silikajel gibi inorganik bir substrata katmak için kullanılıyorsa, normal olarak gerçekleştirilmektedir.



### 1.7.3.2. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

Hemen her metal atomu, ftalosiyanın halkasının merkezine yerleştirilebilir. Merkez metal atomunun kimyasal yapısı, bazen ftalosiyanın makrosikliği tarafından etkilenir. Örneğin, rutenyumun oksidasyon basamağı, metal-free ftalosiyaninden rutenyum ftalosiyanine geçişte +III'den +II'ye değişmektedir. Fakat bu durumun, metal ftalosiyaninlerin koordine olmuş metal kimyası için genelleştirilemeyeceği açıktır. Merkez metal atomunun reaksiyonları, metalin özelliklerine çok bağlıdır.

### 1.7.3.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, düzlemsel  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle hem enzimi, B<sub>12</sub> vitamini ve sitokrom P450'ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin katalitik ve fotokatalitik özelliklerine ilgi artmıştır. İlave aksiyal ligandları bağlama kabiliyeti olan geçiş-metal (örneğin, kobalt, demir, rutenyum) ve metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri; oksijen taşıyıcıları olarak, epoksidasyonların oksidasyon katalizörü olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere yada peroksi asitlere oksidasyonlarında, fenol ve tiollerin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak görev yaparlar. Bununla birlikte, platin ftalosiyaninler gibi kapalı elektron kabuklu düzlemsel kompleksler de katalitik özellik gösterirler [38,39,40].

### 1.7.4. Genel Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmayan ftalosiyaninler, konsantre sülfürik asitte çözülmelerini takiben suda çöktürülerek yada süblimasyon ile kolayca saflaştırılabilirler. Ftalosiyaninler, ısı ve aside karşı yüksek kararlılık gösterdikleri için bu klasik saflaştırma yöntemleri onlara uygulanabilmektedir. Su ve organik çözücülerin kullanıldığı basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de kullanılabilir.

Substitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğündeki artış, diğer organik bileşikler için kullanılan daha yaygın saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasına imkan sağlar. Saflaştırma, genellikle, alümina yada silikajel kullanılarak kromatografi ile yapılır. Fakat

kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de kullanılabilir. Bazı durumlarda, azalan termal kararlılığa ek olarak artan moleküler ağırlık süblimasyonu daha zor hale getirmesine rağmen, substitue olmayan ftalosiyanimler için kullanılan yöntemler de uygulanabilir. Bununla birlikte, substitue ftalosiyanimler için aside karşı kararlılık azalmakta ve bu yüzden de sülfürik asit ile yapılan saflaştırma genellikle tavsiye edilmemektedir.

### 1.7.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

Ftalosiyanimlerin tümü suda çözünmezler. Metal ftalosiyanimler, bazı özellikleri bakımından genel olarak iki gruba ayrılabilirler [41]. İlk grupta yer alan sodyum, potasyum, kalsiyum, baryum, kadmiyum ftalosiyanimleri organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asidik yada sulu ortamda hemen metalsiz ftalosiyanine bozunabilirler. Diğer metalleri içeren metal ftalosiyanimler ise kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde sıcakta orta derecede çözünürler ve vakumda 600 °C'nin altında bozunmaksızın süblime olabilen oldukça kararlı bileşiklerdir.

Metal ftalosiyanimler içinde asitlere karşı maksimum dayanıklılık gösterenler bakır, çinko, demir, kobalt ve platin ftalosiyanimlerdir. Bu moleküllerde metal atomunun çapı, büyüklük olarak ftalosiyanim molekülünün merkezine tam uygundur.

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

### 1.7.6. Ftalosiyanim Türleri

#### 1.7.6.1. Metal Ftalosiyanimler

Bir ftalosiyanim sentezi için gerekli olan reaksiyon şartları, makrosiklinin çevresindeki ilave substituentlere ve yapıya eklenen metale bağlıdır. Genel olarak, çözünür substitue türevlerin sentezi, substitue olmayan ftalosiyanimlerin sentezinden çok daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilir. Bunun nedeni, substituentlerin termal duyarlılığıdır. Bununla

birlikte, başlangıç maddesinin artan çözünürlüğü ile elde edilen ürünün reaksiyon üzerinde pozitif bir etkisi olabilir. Son zamanlardaki araştırmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklığın düşürülmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir [42]. Çoğu kez uygulanan işlemler, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu ile Tomoda'nın metodundan türetilmiştir. Her iki durumda da reaksiyon, riflaks olan pentan-1-ol yada benzer bir alkolde gerçekleştirilir. Tomoda'nın metodunda bir baz olarak katalitik miktarlarda 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'in metodunda kullanılan lityum alkoksitler, farklı bir metal tuzu ilavesiyle diğer bir metal ftalosiyanın türüne kolayca dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyanın intermediatının oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca sülfürik asitle muamele edilerek serbest baz (PcH<sub>2</sub>) elde edilebilir.

Bu yöntemler farklı merkez atomlar (örneğin, H<sub>2</sub>, Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, vb.) içeren çok sayıda ftalosiyanın sentezinde kullanılmalarına rağmen, bütün metal ftalosiyanlar bu yöntemlerin biriyle elde edilemeyebilir. Örneğin, silisyum ftalosiyanın, renyum ftalosiyanın ve bor subftalosiyanın sentezi daha sert koşullar gerektirir.

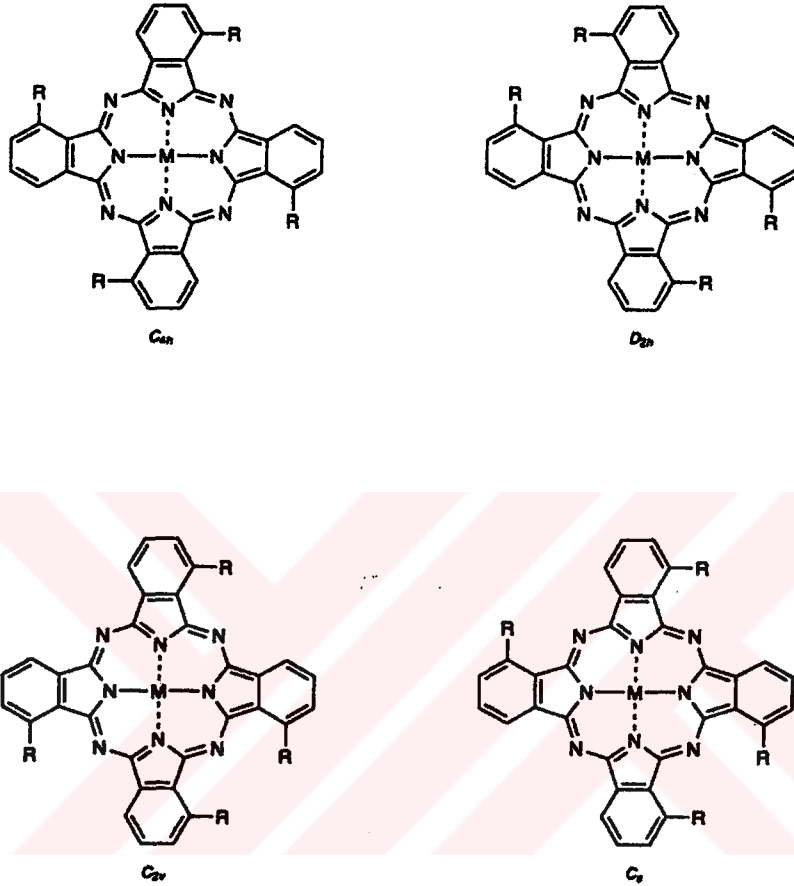
#### 1.7.6.2. Metal-Free Ftalosiyaninler

Metal-free ftalosiyanın (PcH<sub>2</sub>), genellikle, ftalonitrilden çözücülü bir ortamda veya çözücü olmaksızın sentezlenebilir. Bu sentezlerde en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen donörlü olanlardır [43]. Ürünün verimini artırmak için DBU ve anhidro NH<sub>3</sub> gibi bazı bazik katalizörler ilave edilebilir. Bir baz olarak lityum yada sodyum alkoksitler kullanıldığında, reaksiyon alkali-metal ftalosiyanın oluşumuyla sonuçlanır. Elde edilen ürün asit ve suyla muamele edilerek kolayca serbest baza dönüştürülebilir. Çözücü kullanılmayan yöntem ise erimiş ftalonitrilde gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 200 °C'de indirgen reaktif olarak hidrokinon kullanılmıştır [44]. PcH<sub>2</sub>, bu yöntemler ve bilinen diğer geleneksel kimyasal sentetik yöntemlerden başka elektrokimyasal olarak da elde edilebilir.

#### 1.7.6.3. Asimetrik Ftalosiyaninler

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

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını meydana getirirler. Aromatik halkaya dikey bir ayna düzlemi içermeyen diğer ftalonitril türevleri de yapısal izomerlerin oluşumuna neden olurlar.



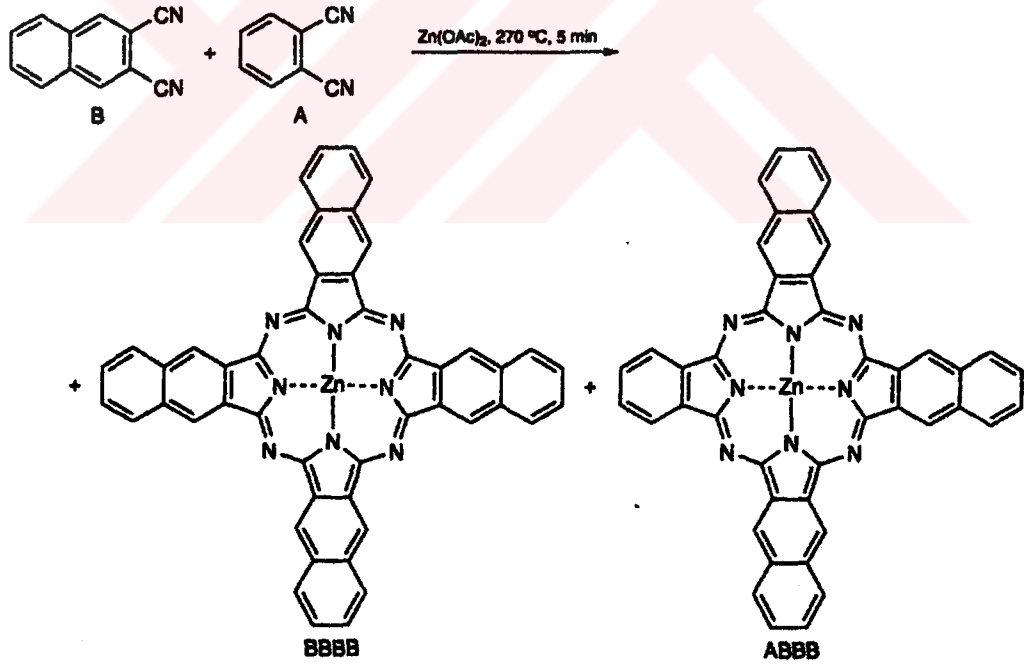
Şekil 30. Asimetrik ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımı

