

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

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TRİSİKLIK GRUP TAŞIYAN YENİ FTALOSİYANİN VE  
METAL KOMPLEKSİNİN SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU**

**Kim. Müh. Meltem Betül KILIÇASLAN**

139113

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**“Yüksek Lisans (Kimya)”**

**Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.08.2003**

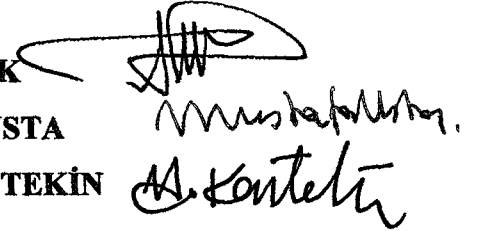
**Tezin Savunma Tarihi : 01.09.2003**

139113

**Tez Danışmanı : Prof Dr Yaşar GÖK**

**Jüri Üyesi : Prof Dr Mustafa USTA**

**Jüri Üyesi : Doç Dr Halit KANTEKİN**



**Enstitü Müdürü : Prof Dr Yusuf AYVAZ**



**Trabzon-2003**

## ÖNSÖZ

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

Çalışmada, literatürde kayıtlı bulunmayan trisiklik gruplar taşıyan yeni ftalosiyanin ve nikel kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof Dr Yaşar GÖK ile bütün tez çalışmam boyunca yardım, teşviklerini ve manevi desteğini gördüğüm değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkan Yardımcısı Doç Dr Halit KANTEKİN'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

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

Tez çalışmam esnasında azot tayinlerinin yapılmasındaki yardımından dolayı Öğrt. Gör. Barboros DİNÇER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi sonsuz desteklerini gördüğüm sevgili anne ve babama ve tez yazımı boyunca yardımını gördüğüm sevgili kardeşime en derin sevgi ve saygılarımı sunmayı borç bilirim.

Meltem Betül KILIÇASLAN  
Trabzon, 2003

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	VIII
TABLolar LİSTESİ .....	X
SEMBOLLER LİSTESİ .....	XI
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Makrosiklik bileşikler .....	3
1.2.1. Kraun eterlerin yapıları ve adlandırılmaları .....	5
1.2.2. Kraun eterlerin sentezleri .....	6
1.2.3. Kraun eterler kompleksleri .....	8
1.3. Karışık donörlü makrosiklikler .....	9
1.3.1. Azot – oksijen karışık donörlü makrosiklikler .....	9
1.3.2. Kükürt – azot karışık donörlü makrosiklikler .....	9
1.3.3. Kükürt – oksijen karışık donörlü makrosiklikler .....	10
1.3.4. Azot - kükürt – oksijen karışık donörlü makrosiklikler .....	10
1.4. Kriptantlar .....	11
1.4.1. Kriptantlar ve kraun eterler arasındaki farklar .....	12
1.4.2. Kriptantların adlandırılması .....	12
1.4.3. Kriptantların eldesi .....	14
1.4.3.1. Dizamakrobisiklikler üzerinden .....	14
1.4.3.2. Diazapoliokzamakrosiklikler üzerinden .....	14
1.4.3.3. Tetralaktam ile ditosilat türevlerinin reaksiyonu üzerinden .....	15
1.4.3.4. Dietanolamin türevleri üzerinden küresel kriptant sentezi .....	16
1.5. Ftalosiyeninler .....	17
1.5.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri .....	19