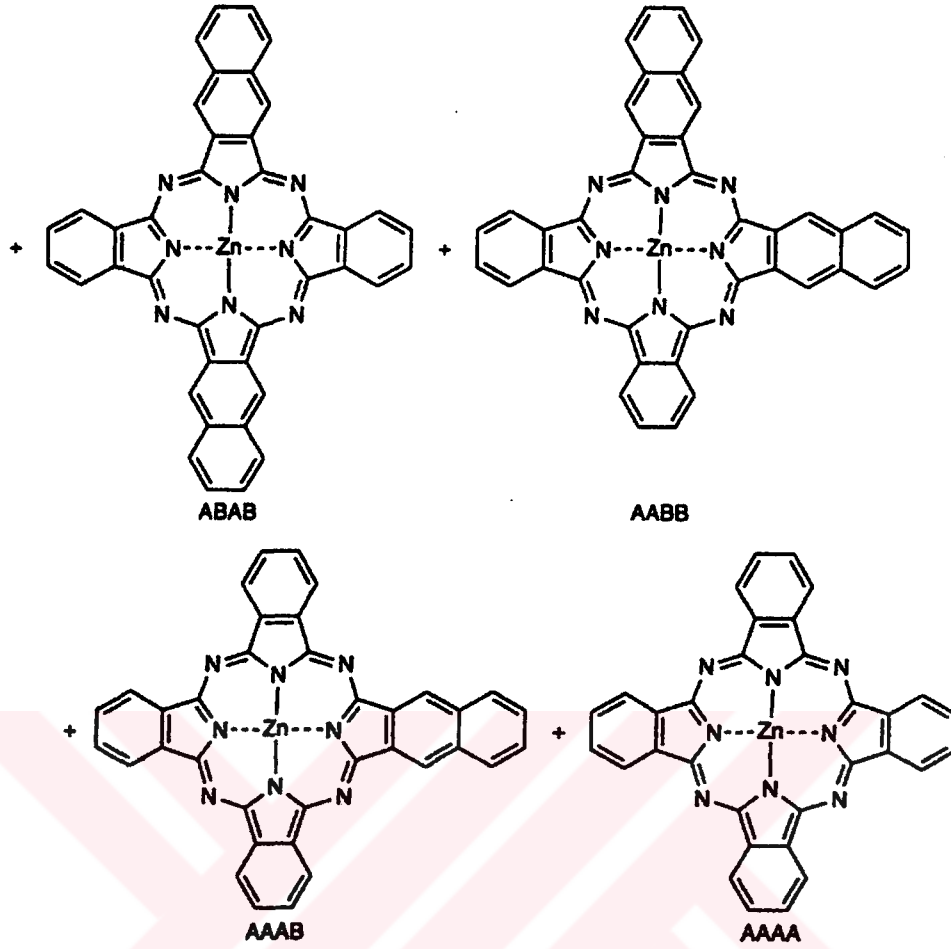
Asimetrik bir substitue ftalosiyenin bir izomerini ayırmak yada sentezlemek için birçok deneme yapılmasına rağmen, ürün karışımı sadece iki durumda ayrılmıştır [45]. İstatistiksel ürün karışımının kromatografik ayrımından başka, hacimli substituentlerin sterik engellemesinin kullanımı ile  $D_{4h}$  izomerini sentezlemek mümkündür. Örneğin, 7-tert-butilnaftalen-1,2-dikarbonitril hekzan-1-ol içerisinde ısıtıldığında sadece tetra(tert-butil)substitue 1,2-NcFe'nin  $D_{4h}$  izomeri oluşur. Son zamanlarda, 3-substitue ftalonitrillerde hacimli substituentler kullanılarak bazı 1,8,15,22-substitue saf izomerler düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir.

Aynı substituentleri taşıyan izoindolin birimlerine sahip ftalosiyanimler (tetra- yada oktasubstitue)'in aksine, iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenen düşük simetrlili ftalosiyanimlerin sayısı çok azdır. Bu durum, onların sentez ve ayrılmalarındaki güçlüklerden kaynaklanmaktadır. İki farklı izoindolin birimi içeren asimetric ftalosiyanimlerin sentezi için dört yöntem bilinmektedir. Bu yöntemler şunlardır:

- i. Polimer destek yöntemi [46]
- ii. Subftalosiyanimlerin genişlemesi [47]
- iii. 1,3,3-trikloroizoindolin ve izoindolindiiminin reaksiyonu [48]
- iv. İstatistiksel kondenzasyonu takiben ürünlerin ayrılması [49]

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



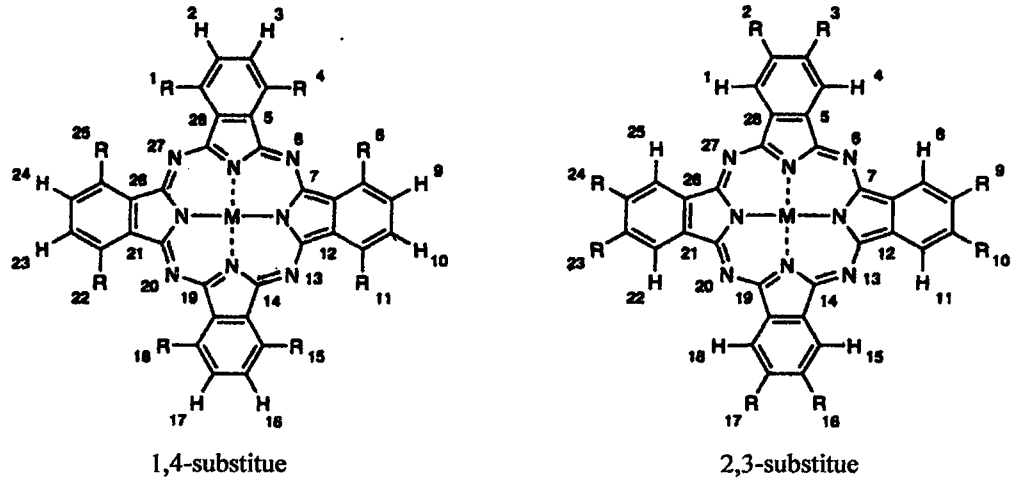


Şekil 31. İki ftalonitrilin istatistiksel kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyenin oluşumu

Elde edilen ftalosiyeninlerin sayısı, bir ftalonitrilin aşırısını kullanarak yada self-kondenzasyona uğramayan tetrafenilftalonitril benzeri bir ftalonitril kullanılarak azaltılabilir.

#### 1.7.6.4. Çözünür Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makrosikliğin çevresine uzun zincirli yada hacimli substituentlerin bağlanmasıyla veya metalin ilave aksiyal ligandlar ile bağlanmasıyla artırılabilir [50]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarına substituentlerin yerleşmesi nedeniyle tetra- ve oktasubstitue ftalosiyeninler sırasıyla 2,3- ve 1,4-substitue yapılar olarak adlandırılırlar.



Şekil 32. 2,3- ve 1,4-substitue çözümlü ftalosiyanimler

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-substitue ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilirler. Bu en yaygın tetra- ve oktasubstitue ftalosiyanimlerden başka, 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ve 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 - heksadekasubstitue ftalosiyanimler de sentezlenmiştir.

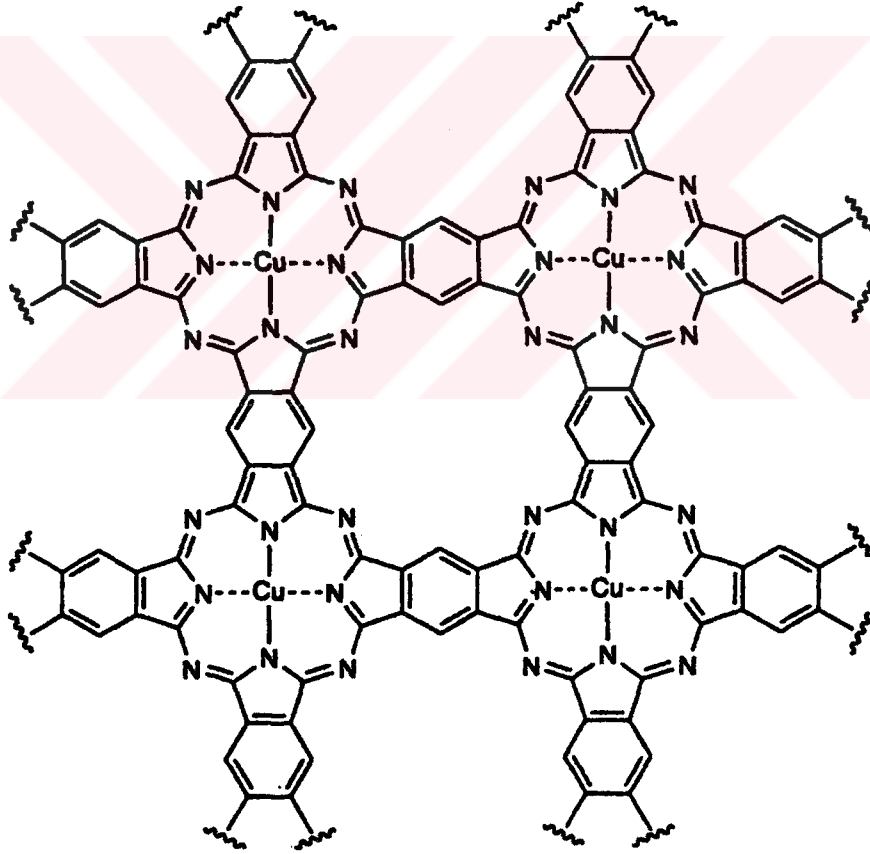
Bu substituentler, yığılmış makrosiklikler arasındaki daha büyük bir mesafeden sorumludurlar ve bu makrosikliklerin solvasyonunu kolaylaştırırlar. Etraflı bir şekilde incelenen periferal substitue çözümlü ftalosiyanimler, tetra- ve oktasubstitue olanlardır. Genellikle, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin çözümlülüğü, oktasubstitue analoglarının çözümlülüğünden daha fazladır. Bu davranışın ana nedeni, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir. Bu durum, katı halde simetrik oktasubstitue ftalosiyanimler ile karşılaştırıldıklarında, onların daha düşük bir düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca, daha düşük dereceli simetrik izomerler, makrosikliğin çevresindeki substituentlerin daha çok simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan daha yüksek bir dipol momente sahiptirler.

Bu yapısal izomerler karışımının ayrılmasının mümkün olduğu kanıtlanmıştır [51].

#### 1.7.6.5. Polimerik Ftalosiyanimler

Bir ftalosiyanimin bir polimerle birleşmesi yada bir ftalosiyanimin bir polimer içine yerleştirilmesi, ilginç özelliklere sahip materyallerin sentezinde etkili bir yöntemdir.

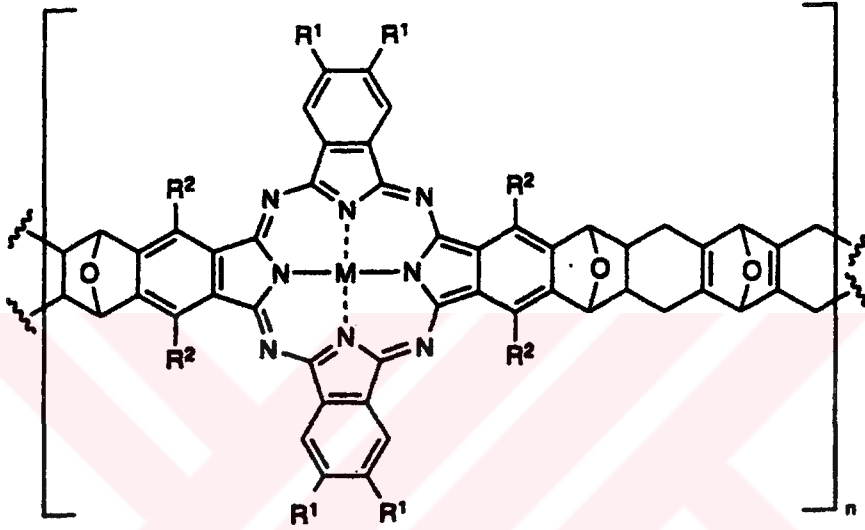
Ftalosiyanimleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem vardır. En kolay yöntem, ftalosiyanimin bir yan grup vasıtasıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine yada polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır. Ftalosiyanim polimerleri oluşturmanın diğer bir yolu ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atom kullanılmasıdır. Silisyum, germanyum ve kalay gibi elementler oksijen ve diğer kalkojenler ile köprü oluşturabilirler. Bu elementleri içeren ftalosiyanimler, merkez atomlarının polimere bağlanmasıyla poliesterlere katılabilirler.  $[PcSiO]_n$  için polimerizasyon derecesi (n), 65-140 arasında değişim göstermektedir. Demir oksijen ile sadece bir köprülü dimer oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyanobenzen ve siyanür gibi bidentat ligandlar ile bir polimer oluşturmak üzere diğer bazı geçiş metalleri gibi bağlanabilir [52]. Üçüncü bir yöntem ise, ftalosiyanimleri düzlemsel makrosiklikleri vasıtasıyla polimerize etmektir. Örneğin, düzlemsel polimerize olmuş bakır ftalosiyanim  $[PcCu]_n$  aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 33. Düzlemsel polimerize bakır ftalosiyanim  $[PcCu]_n$



Bu bileşik çeşitli gruplar tarafından incelenmiş, fakat pratik çözünürlüğünün az olması sebebiyle tamamen karakterize edilememiştir. Ftalosiyanın network polimerleri elde etmek için diğer bir yaklaşım ise, makrosiklikler arasında köprü birimleri olarak crown eterler yada dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanımudur [53]. Ladder polimerler olarak düzenlenmiş metal ftalosiyanın altyapılarını elde etmek için de bazı denemeler önerilmiştir.



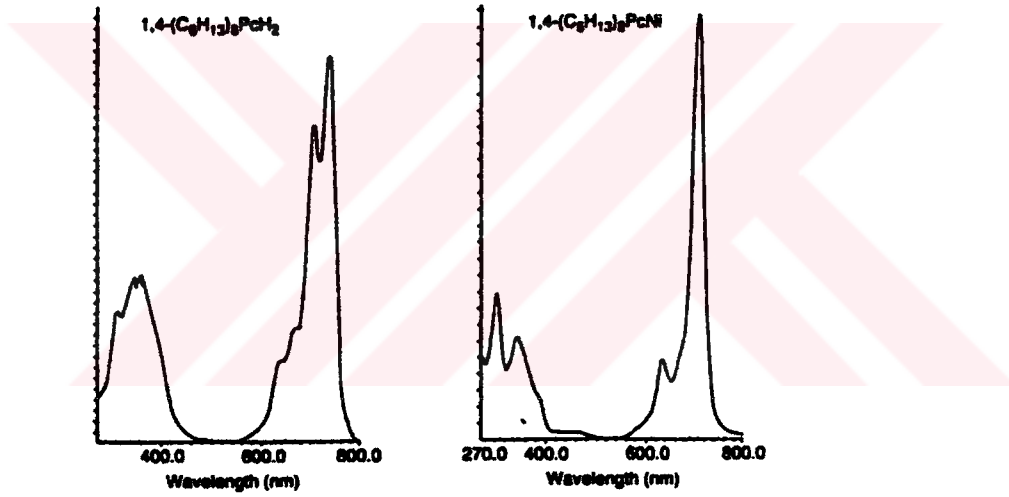
Şekil 34. Ladder polimer metal ftalosiyanın

Burada, çözünür, asimetrik substitue, dienofilik metal ftalosiyanınlar, tekrarlanan bir Diels-Alder reaksiyonunda kullanılmıştır. Diels-Alder reaksiyonları kullanılarak, ftalosiyanınlar bazı altılı halka sistemlerinden ayrılırlar. Az karakterize edilmiş, düzlemsel, polimerize bakır ftalosiyanınından başka, aynı benzen halkasına sahip olarak bağlanmış sadece dimerik ftalosiyanınlar elde edilmiştir. Dimerik komplekslerin diğer bir türü de, kararlı bir dioksialkilen köprüsü içeren "clamshell" ftalosiyanınlardır [54]. Bunlar, dimerik izoindolindiimin başlatıcısının bir substitue monomerik izoindolindiiminin aşırısı ile reaksiyonundan elde edilirler. Benzer şekilde, pentanükleer bir ftalosiyanın de elde edilmiştir.

## 1.7.7. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

### 1.7.7.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin saflığı ve renk derinliği, görünür ışık spektrumunun sonundaki uzak-kırmızı bölgede 670 nm civarında izole edilen bir band (Q bandı) ile kendini göstermektedir. Burada, genellikle  $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 'i aşan bir molar absorpsiyon kullanılır. İkinci absorpsiyon (B bandı) ise daha az yoğundur ve görünür spektrumun mavi bölgesine doğru kayarak 340 nm civarında kendini gösterir. Kloroformda çözülen 1,4-oktahekzil-substitue PcNi ve 1,4-oktahekzil-substitue PcH<sub>2</sub>'nin absorpsiyon spektrumları Şekil 35'de gösterilmektedir.



Şekil 35. PcH<sub>2</sub> ve PcNi'nin kloroformdaki absorpsiyon spektrumları

Çözelti içerisindeki metal ftalosiyenin spektrumunda yoğun Q bandı,  $E_u (a_{1u}^1 e_g^1)$  simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile  $A_{1g} (a_{1u}^2)$  temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir.  $\pi-\pi^*$  geçişine imkan sağlayan ikinci band (B bandı) ise bir  $a_{2u}$  ve aynı  $e_g$  orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır. Metal-free ftalosiyenin durumunda, azalan  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu yüzden, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Bazı moleküllerin spektrumlarında görülen ilave bantlar, metalden liganda veya liganddan metale olan yük transferi yada

dimerik komplekslerin  $\pi$ -sistemleri arasındaki uyarılma eşleşmesinden (kapling) kaynaklanmaktadır. Katı halde, ftalosiyanınların spektrumları, band durumlarında da kaymalara neden olan uyarılma kaplingi etkilerinden dolayı genişlemektedir. Periferal olarak substitue ftalosiyanınlar de Q bandında bir kayma gösterebilirler. Kırmızıya kayma, endüstriyel olarak makrosikliğin halojenlendirilmesinde kullanımından başka, ftalosiyandan 2,3-naftalosiyanın yada 2,3-antrasenosiyanın sistemine geçilerek elde edilmiştir. 1,4-pozisyonunda alkoksi yada alkil substituentlerin bulunması, önemli ölçüde kırmızı bölgeye kaymaya neden olmaktadır [55].

### 1.7.7.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının, makrosiklik  $\pi$ -sistemi nedeniyle büyük diyamanyetik halka akım kaymaları gösterdiği bilinmektedir [56]. Ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlanmış ligandların protonları, yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterirler. Yüksek alana kayma, makrosiklikteki protonların ilgili durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik  $^1\text{H-NMR}$  kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Son zamanlarda, düzlemsel ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının, agregasyon olayı nedeniyle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma gösterdiği belirlenmiştir [57]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligandlarla yada 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenirse, bu etki azaltılabilir.

### 1.7.8. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Başlangıçta sadece boyarmadde olarak bilinen ftalosiyanınlar, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik kullanım alanları bulmuştur.

Metal ftalosiyanınların sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılırlar.

Demir, bakır, nikel, kobalt ve palladyum ftalosiyanınlar, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar.

Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyeninler, yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidirler.

Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel ve platin ftalosiyeninler hidrojenleme katalizörü olarak kullanılırken, bakır ftalosiyenin ile diklorotitanyum ftalosiyenin polimerizasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Metal ftalosiyeninler, havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar.

Ftalosiyeninler, renk verici özellikleri dolayısıyla alüminyum renklendirilmesinde, pigment olarak ise PVC, epoksi reçine, P. E. T., plastik ve yanmaz plastik malzemenin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan ve çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar.

Ftalosiyeninler, 1200-600 °F arasındaki sıcaklıklarda son derece kaydırıcı özelliklere sahiptirler. Bu sebeple otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağ olarak kullanılırlar. Silikon ve metalsiz ftalosiyeninlerin karışımından oluşan maddeler de yağlayıcı olarak kullanılırlar. Penta eritrol esteri ve bakır ftalosiyenin karışımı ile hazırlanan gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik kararlılık gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyeninlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyenin sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak işaretlemeye kullanılırlar. Bakır ftalosiyenin mavisi ile askorbik asit bir arada kullanılarak, sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır [45].

### 1.7.9. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çözünmesinde, çoğunlukla halkayı yada merkezdeki metal atomunu ilgilendiren bir redoks reaksiyonu söz konusudur. Metal ftalosiyeninlerin halka sistemi ve metal atomu ile ilgili olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları hoş renklere sahip çözeltilerin ortaya çıkmasında etkilidir. Bu reaksiyonlar özellikle çözeltideki renk tonları üzerinde etkilidir.