1.5.2.	Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri .....	20
1.5.3.	Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri .....	21
1.5.3.1.	Ftalik anhidridlerden .....	21
1.5.3.2.	Ftalonitrillerden .....	22
1.5.3.3.	2 –siyanobenzamidlerden .....	22
1.5.3.4.	1,3 – diminoizoindolinden .....	23
1.5.3.5.	Ftalimidlerden .....	23
1.5.3.6.	Ftalik asitlerden .....	24
1.5.3.7.	1,2–dibromobenzenden .....	24
1.5.3.8.	1– İmino–3–metiltiyo–izoindolinden .....	25
1.5.3.9.	Metal/metal değişimi ile alkali metal ftalosiyeninlerden .....	25
1.5.3.10.	Hidrojen–metal değişimi .....	26
1.5.4.	Ftalosiyeninlerin türleri .....	26
1.5.4.1.	Metalli ftalosiyeninler .....	26
1.5.4.2.	Metalsiz ftalosiyeninler .....	27
1.5.4.3.	Asimetrik ftalosiyeninler .....	27
1.5.4.4.	Çözünebilir ftalosiyeninler .....	29
1.5.4.5.	Polimerik ftalosiyeninler .....	30
1.5.5.	Ftalosiyeninlerin reaksiyonları .....	31
1.5.5.1.	Ftalosiyeninlerin süstitüsyon reaksiyonları .....	31
1.5.5.2.	Merkezi metal atomunun oksidasyonu ile oluşan ftalosiyeninler .....	32
1.5.5.3.	Katalitik reaksiyonlar .....	32
1.5.5.4.	Polimerik reaksiyonlar .....	33
1.5.6.	Ftalosiyeninlerin genel saflaştırma yöntemleri .....	33
1.5.7.	Ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri .....	34
1.5.8.	Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri .....	37
1.5.8.1.	UV / VIS spektroskopisi .....	37
1.5.8.2.	IR spektroskopisi .....	39
1.5.8.3.	NMR spektroskopisi .....	39
1.5.8.4.	Kütle spektroskopisi .....	40
1.5.9.	Ftalosiyeninlerin kullanım alanları .....	40

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	42
2.1.	Kullanılan aletler .....	42
2.2.	Kullanılan kimyasal maddeler .....	42
2.3.	Başlangıç maddelerinin sentezi .....	42
2.3.1.	1,2- Bis (2-hidroksietoksi)benzen sentezi .....	42
2.3.2.	1,2- Bis ( 2-kloroetoksi ) benzen sentezi .....	43
2.3.3.	1,2- Bis ( 2- kloroetoksi )- 4,5- dibromobenzen sentezi .....	43
2.3.4.	1,2- Bis ( 2- iyodoetoksi )- 4,5- dibromobenzen sentezi .....	44
2.3.5.	17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5] nonadekan .....	44
2.4.	Orijinal maddelerin sentezi .....	45
2.4.1.	9,10-(2',3'-dibromobenzo)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo [12,9,2.2 <sup>5,18</sup> ]heptakason sentezi .....	45
2.4.2.	9,10-(2',3'-disiyano)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2.2 <sup>5,18</sup> ] heptakason sentezi .....	46
2.4.3.	Tetrakis [8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2.2 <sup>5,18</sup> ] heptakaso]-ftalosiyanın sentezi .....	47
2.4.4.	Tetrakis [8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2.2 <sup>5,18</sup> ] heptakaso]-ftalosiyanınato nikel (II) sentezi .....	49
3.	BULGULAR .....	51
4.	TARTIŞMA .....	54
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	57
6.	KAYNAKLAR .....	58
7.	EKLER .....	64
	ÖZGEÇMİŞ.....	72

## ÖZET

Bu çalışmada periferal pozisyonlar olarak tetraazatriokza makrotrisiklik grup içeren yeni metallsiz ve metalloftalosiyenin sentezlendi. Metallsiz ftalosiyenin (3), trisiklik dinitril bileşigi (2) nin kuru 2-(N,N-dimetilamino) etanol'ün riflaks sıcaklığında reaksiyonundan elde edildi. Ftalosiyenin metal türevi (4) ise kuru etilenglikollü ortamda susuz NiCl<sub>2</sub> ile trisiklik dinitril bileşiginin riflaks sıcaklığındaki reaksiyonundan sentezlendi. Tetraazatriokza makrotrisiklik dibromür (1) ve dinitril (2) bileşikleri yeni sentezlenen bileşiklerdir. Tetraazatriokza trisiklik dibromür bileşigi (1), tetrazaokza bisikliğinin 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen ile reaksiyonundan sentezlendi. Tetraazatriokza trisiklik dinitril bileşigi (2), (1) bileşiginin aşırı miktarda CuCN ile reaksiyonundan elde edildi. Yeni bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV-Vis spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Makrotrisiklik, Template Etki, Metallsiz Ftalosiyenin, Metallo Ftalosiyenin, Agregasyon, Kriptant