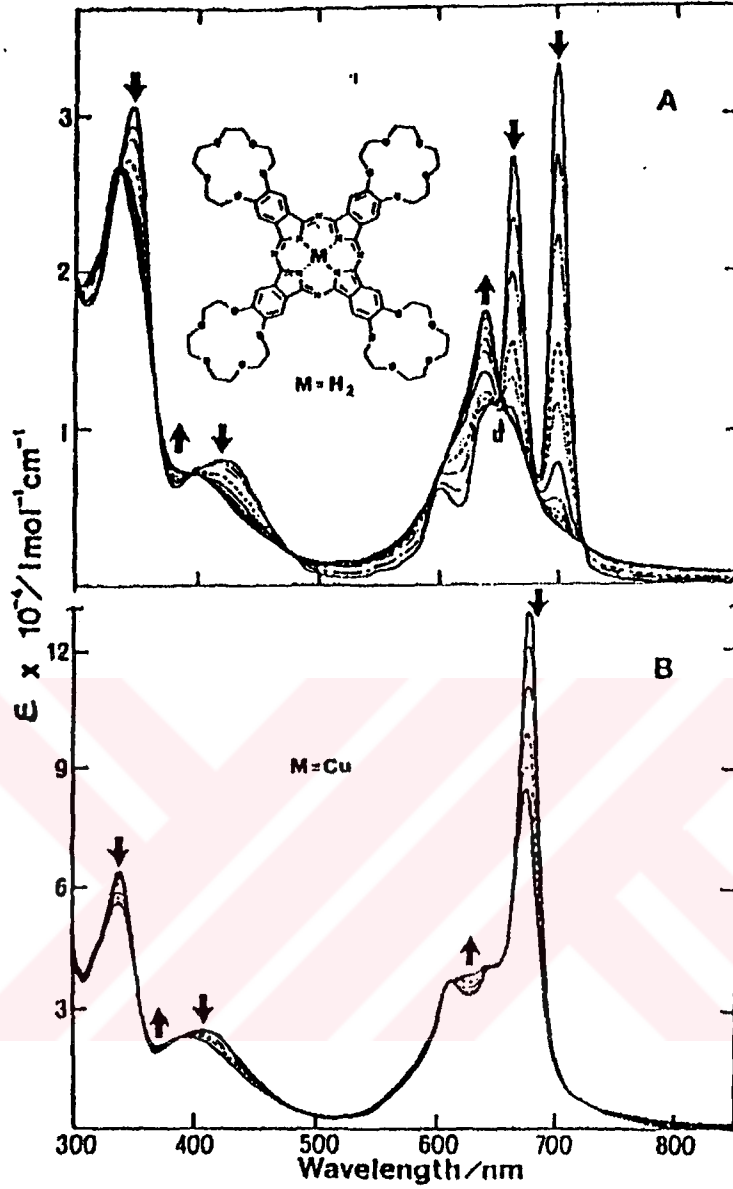
Ftalosiyeninlerin en çarpıcı çözelti özelliği olan agregasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır. Burada agregasyona yani moleküllerin üstüste istiflenmelerine neden olan faktörler şöyle sıralanabilir:

a) Crown eter halkalarını yada diğer benzeri makrosiklik halkaları substituent olarak içeren ftalosiyanınların  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{2+}$  gibi katyonlarla verdikleri sandviç şeklindeki kompleksler, bu ftalosiyanın moleküllerinin makrosiklik halkaları üzerinden istiflenmelerine neden olurlar [43,58].



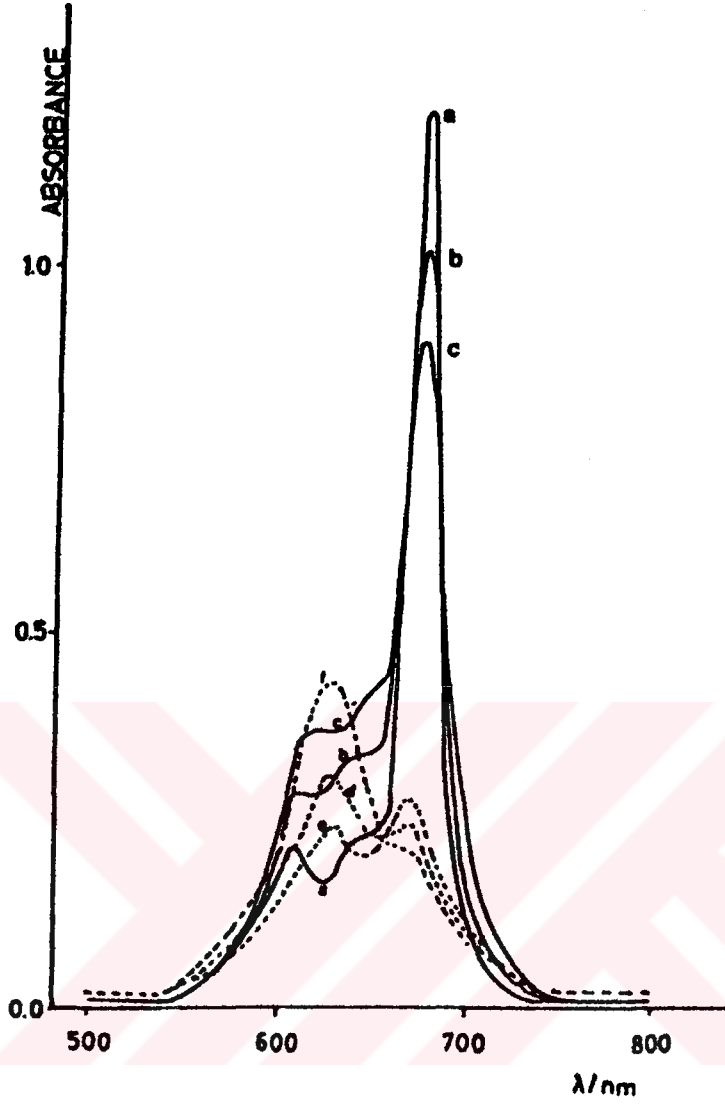
Şekil 36. Tetrakis (benzo-15-crown-5) substitue metal ftalosiyanınin makrosiklik halka üzerinden  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{2+}$  ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi

Agregasyon olarak adlandırılan bu olay, monomer halindeki ftalosiyanınin absorpsiyon spektrumunda monomer bantları olarak belirlenen 660-700 nm arasındaki Q bantlarının maviye kaymasına (görünür bölgede piklerin kırmızı bölgeden, daha düşük dalgaboylu mavi bölgeye kayması) neden olur. Böylece 40-60 nm'lik kayma ile dimer pikleri olarak belirlenen yeni pikler 620-640 nm'de ortaya çıkar. Bu değişikliklerin yanında, varolan absorpsiyon şiddetlerindeki azalmalar ve piklerin keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşmaları da yine agregasyon olayının bir sonucudur [43].



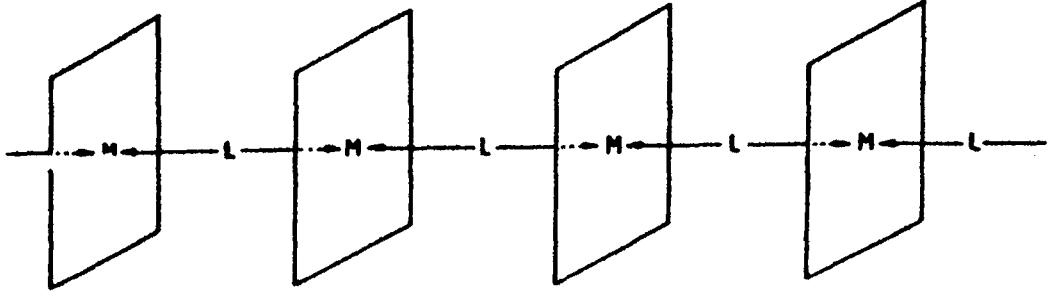
Şekil 37. PcH<sub>2</sub> (A) ve PcCu (B)'nin CHCl<sub>3</sub> içinde alınan absorpsiyon spektrumları. Katyon konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değişiklikler. A için CH<sub>3</sub>COOK ve B için CH<sub>3</sub>COONa'nın metanoldeki çözeltileri kullanılmıştır

b) Substituent olarak makrosiklik halka yada farklı grupları içeren substitue ftalosiyaninlerin farklı çözücüler içerisinde spektrumları alındığında, makrosiklik substitue ftalosiyaninlerde katyonların neden olduğu agregasyon değişikliklerine benzer değişikliklerin ortaya çıktığı görülmüştür [59,60]. Organik çözücülerde iyi çözünen ftalosiyaninlerde agregasyona neden olan diğer bir etken de çözücüdür [61].



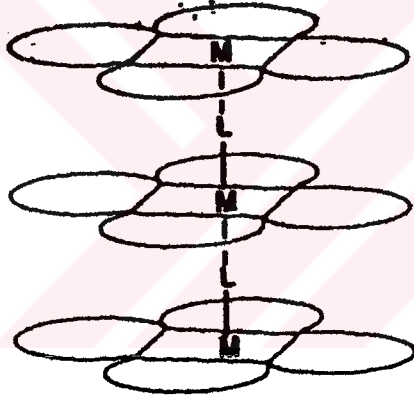
Şekil 38. Substitue grup olarak 18-crown-6'yı içeren PcCu'nun absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler. a) Kloroform b) Diklorometan c) Piridin d) Etanol e) n-butanol f) Metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agregasyona uğramaktadırlar.

c) Metal ftalosiyanimlerde, ftalosiyanim halkalarının merkezdeki atom üzerinden pirazin, tetrapirazin, 4,4'-bipiridin, p-disiyanobenzen gibi iki dişli ligandlar ile birbirine bağlanması da "agregasyon" olarak değerlendirilebilir [62].



Şekil 39. L iki dişli aksiyal ligandlar ile birbirine bağlanan metal ftalosiyanimler

Makrosiklik halka içeren substitue metal ftalosiyanimlerin de L aksiyal ligandları yardımıyla istiflenmeleri mümkündür [59].



Şekil 40. Makrosiklik halka olarak crown eter halkası içeren metal ftalosiyanimlerin L aksiyal ligandları ile istiflenmeleri

Substituent olarak benzo-15-crown-5 halkaları içeren dimerik ftalosiyanimlerdeki çeşitli kasyonların makrosiklik halkalar ile sandviç kompleksler oluşturarak sebep oldukları agregasyonun mekanizması şematik olarak Şekil 41'de verilmiştir. Burada, dimerik yapıdaki ftalosiyanimler, lutesyumun iki ftalosiyanim halkasıyla oluşturduğu sekiz koordinasyonlu  $(Pc)_2Lu$  kompleksleridir [63].





Şekil 41. Crown eter substitue dimerik yapılı ftalosiyanimlerde katyonların makrosiklik halkalar ile sandviç kompleksler oluşturmaları sonucu meydana gelen agregasyon mekanizmasının şematik olarak gösterimi

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrofotometresi	: Varian MAT 711 (Tübingen Üniversty Germany)
Elementel Analiz	: LECO Elementel Analyser (C. H. N. S. 0932) (Fırat Üniversitesi-Elazığ)
UV-VIS Spektrofotometresi	: Unicam Uv-vis Spectrometer UV2 (K. T. Ü. Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler : N<sub>2</sub> gazı, katehol, CCl<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>, benzen, etanol, NaOH, 2-(2-kloroetoksi)etanol, kloroform, MgSO<sub>4</sub>, piridin, p-toluensülfonilklorür, HCl, diklorometan, etil asetat, n-hekzan, 2,2'-dihidroksi-1,1'-bifenil, n-butanol, petrol eteri, CuCN, DMF, sulu NH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dietil eter, (N,N-dimetilamino)etanol, NiCl<sub>2</sub>, kinolin, metanol, sodyum metoksid, NH<sub>3</sub> gazı, aseton.

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 4,5-Dibromo-1,2-Dihidroksibenzen Sentezi [64]

0-5 °C Arasında soğutulmuş bir balona (11 g, 0.1 mol) katehol ve 100 mL CCl<sub>4</sub> konuldu. Yarım saat bu sıcaklıkta karıştırılan karışıma, (11 mL, 33.8 g) Br<sub>2</sub> bir damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte ilave edildi. Başlangıçta beyaz olan karışımın rengi reaksiyon ilerledikçe kırmızıya dönüştü. İlave bittikten sonra reaksiyonun tamamlanabilmesi için balonun ağzı açık bir biçimde oda sıcaklığında bir gece karıştırılması sağlandı. Bu esnada bol miktarda HBr çıkışı oldu. Karıştırma işleminden sonra kırmızı renk kurşuni beyaza dönüştü. Reaksiyon içeriği süzülde ve bol su ile

yıkılarak vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Daha sonra benzenden kristallendirildi. Verim: 20.37 g (% 76), e.n: 119-121 °C

### 2.3.2. 1,2-Bis[2'-(2''-hidroksietoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen Sentezi [65]

4,5-Dibromo-1,2-dihidroksibenzen (14 g, 52.2 mmol) N<sub>2</sub> atmosferinde 100 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye (5.22 g, 130.5 mmol) NaOH ilave edildi ve çözünmesi sağlandı. Reaksiyon ortamına 2-(2-kloroetoksi)etanol (12.98 mL, 121.79 mmol), 15 dakikada damla damla ilave edildi. İlaveden sonra ortamda tuz oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde 20 saat reflaks edildi. Daha sonra soğutuldu ve tuz mavi banttardan süzülürdü. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Yağimsı kalıntı 250 mL kloroformda çözüldü. % 10'luk NaOH ve su ile yıkanan kloroform fazı susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. MgSO<sub>4</sub> süzülerek ayrıldı ve süzüntü evapore edildi. Verim: 5.66 g (%24.4)

### 2.3.3. 1, 2 - Bis[2' - (2'' - (p - toluensülfoniloksi)etoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen Sentezi [65]

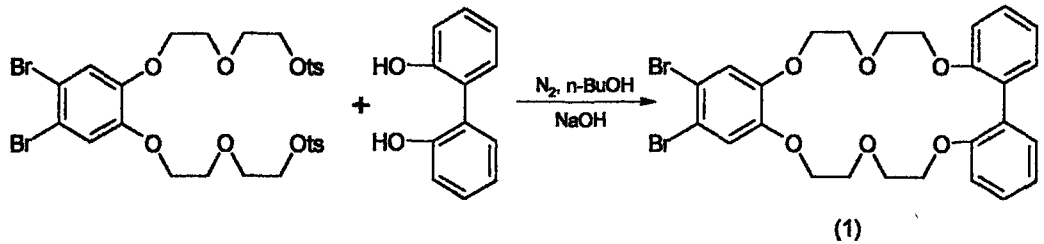
1,2-Bis[2'-(2''-hidroksietoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen'in (3.258 g, 7.338 mmol) 6 mL piridindeki çözeltisi -10 °C'ye soğutuldu. Bu çözeltiye (3.33 g, 17.487 mmol) p-toluen sülfonil klorür'ün 6 mL piridindeki çözeltisi 20 dakikada damla damla ilave edildi. Karışım N<sub>2</sub> atmosferinde -5 °C'de 2 saat ve 0 °C'de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 20 g buza döküldü, 6 M HCl ile asitlendirildi ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Birleştirilen ekstraktlar suyla yıkandı ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. MgSO<sub>4</sub> süzülürdü ve süzüntü evapore edildi. Viskoz bir yağ elde edildi. Ürün, etil asetat-n-hekzan (1:1, v/v) çözücü sistemiyle silikajel kolondan geçirildi. Verim: 3.41 g (%61.8)

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. 2,3-(4', 5'-Dibromobenzo)- 11,12: 13,14- di-(1', 2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien (1) Sentezi

1,2-Bis[2'-(2''-(p-toluensülfoniloksi)etoksi)etoksi]-4,5-dibromobenzen (4.20 g, 5.58 mmol); (1.04 g, 5.58 mmol) 2,2'-dihidroksi-1,1'-bifenil ve (0.27 g, 6.68 mmol) NaOH'ın 40 mL butanoldeki karışımına N<sub>2</sub> atmosferinde ve reflaks sıcaklığında 30 dakikada damla damla ilave edildi. İlaveden sonra, 2 saat içerisinde balonda beyaz kristaller oluştu. Reaksiyon karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde 40 saat reflaks edildi. Reaksiyonun tamamlandığı TLC [etil asetat-petrol eteri (60-90 °C) (3:2)] ile belirlendi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözelti kuruluğa kadar evapore edildi. Kalıntıya 10 mL su ilave edildi ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar suyla yıkandı, anhidro MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve düşük basınçta evapore edildi. Kalıntı silikajel kolondan (kloroform) geçirilerek saflaştırıldı. Sarı renkli yağmsı bir madde elde edildi. Verim: 2.28 g (% 68.7)

Elementel Analiz	: C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C:52.52; H:4.38
Bulunan (%)	: C:52.84; H:4.27
IR (KBr tabletleri cm <sup>-1</sup> )	: 3080 (Ar-H), 2924 (C-H), 1582 (C=C), 1484, 1201, 1129, 939, 857, 755
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ	: 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.31 (m, H, Ar-H), 7.04 (m, 4H, Ar-H), 4.21 (t, 4H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 4.07 (t, 4H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 3.65 (m, 8H, -OCH <sub>2</sub> ).
MS (m/z) (FAB)	: 594 [M] <sup>+</sup>

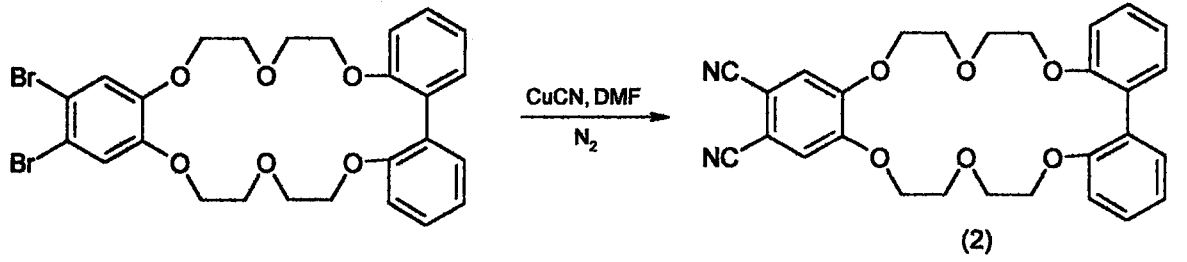


Şekil 42. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.2. 2,3-(4',5'-Disiyanobenzo)- 11,12: 13,14- di (1', 2'-fenil)-1, 4, 7, 10, 15, 18-  
hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien Sentezi, (2)**

2, 3 - (4' , 5' - Dibromobenzo) – 11 , 12 : 13 , 14 - di-(1',2'-fenil)-1, 4, 7, 10, 15, 18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trien (2.24 g, 3.77 mmol), (0.99 g, 11.31 mmol) CuCN ve 0.2 mL kuru piridin karışımı 20 mL DMF içerisinde N<sub>2</sub> atmosferinde bir Schlenk tüpüne konularak yavaşça reflaks sıcaklığına ısıtıldı. Reaksiyon karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde 44 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve sulu amonyak içerisine döküldü. Karışım oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar su ile yıkandı, anhidro Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve yaklaşık 5 mL'ye evapore edildi. Sarı renkli yağimsı kalıntı silikajel kolondan [ etil asetat/petrol eteri, 3:1 ve 2:1 (v/v)] geçirilerek saflaştırıldı. Aynı fraksiyonlar birleştirilerek kuruluğa kadar evapore edildi. 10 mL Etanol ilave edildi ve oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çökelme meydana geldi. Oluşan yeşil renkli çökelti süzüldü, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Ürün etanol/kloroform (1:1)'dan kristallendirilerek yeşil renkli katı madde elde edildi. Verim: 1.32 g ( % 72.13), e.n: 196-198<sup>0</sup>C

Elementel Analiz	: C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C:69.14; H:5.35; N:5.76
Bulunan (%)	: C:69.38; H:5.57; N:5.49
IR (KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3072 (Ar-H), 2925 (C-H), 2228 (C≡N), 1591, 1484, 1441, 1271, 1219, 1129, 1056, 857, 755.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ	: 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (m, 4H, Ar-H), 4.11 (m, 8H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 3.66 (m, 8H, OCH <sub>2</sub> ),
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> )δ	: 155.89, 154.55, 131.45, 128.46, 127.50, 125.32, 120.26, 118.50, 115.50, 112.36, 72.49-69.47.
MS (m/z) (FAB)	: 487 [M+1] <sup>+</sup>

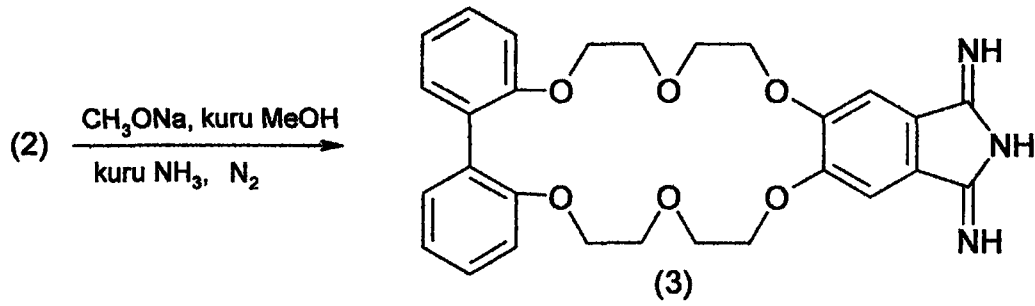


Şekil 43. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

**2.4.3. 2 , 3 - (5' , 8' - dihidro - 5' , 8' - diiminobenzo) - 11,12:13,14-di-(1',2'-fenil)-  
1, 4, 7, 10, 15, 18-hekzaoksasikloikosan-2,11,13-trienizoiminoindolin (3)  
Sentezi**

(2) Bileşiğinin (0.42 g, 0.86 mmol) 25 mL kuru metanoldeki çözeltisine  $N_2$  atmosferinde sodyum metoksit (9.288 mg, 0.172 mmol) ilave edildi. Karışımdan reflaks sıcaklığında 6 saat süreyle anhidro amonyak geçirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Amonyak geçişi durduruldu ve çözeltinin hacmi düşük basınçta evaporatörde 10 mL'ye kadar azaltıldı. Bu çözeltiye metanol/aseton [4 ml (1:1, v/v)] karışımı ilave edildi. Ürün açık yeşil renkli katı madde olarak elde edildi. Verim: 0.26 g (%60.5), e.n:152-154<sup>0</sup>C.