## SUMMARY

### Carrying Tricyclic Groups New Metal-free and Metallophthalocyanine Characterization and Synthesis

In this study, new metal-free and metallophthalocyanine carrying four tetraazatrioxa macrotricyclic groups on peripheral positions have been synthesized. Metal-free phthalocyanine (3) was prepared by the reaction of (2) with dry 2-(N,N-dimethylamino) ethanol under reflux. Metallophthalocyanine (4) was synthesized by the reaction of anhydrous NiCl<sub>2</sub> and phthalonitrile derivate (2) in dry ethyleneglycol under reflux temperature. We also synthesized tetraazatrioxa tricyclic dibromo derivate (1) has been synthesized by the reaction tetraazaoxa macrobicyclic with 1,2-bis(2-iyodoetoxy)-4,5-dibromobenzen. Tetraazatrioxa tricyclic dinitrile derivate (2) was obtained from the reaction of macrotricyclic dibromo derivate (1) and CuCN. The structures of new compounds were identified by using <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV-Visible spectroscopic data.

**Keywords:** Macrotricyclic, Template Effect, Metallophthalocyanine, Metal-free Phthalocyanine, Cryptand, Aggregation

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. İlk sentezlenen kraun bileşiği .....	3
Şekil 2. Bazı makrosiklik bileşikler .....	4
Şekil 3. Kriptant kompleksleri .....	5
Şekil 4. Tia ve aza bileşikleri .....	5
Şekil 5. Bazı siklik polieterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları .....	6
Şekil 6. Monoaza-18-kraun-6 sentezi .....	9
Şekil 7. Diaza tetratiya-18-kraun-6 .....	9
Şekil 8. 1,4,7-Tritiya-15-kraun-5 sentezi .....	10
Şekil 9. Azot-kükürt -oksijen karışık donörlü makrosiklikler .....	10
Şekil 10. Kriptantlar .....	11
Şekil 11. Kriptant-[2-2-2] nin kristal yapısı .....	12
Şekil 12. Bazı kriptantların adlandırılması .....	13
Şekil 13. Diprotonlu kriptantların izomer yapıları .....	14
Şekil 14. Diazasikloalkanlar üzerinden kriptant sentezi .....	14
Şekil 15. Kriptant -[2-2-2] nin sentezinin reaksiyon şeması .....	15
Şekil 16. Tetralaktam ile trietilen glikol ditosilatın reaksiyonundan kriptand eldesi .....	15
Şekil 17. Dietanolamin türevleri üzerinden küresel kriptant eldesi .....	16
Şekil 18. Metalsiz ve metallo ftalosiyanimler .....	17
Şekil 19. Subftalosiyanim (SubPc) ve superftalosiyanim (SupePc) .....	18
Şekil 20. Naftalen, antrasen (2,3 -Ac) ve penantren (9,10 Phc) .....	19
Şekil 21. Ftalosiyanimlerde geometrik yapı .....	21
Şekil 22. 3-substitue ftalik anhidrit türevi üzerinden ftalosiyanim eldesi .....	21
Şekil 23. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanim eldesi .....	22
Şekil 24. 2-siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanim eldesi .....	22
Şekil 25. 1,3 diiminoizoidolinden ftalosiyanim eldesi .....	23
Şekil 26. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanim eldesi .....	23
Şekil 27. Fenil ftalik asitten ftalosiyanim eldesi .....	24



Şekil 28. 1,2 dibromobenzen üzerinden ftalosiyanın eldesi .....	24
Şekil 29. 1-imino-3 metiltiyo-izindolinden ftalosiyanın eldesi .....	25
Şekil 30. Metal /metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi .....	26
Şekil 31. Metalsiz ftalosiyanın üzerinden ftalosiyanın eldesi .....	26
Şekil 32. AAAB tipinde asimetric ftalosiyanın sentezi .....	28
Şekil 33. Asimetric ftalosiyanınlerin dört yapısal izomerik karışımı .....	29
Şekil 34. 1,4-Substitüe ftalosiyanın ve 2,3- substitüe ftalosiyanınlerin gösterimi .....	30
Şekil 35. Düzlemsel polimerize bakır ftalosiyanın [PcCu] <sub>n</sub> .....	31
Şekil 36. Tetrakis (benzo-15-kraun-5) süstitüe metal ftalosiyanın makrosiklik halka üzerinden NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> , K <sup>+</sup> veya Ca <sup>2+</sup> ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi .....	35
Şekil 37. PcH <sub>2</sub> (A) ve PcCu (B)nin CHCl <sub>3</sub> içinde alınan absopsiyon spektrumları. Katyon konsantrasyonuna bağı olarak dimerleşme sonucunda spektrumda meydana gelen değışiklikler.A için CH <sub>3</sub> COOK ve B için CH <sub>3</sub> COONa nın metanoldeki çözeltileri .....	36
Şekil 38. PcH <sub>2</sub> nin CHCl <sub>3</sub> de ( 11µM) farklı sıcaklıklarda ( ... ) 25 ve ( - ) 50° C de elektronik absopsiyon spektrumu .....	37
Şekil 39. Metallo ftalosiyanınin basitleştirilmiş enerji diagramı .....	38

## TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektral değerleri (KBr tablet, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	51
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS Değerleri ( $\lambda$ ; nm) .....	52
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel değerleri ve Kjeldal yöntemi ile bulunan %azot miktarları .....	52
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin mol ağırlıkları .....	52
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ değerleri .....	53

## SEMBOLLER LİSTESİ

A	: absorbans
A°	: angstrom
CDCl <sub>3</sub>	: dötero kloroform
<sup>13</sup> C – NMR	: karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
°C	: santigrat derece
DBU	: 1,8- diazabisiklo [ 5.4.0] undek-7- en
DMAE	: ( N, N -dimetilamino) etanol
DMF	: dimetil formamid
DMSO	: dimetilsülfoksit
DMSO – d <sub>6</sub>	: dötero dimetilsülfoksit
e.n	: erime noktası
<sup>1</sup> H – NMR	: proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
IR	: infrared spektroskopisi
[M] <sup>+</sup>	: moleküler iyon piki
M	: molarit
mg	: gram
ml	: miligram
mmol	: mililitre
Nm	: nanometre
NPc	: naftaftalosiyenin
Pc	: ftalosiyenin
PcH <sub>2</sub>	: metalsiz ftalosiyenin
PcM	: metallo ftalosiyenin
Py	: piridin
R	: alkil
THF	: tetrahidrofuran
TLC	: ince tabaka kromatografisi
SubPc	: subftalosiyenin
SuperPc	: süperftalosiyenin

UV / VIS : ultraviyole- görünür bölge spektroskopisi

$\delta$  ( ppm) : kimyasal kayma değeri

$\lambda_{\max}$  : maksimum dalga boyu



## 1- GENEL BİLGİLER

### 1.1 Giriş

Yapıların karışıklığı nedeniyle kompleks bileşikler adı verilen bileşiklerin incelendiği bilim dalına 'koordinasyon kimyası' adı verilir. Koordinasyon kimyası, anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern prensipler Alfred Werner tarafından açıklanmıştır.

Bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla veya polar organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Bu bileşiklerdeki katyona ise merkez atomu adı verilir. Bu tür bileşikler, koordinasyon bileşiği olma özelliğini, bazen anyonundan bazen de bileşiğin bütününden kazanır. Metal ile reaksiyona giren ligand arasında döner özelliğine 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 ligand da şelat teşkil edici denir [1].