Elementel Analiz	: $C_{28}H_{29}O_6N_3$
Hesaplanan (%)	: C:66.8; H: 5.77; N: 8.34
Bulunan (%)	: C:66.52; H:5.95; N:8.13
IR (KBr tabletleri, $cm^{-1}$ )	: 3414 (N-H), 3068 (Ar-H), 2918-2849 (C-H), 1637 (C=N), 1617, 1597, 1483, 1442, 1281, 1212, 1126, 1058.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO- $d_6$ ) $\delta$	: 8.65 (s, 3H, N-H), 7.34 (s, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.10 (m, 4H, Ar-H), 4.22 (m, 8H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 3.56 (m, 8H, -OCH <sub>2</sub> ).
MS (m/z) (FAB)	: 503 [M] <sup>+</sup>



Şekil 44. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.4. Tetrakis [11,12:13,14-di(1',2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trieno]-ftalosiyanın (4) Sentezi

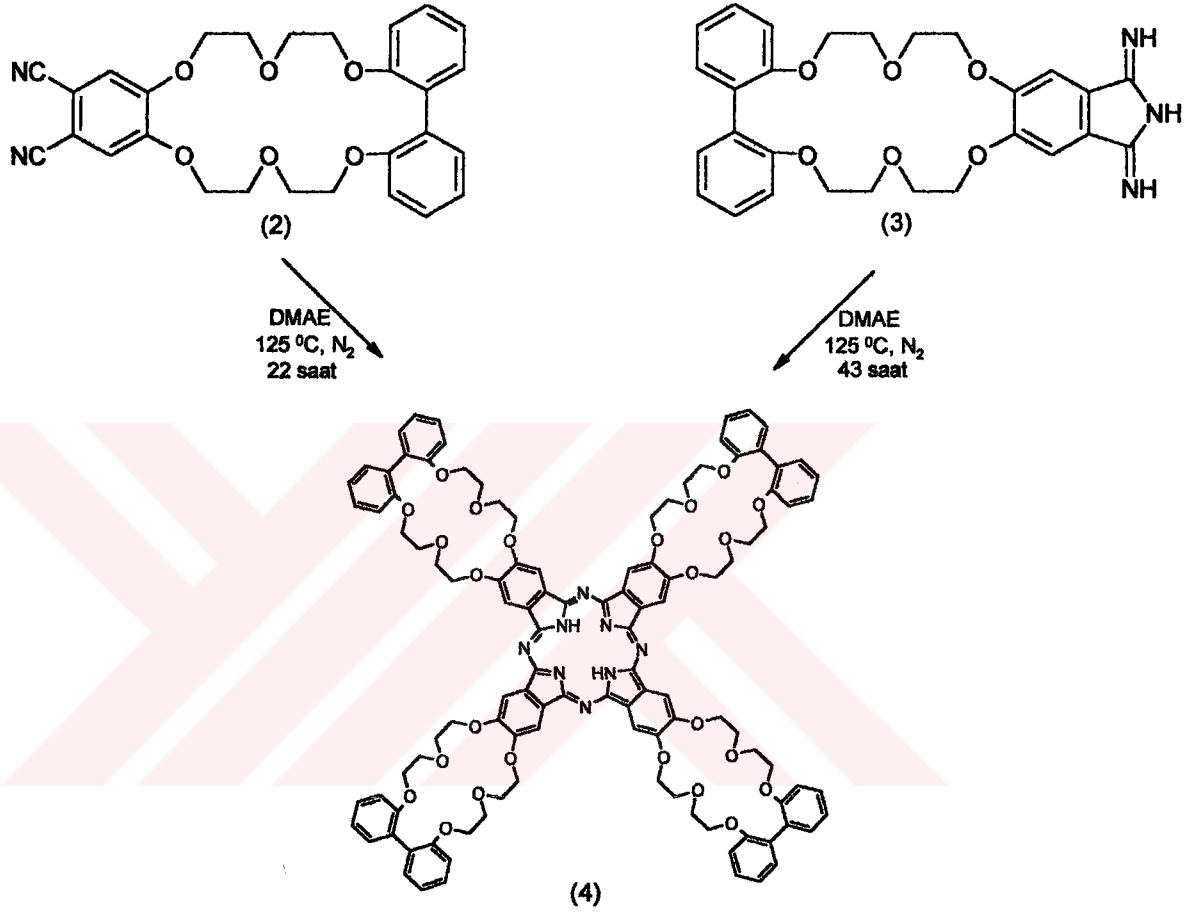
2,3 - (4', 5' - Disiyanobenzo) - 11, 12 : 13, 14 – di - (1', 2'-fenil)-1, 4, 7, 10, 15, 18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trien (0.83 g, 1.71 mmol) ve 3 mL (N,N-dimetilamino)etanol karışımı bir Schlenk tüpüne konuldu ve yavaşça ısıtıldı. Daha sonra 125 °C'de 22 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü düşük basınçta kuruluğa kadar evapore edildi. Açık yeşil renkli katı ürün silikajel kolondan [etanol/kloroform, 3:7 (v/v)] geçirilerek saflaştırıldı. Aynı fraksiyonlar, aynı çözücü sistemi kullanılarak TLC ile izlendi. Çözücü düşük basınçta yaklaşık 5 mL'ye deriştirildi ve -18 °C'ye soğutuldu. Oluşan koyu yeşil renkli katı ürün süzüldü, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün etanolden kristallendirilerek koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. Verim: 0.2 g (% 24.1), e.n:136 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>112</sub> H <sub>106</sub> O <sub>24</sub> N <sub>8</sub>
Hesaplanan (%)	: C:69.06; H:5.45; N:5.76
Bulunan (%)	: C:69.35; H:5.29; N:5.98
IR (KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3380 (N-H), 3068 (Ar-H), 2918-2867 (C-H), 1618 (C=N), 1603 (N-H), 1594, 1493, 1442, 1305, 1217, 1127, 1061.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ	: 7.28 (m, 8H, Ar-H), 7.12 (m, 16H, Ar-H), 6.99 (m, 16H, Ar-H), 4.04 (m, 32H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 3.61 (m, 32H, -OCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> )δ	: 156.91, 145.19, 144.87, 132.42, 131.52, 130.25,

128.56, 128.03, 119.13, 115.95.

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$  : 681 (3.95), 641 (3.78), 629 (3.65), 404 (3.65), 343 (4.77), 282 (5.17), 244 (5.27)

MS (m/z) (FAB) : 1947 [M+1]<sup>+</sup>



Şekil 45. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

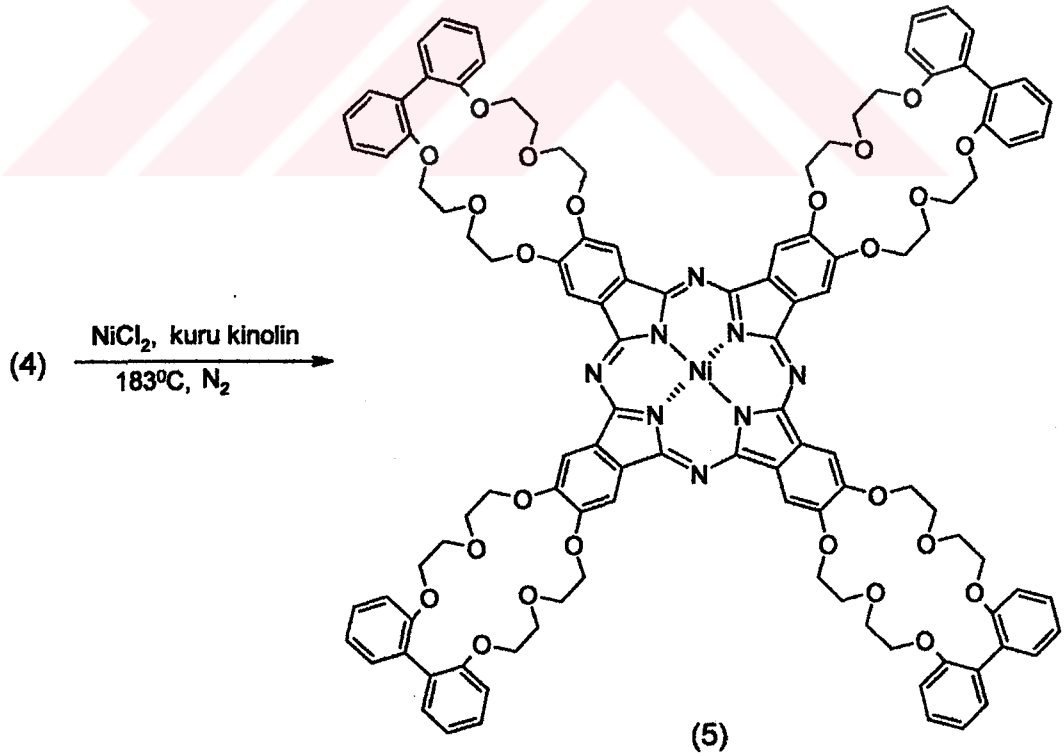
#### 2.4.5. Tetrakis [11,12:13,14-di(1',2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trieno]-ftalosiyanimato Nikel(II) (5) Sentezi

Anhidro NiCl<sub>2</sub> (0.0072 g, 0.054 mmol), 1.5 mL kuru kinolin ve (0.07 g, 0.036 mmol) tetrakis [11,12:13,14-di(1',2'-fenil)-1,4,7,10,15,18-hekzaoksasikloikosa-2,11,13-trieno]-ftalosiyanimato karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde bir Schlenk tüpüne konuldu ve 183 °C'de 6 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, metanol/dietil eter (2:1) ile



seyreltildi ve süzüldü. Koyu yeşil renkli katı madde su ve metanol ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Ürün silikajel kolondan ( kloroform) geçirilerek saflaştırıldı ve koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. Verim: 0.02 g (% 28.57), e.n: 158-161 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>112</sub> H <sub>104</sub> O <sub>24</sub> N <sub>8</sub> Ni
Hesaplanan (%)	: C:67.10; H:5.19; N:5.59; Ni:2.93
Bulunan (%)	: C:67.39; H:5.41; N:5.83; Ni:2.71
IR (KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3049 (Ar-H), 2923-2868 (C-H), 1629 (C=N), 1596, 1477, 1440, 1385, 1339, 1279, 1212, 1157, 1107.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ	: 7.76 (m, 8H, Ar-H), 7.53 (m, 32H, Ar-H), 7.39 (m, 16H, Ar-H), 4.20 (m, 32H, Ar-OCH <sub>2</sub> ), 3.56 (m, 32H, OCH <sub>2</sub> ).
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> (logε)	: 671 (4.02), 640 (3.81), 608 (3.84), 398 (4.73), 311 (4.88), 275 (5.20), 248 (5.26)
MS (m/z) (FAB)	: 2003 [M+1] <sup>+</sup>



Şekil 46. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada, beş yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri ve elementel analiz değerleri kullanılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılmıştır.