Ligandların döner özelliğinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliğine bağlı olarak değişik iyon ve kovalent 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. Böylece, koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik özelliklerinin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Koordinasyon kimyası, geçiş metal bileşiklerinin kimyasının temelini oluşturur. Bu sebepten dolayı, yüksek koordinasyon sayılarının stereo kimyası, d orbitaline sahip olan sistemlerde bağlanma ve metalik elementlerin reaksiyonlarının mekanizması bu tanımda önemli rol oynamaktadır. Koordinasyon kimyasındaki bağlanma ve yapısal bütünlük; basit Lewis asit baz teorisi, sert ve yumuşak asit bazlardan, Valens bağ teorisi, ligand alan teorisi, açılal girişim modeli ve moleküler orbital modellerinin farklılığından yola çıkılarak geliştirilmiştir. Bu teorilerin bazılarını açıklarsak;

Valens bağ teorisi; merkez atomunun valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını göz önünde bulundurarak, bu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığını ve oluşan ( $\delta$ ) sigma bağlarını esas alır. Kristal alan teorisinde; metal ligand bağının iyonik karakterde olduğu kabul edilerek, Valens bağ teorisi ile açıklanamayan bir çok molekülün yapısı aydınlatılmıştır. Molekül orbital teorisi; Kimyasal bağ kuantum mekaniğine göre incelenirken, moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile oluştuğu kabul edilirler [2].

Koordinasyon bileşikleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; tekstil sanayiinde, boyar madde olarak, ateşe dayanıklı ve su geçirmez dayanıklı madde yapımında, cevher zenginleştirmede, ilaç sanayiinde flotasyon aracı olarak v.b. kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon bileşikleri sadece kimyasal yapılarda değil biyolojik yapılarda da önemli bir yer almaktadır. Örneğin; bitkilerdeki fotosentez olayını katalizleyen, hayati bir öneme sahip 'klorofil' yeşil bir pigment olup, bir magnezyum pirol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik yapıda pirol sistemi ile oluşturdukları kompleksler, biyolojik katalizörlerdir.

Doğal makrosiklikler üzerinde yapılan çalışmaların yanında sentetik makrosiklikler hakkında da önemli çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar sonucunda siklik ligand komplekslerinin bazı özel nitelikleri ortaya çıkmıştır. Siklik ligandların makrosiklik kompleks oluşumundaki kinetik ve termodinamik kararlılığı arttırması bu özelliklerinden bir tanesidir.

Sentetik siklik ligand türevlerinden, yüksek konjugasyonlu 'ftalosiyaninler' bu yüzyılın başından beri sentezlenmektedir. Ftalosiyaninler sahip oldukları mavi ve yeşil renkten dolayı ftalosiyaninler boyar madde olarak da kullanılmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ftalosiyaninlerin çeşitli kullanım alanları vardır. Bunlardan bazıları;

- Elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal ekran olarak,
- Doğada atık kükürdün kontrol katalizörlerinde,
- Lazer boyalarında,
- Moleküler metallerde ve iletken polimerlerde,
- Renkli sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında,
- Fuel-oil uygulamalarında elektro katalizör olarak,
- Kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda foto dinamik araç olarak,
- Yeni kırmızıya hassas fotokopi uygulamalarında,
- Enerji üretiminde ve fotovoltaiik pil üretiminde,

- Kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanımında,
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcılar ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,

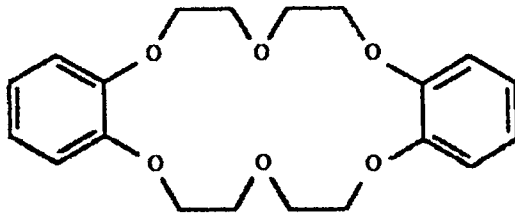
Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite elektrokromiz özellik v.s. gibi değişiklik özelliklerinin tespit edilmesi sayesinde ftalosiyanimlere değişik uygulama alanları açılmıştır. Ftalosiyanim çekirdeğine periferel süstitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlar.

Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek dönor grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Dönor grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşiklerini oluştururken, makroaza halkalı olanlar geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Süstitüe olmamış ftalosiyanim bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmeliklerinden dolayı ftalosiyanim kimyasındaki araştırmaların diğer bir hedefi de çözüdür ürün elde etmektir.