Tablo 1. Sentezi Gerçekleştirilen Bileşiklerin IR Spektral Değerleri (KBr, v, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	(N-H)	(Ar-H)	(C-H)	(C≡N)	(C=NH)	(C=C)
(1)	-	3080	2924	-	-	1582
(2)	-	3072	2925	2228	-	-
(3)	3414	3068	2918-2849	-	1637	-
(4)	3380	3068	2918-2867	-	1618	-
(5)	-	3049	2923-2868	-	1629	-

Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )
(4)	681 (3.95), 641 (3.78), 629 (3.65), 404 (3.65), 343 (4.77), 282 (5.17), 244 (5.27)
(5)	671 (4.02), 640 (3.81), 608 (3.84), 398 (4.73), 311(4.88), 275 (5.20), 248 (5.26)

Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz ve Fiziksel Değerleri

Bileşik	Renk	E.n (°C)	Verim (%)	C (%)	H (%)	N (%)	M (%)
(1)	Sarı	-	68.7	52.52 (52.84)*	4.38 (4.27)*	-	-
(2)	Yeşil	196-198	72.1	69.14 (69.38)*	5.35 (5.57)*	5.76 (5.49)*	-
(3)	Açık Yeşil	152-154	60.5	66.8 (66.52)*	5.77 (5.95)*	8.34 (8.13)*	-
(4)	Koyu Yeşil	136	24.1	69.06 (69.35)*	5.45 (5.29)*	5.76 (5.98)*	-
(5)	Koyu Yeşil	158-161	28.6	67.10 (67.39)*	5.19 (5.41)*	5.59 (5.83)*	2.93 (2.71)*

\* işaretli değerler bulunan değerleri göstermektedir.

Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektral Değerleri

Bileşik	Kütle (g/mol)	Spektrum Değerleri
(1)	593.8	594 <sup>a</sup>
(2)	486	487 <sup>b</sup>
(3)	503	503 <sup>a</sup>
(4)	1946	1947 <sup>b</sup>
(5)	2002.7	2003 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>[M]<sup>+</sup>, <sup>b</sup>[M+1]<sup>+</sup>

Tablo 5. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Spektral Değerleri (δ = ppm)

Bileşik	(Ar-H)	(Ar-OCH <sub>2</sub> )	(-OCH <sub>2</sub> )	(N-H)
(1)	7.47 (2H) 7.31 (H) 7.04 (4H)	4.07 (4H)	3.65 (8H)	-
(2)	7.45 (2H) 7.32 (4H)	4.11 (8H)	3.66 (8H)	-
(3)	7.34 (2H) 7.28 (4H) 7.10 (4H)	4.22 (8H)	3.56 (8H)	8.65 (3H)
(4)	7.28 (8H) 7.12 (16H) 6.99 (16H)	4.04 (32H)	3.61 (32H)	-
(5)	7.76 (8H) 7.53 (32H) 7.39 (16H)	4.20 (32H)	3.56 (32H)	-

#### 4. TARTIŞMA

Dibromo bileşiği (1)'in sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ditosilat türevi bileşiğine [64] ait IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektral değerleri (1) bileşiğinin oluşumu ile değişim gösterirler. Başlangıç bileşiğine ait tosil grupları titreşim değerlerinin (1) bileşiğinin IR spektrumunda görülmemesi (1) bileşiğini infrared spektrumu yönünden desteklemektedir. Aynı gruplara ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (1) bileşiğinin oluşumu ile kaybolan tosil gruplarına ait proton sinyallerinin görülmemesi ve yeni bileşiğe ait <sup>1</sup>H-NMR değerleri, (1) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda bifenil gruplarına ait  $\delta = 8.27$  ppm'de görülen yeni sinyaller, elementel analiz sonuçları arasındaki uyum söz konusu yapıyı desteklemektedir. Ayrıca moleküle ait, (EI) kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 594$  olarak gözlenmiştir ve bu değer sentezi düşünülen yapının oluşumunu ortaya koymaktadır.

(2) ile gösterilen dinitril bileşiği (1) bileşiğinin kuru DMF'li ortamda CuCN ile N<sub>2</sub> altındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir [65]. Bu bileşiğin IR spektrumunda  $2228 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan karakteristik gerilim titreşimleri C $\equiv$ N grubunun varlığını belirtmekte olup, bu değer (2) bileşiğinin oluşumunu IR spektrumu yönünden desteklemektedir [66]. (2) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda farklı kimyasal çevrelere sahip protonların uyumlu proton sinyal integrasyonları ve (1) bileşiğine ait kimyasal kayma değerlerinin alan olarak farklılanması düşünülen yapıyı <sup>1</sup>H-NMR yönünden desteklemektedir. Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta = 115.50$  ppm'de görülen C $\equiv$ N grubu karbonuna ait karbon rezonansı (2) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Bu bileşiğin (FAB)  $m/z = 487$  kütle spektrumu ve elementel analiz değerlerinin uyumu bileşiğin düşünülen yapısını desteklemektedir.

(3) Bileşiğinin IR spektrumunda  $3414$  ve  $1637 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan gerilim titreşimleri sırasıyla N-H ve C=NH gruplarına ait olup bu değerler izoiminoindolin oluşumunu belirtmektedir. Aynı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta = 8.65$  ppm'de görülen ve C=NH grubu protonları için karakteristik olan uygun integral değerindeki sinyaller ilgili yapıyı desteklemektedirler. Elementel analiz değerleri arasındaki uyum ve bu bileşiğe ait kütle (FAB) moleküler iyon piki  $m/z = 503$  (3) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Simetrik ftalosiyanın (4) bileşiği bu çalışmada iki farklı reaksiyonla [67] elde edilmiştir. Bu reaksiyonlardan biri disiyano grubu taşıyan (2) bileşiğinin N<sub>2</sub> atmosferinde

bir organik baz olan (N,N-dimetilamino)etanol'ün çözücü olduğu ortamda tetramerizasyon reaksiyonundan sentezlenmiştir. Diğerleri ise izoiminoindolin türevi olan ve (3) ile gösterilen bileşiğin aynı şartlardaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Dinitril bileşiği kullanılarak sentezlenen (4) bileşiği % 24.1 verimle elde edilmiştir. (3) Bileşiğinin (N,N-dimetilamino)etanol ile reaksiyonundan elde edilen (4) bileşiği ise % 13.3 verimle elde edilmiştir. (4) Bileşiğine ait IR spektrumunda 3380, 1618, 1603  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen titreşim frekansları sırasıyla N-H gerilim, C=N gerilim N-H bending titreşimlerini göstermektedir. Bu değer siklotetramerizasyon ile metallsiz ftalosiyanınin (Pc-2H) sentezini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (2) Bileşiğine ait 2228  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C≡N grubuna ait gerilim titreşiminin (4) bileşiği oluşumu ile kaybolması ve (3) bileşiğine ait -C=NH grubu gerilim titreşimi ve N-H gerilim titreşiminin (4) bileşiği oluşumu ile kaybolması her iki yöntemle sentezlenen (4) bileşiğinin yapısını IR yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (3) bileşiğine ait N-H sinyallerinin kaybolması ve ilgili bileşiğe ait farklı kimyasal çevrelerdeki protonların kimyasal kayma değerlerinin farklılanması bileşiği  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu yönünden desteklemektedir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrum değerleri sentezi düşünülen yapıyı destekler niteliktedir. Bu bileşiğe ait kütle (FAB) moleküler iyon piki  $m/z = 1947$  ve elementel analiz sonuçlarının uyumu (4) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. İlgili bileşiğin UV-VIS spektrumunda 681 ve 644 nm'de gözlenen split Q bandı  $a_{1g} \rightarrow e_g$  geçişine işaret eder [68] ve bu iki absorpsiyon metal-free ftalosiyanınin  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermektedir. (4) Bileşiğinin sentezinde kullanılan iki farklı yöntemde de gerek spektral değerler ve gerekse elementel analiz sonuçları aynı bileşiğin oluşumunu desteklemektedir.

Metaloftalosiyanın (5), metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin anhidro  $\text{NiCl}_2$  ile kuru kinolindeki reaksiyonundan elde edilmiştir [69]. (4) Bileşiğinin IR spektrumunda 3380  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H grubuna ait gerilim titreşimlerinin (5) bileşiğinin IR spektrumunda görülmemesi metaloftalosiyanıni IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Söz konusu kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, metallsiz ftalosiyanine ait N-H grubunu temsil eden protona ait kimyasal kayma değerinin kaybolması ve spektrumda görülen diğer kaymalar ftalosiyanın metal kompleksinin oluşumunu göstermektedir. Nikel ftalosiyanın (5) bileşiğinin UV-VIS spektrumunda 670 nm civarında görülen Q (split) bandı serbest ftalosiyanine göre mavi bölgeye doğru kaymıştır. Bu bileşiğe ait 608 ve 398 nm'lerde görülen zayıf absorpsiyonlar moleküllerarası agregasyona bağlanabilir [70]. (5) Bileşiğine ait kütle spektrumu (FAB)  $m/z = 2003$  ve elementel analiz sonuçları arasındaki uyum

sentezi düşünölen yapıyı desteklemektedir. Bu kompleksin kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda geçişler daha kısa dalga boyuna kaymaktadır.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında beş adet yeni bileşiğin sentezi ve izolasyonu yapılmış, sentezlenen bileşikler bulgular bölümünde bahsedilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Simetrik yapılu metallsiz ftalosiyanın iki farklı yöntemle elde edilmiştir. Sonuçlar ve tartışma bölümünde ilgili açıklamaları yapılan bu yöntemlerden (2) bileşiğinin bir organik baz olan (N,N-dimetilamino)etanol ile ve (3) ile gösterilen izoiminoindol bileşiğinin aynı bazla reaksiyonundan (4) ile gösterilen metallsiz ftalosiyanın elde edildiği elementel analiz ve spektral yöntemlerle desteklenmiştir.

Metaloftalosiyanın (5) bileşiğinin, simetrik yapılu (4) bileşiğinin  $NiCl_2$  ile reaksiyonundan sentezi literatürde benzer reaksiyonlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir [69]. Metaloftalosiyanın yapılarının sentezinde kullanılacak metal tuzunda metal katyonu çapına uyumlu kavite taşıyan ve yumuşak-sert etkileşimi uyumlu olan makrosiklik halkalar taşıyan simetrik ya da simetrik olmayan ftalosiyanınlarda metallerin tam stokiometrik oranda olmaları son derece önemlidir. Aksi halde oluşumu beklenen M-Pc yanında kararlı makrosiklik kompleks yapılarının oluşumu da söz konusu olabilir. M-Pc yapısında merkezi ftalosiyanın halkasına bağlı diğer makrosiklikler metaloftalosiyanın oluşumundan sonra, eğer ekstraksiyon veya agregasyon çalışmalarında kullanılması düşünülürse, beklenenden farklı sonuçlar oluşumu mümkün olabilir.

Sentezi gerçekleştirilen Ni-Pc bileşiğinin içerdiği dört adet 20-üyelik makrosiklik halkaların içerdikleri sert oksijen donörlerinin kavite çapına uyumlu sert katyonlarla kararlı kompleksler oluşturabilecekleri ve bu tür bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonlarının ekstraksiyonlarında ekstraktör olarak kullanılabilecekleri literatürde yapılan çeşitli çalışmalardan anlaşılmaktadır. Böylece atık olarak ilgili ortamlarda bulunan ekonomik değerli metal iyonlarının geri kazanımlarında kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler, bu alanda yapılan çalışmalarda hem yeni bileşikler ve hem de model bileşikler olarak önemlidirler. Özellikle Ni-Pc molekülünde makrosikliklere yerleşecek uygun çap ve yük yoğunluğundaki katyonlarla oluşacak heteronükleer yapıda farklı elektronik çevrelerin varlığı farklı elektriksel



zelliklerin oluşumuna neden olabilir. Bu özelliğin ise benzer yapılı bileşiklerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1]. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [2]. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [3]. Bekaroğlu, Ö., Tan, N., Genel Kimya Teori ve Problemler, 1986.
- [4]. Kantekin, H., Yeni (E,E)-Dioksimlerin Mono ve Heterotrinitükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1996.
- [5]. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol.II, Second Ed., New York, 1966.
- [6]. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, Vol.I, 1989.
- [7]. Pedersen, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J.Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
- [8]. Cabiness, D.K., Margerum, D.W., Macrocyclic effect on the stability of copper (II) tetramine complexes, J.Am. Chem. Soc., 91(1969) 6540-6541.
- [9]. Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vögtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsch, R.A., Liotta, C.L., Crown Ethers and Analogs, John Wiley & Sons, 1989.
- [10]. Gokel, G.W., Garcia, B.J., Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6, Tetr. Letters, 18 (1977) 317-320.
- [11]. King, A.P., Krespan, C.G., Secondary Amines from Trifluoroacetamides, J. Org. Chem., 39 (1974) 1315-1316.
- [12]. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M., Christensen, J.J., Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses. The Preparation of Thia-Crown-5,6 and 7 Compounds (1,2), J. Heterocyclic Chem., 11 (1974) 45.

- [13]. Pelissard, D., Louis, R., Ligands macrocycliques pentadendates, Tetr. Letters, 13 (1972) 4589-4592.
- [14]. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Les Cryptates, Tetr. Letters, 10 (1969) 2889-2892.
- [15]. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Blanzat, J., Cryptates-X; Syntheses et propriétés physiques de systèmes diaza-polyoxa-macrobicycliques, Tetrahedron, 29 (1973) 1629-1645.
- [16]. Dantz, D.A., Buschmann, H.J., Schollmeyer, E., Effects of the benzosubstitution of cryptands for the complex formation between protons, alkali and alkaline earth cations in water, Polyhedron, 17 (1998) 1891-1895.
- [17]. Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S., Dalley, N.K., Zhu, C., Yi, G., Curtis, J.C., Li, D., Izatt, R.M., Preparation and Cation Complexing Properties of Some Macropolycyclic Ligands, J. Org. Chem., 57 (1992) 3166-3173.
- [18]. Zhang, X.X., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands, Coord. Chem. Rev., 174 (1998) 179-189.
- [19]. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085.
- [20]. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, Chem. Rev., 95 (1995) 2529-2586.
- [21]. Lukyanenko, N.G., Nazarova, N.Y., Vetrogon, V.I., Vetrogon, N.I., Reder, A.S., Macroheterocycles-LVI. Complex formation of the cryptands containing two propylene fragments in one of the bridges with alkali and alkaline-earth cations, Polyhedron, 9 (1990) 1369-1374.
- [22]. Hancock, R.D., Martell, A.E., Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution, Chem. Rev., 89 (1989) 1875-1914.
- [23]. Cox, B.G., Firman, B., Schneider, I., Schneider, H., Effects of substituents on the stability and kinetics of alkali metal cryptates in methanol, Inorg. Chim. Acta, 49 (1981) 153-158.
- [24]. Tümmler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., Vögtle, F., Noncyclic Crown-Type Polyethers, Pyridinophane Cryptands, and Their Alkali Metal

Ion Complexes: Synthesis, Complex Stability, and Kinetics, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4683-4689.

- [25]. Buschmann, H.J., The macrocyclic and cryptate effect. 7. Influence of structural changes on the complexation behaviour of aza crown ethers and cryptands in different solvents, Inorg. Chim. Acta, 120 (1986) 125-129.
- [26]. Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocyclic Interaction, Chem. Rev., 85 (1985) 271-339.
- [27]. Lehn, J.M., Sauvage, J.P., [2]-Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complex, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6700-6707.
- [28]. Kauffmann, E., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes [1], Helv. Chim. Acta, 59 (1976) 1099-1111.
- [29]. Anderegg, G., Thermodynamic der Metall Komplexbildung mit Polyoxa Diazamacrocyclen, Helv. Chim. Acta, 58 (1975) 1218-1225.
- [30]. An, H., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., Macropolycyclic Polyethers (Cages) and Related Compounds, Chem. Rev., 92 (1992) 543-572.
- [31]. Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S., Kou, X., Dalley, N.K., A New Route to the Asymmetric Cylindrical Macrotricyclic Ligands, J. Heterocyclic Chem., 32 (1995) 931-935.
- [32]. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 4, New York, 1996.
- [33]. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Keppeler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O., Schulze, H.J., In Handbook of Conducting Polymers, 1, Skotheim, T.A., M. Dekker, New York, 1986.
- [34]. Swarts, J.C., Langner, E.H.G., Krokeide-Hove, N., Cook, M.J., Synthesis and electrochemical characterisation of some long chain 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkylated metal-free and zinc phthalocyanines possessing discotic liquid crystalline properties, J. Mater. Chem., 11 (2001) 434-443.
- [35]. Barret, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.

- [36]. Meller, A., Osska, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
- [37]. Büchel, K.H., Hanack, M., Kropf, H., Falbe, J., Klamann, D., Regitz, M., Hagemann, H., Kreher, R., Schaumann, E., Methods of Organic Chemistry, Houben-Weyl, Stuttgart, 1998.
- [38]. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993) 197-222.
- [39]. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R., Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
- [40]. Turk, H., Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids, J. Org. Chem., 53 (1988) 460-462.
- [41]. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, University of Bombay, Vol. II, 1952, 1118-1124.
- [42]. Leznoff, C.C., Hu, M., Nolan, K.J.M., The synthesis of phthalocyanines at room temperature, Chem. Commun., (1996) 1245-1246.
- [43]. Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
- [44]. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-ether-containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1988) 401-406.
- [45]. Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A.B.P., The Synthesis of Mono- and Di-substituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, Can. J. Chem., 65 (1987) 1705-1713.
- [46]. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P., 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.

- [47]. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
- [48]. Young, J.G., Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Didisubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
- [49]. Linßen, T.G., Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
- [50]. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by Moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
- [51]. Sommerauer, M., Rager, C., 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.
- [52]. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Vögtle, F., Comprehensive Supramolecular Chemistry, 9, Pergamon, Oxford (1996) 283-312.
- [53]. Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol. Chem., 189 (1988) 2533-2543.
- [54]. Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Tomer, K.B., Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges, Can. J. Chem., 63 (1985) 623-631.
- [55]. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y., Osa, T., Regiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
- [56]. George, R.D., Snow, A.W., Synthesis of 3-Nitrophthalonitrile and Tetra- $\alpha$ -substituted Phthalocyanines, J. Heterocyclic Chem., 32 (1995) 495-498.
- [57]. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their  $^1\text{H-NMR}$  Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.

- [58]. Reddy, D., Chandrashekar, T.K., Optical And ESR Studies On Dimerization Of Metallotetra-Crowned Phthalocyanines, Polyhedron, 12 (1993) 627-633.
- [59]. Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W., Nolte, R.J.M., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
- [60]. Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Approaches towards the synthesis of a 2, 9, 16, 23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer, Can. J. Chem., 66 (1988) 1059-1064.
- [61]. Sarıgül, S., Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 1990.
- [62]. Ough, E., Nyokong, T., Creber, K.A.M., Stillman, M.J., Electrochemistry and Spectroscopy of Magnesium Phthalocyanine. Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra, Inorg. Chem., 27 (1988) 2724-2732.
- [63]. Toupance, T., Ahsen, V., Simon, J., Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bisphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
- [64]. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Jan Schouten, A., Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
- [65]. Yıldız, S. Z., Kantekin, H., Gök, Y., Synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 24-membered tetraoxatetraaza macrocycles, J. Porphyrins and Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
- [66]. Kantekin, H., Değirmenciöglu, I., Gök, Y., Synthesis and Characterization of a Novel Diloop Macrocycle Substituted Phthalocyanine, Acta. Chem. Scand., 53 (1999) 247-252.
- [67]. Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D., Değirmenciöglu, I., Synthesis and characterization of new metal-free phthalocyanine substituted with four diazatetrathiamacrobicyclic moieties, Chem. Commun., (2001) 285-286.
- [68]. Reddy, K. R. V., Keshavayya, J., Synthesis of symmetrically substituted octabromophthalocyanine pigments and their characterisation, Dyes and Pigments, 53 (2002) 187-194.

- [69]. Dabak, S., Bekaroğlu, Ö., Synthesis of phthalocyanines crosswise-substituted with two alkylsulfanyl and two amino groups, New. J. Chem., 21 (1997) 267-271.
- [70]. Tian, M., Wada, T., Sasabe, H., Syntheses of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyaninato vanadyl and zinc complexes with a nitro or amino groups, Dyes and Pigments, 52 (2002) 1-8.





## ÖZGEÇMİŞ

14.07.1977'de Samsun'un Çarşamba İlçesi'ne bağlı Tepealtı Köyü'nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Terme İlçesi'ndeki Atatürk İlkokulu ve Terme Lisesi'nde tamamladı. 1995-1996 Eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 1999'da bu bölümden "Kimyager" ünvanı ile bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı.

03.10.2000'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde "Araştırma Görevlisi" olarak göreve başladı. Halen Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Yabancı dili İngilizce'dir.



**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**