## 1.2. Makrosiklik Bileşikler

19 yüzyılın başlarında makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleri üzerinde bir çok çalışma yapılmıştır. Rugli, Zeigler bu araştırmacılara örnek verilebilir.

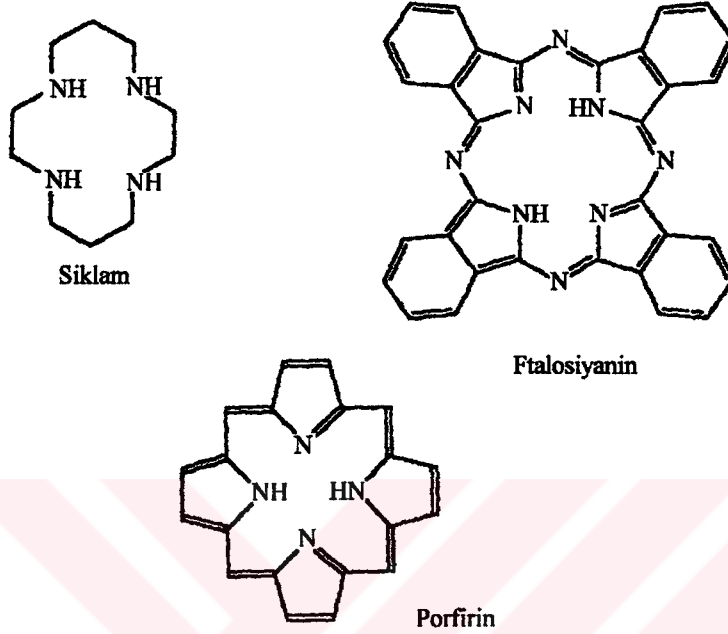
İlk defa 1967 yılında Pedersen tarafından kraun eterler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kraun eterler; hetero atom olarak yalnızca oksijen içeren, bir çok alkali ve toprak alkali iyonları ile kompleks vermektedir(Şekil 1) [3].



Şekil 1. İlk sentezlenen kraun eter bileşiği

Koordinasyon kimyasında makrosiklik yapılı bileşikler üzerinde 20. yüzyılın başlarından beri çalışılmaktadır. En az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu olan halkalı bileşiklere, makrosiklik bileşikler denir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins

atomlar (O, N, S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Bunlara örnek olarak porfirinler, benzer yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ve azot ihtiva eden siklam türü bileşikler gösterilebilir (Şekil 2 ) [4].



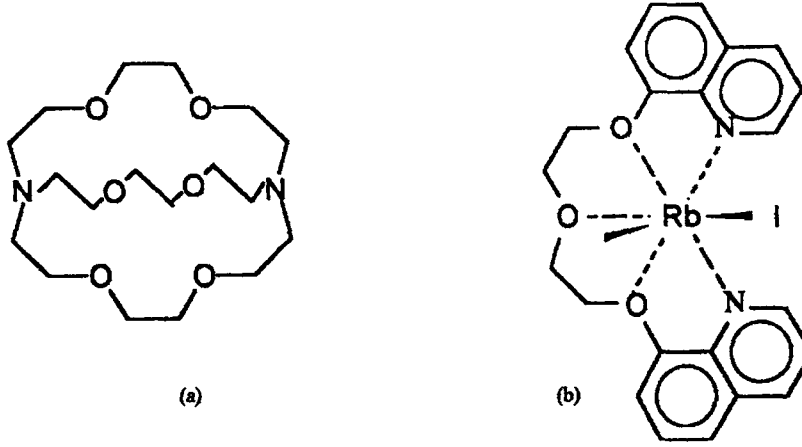
Şekil 2. Bazı makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşikler farklı anyon ve kationlarla ve nötral moleküllerle bağ yapıcı eğilimleri vardır. Bağ yaparken konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik yapıya sahip dış çevreleri pek çok iyonik maddeyi organik solventlerde ve membran ortamlarında çözünmüş halde tutabilirler [5].

Bunların içinde özellikle; polietelerin bazı alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçimliliğidir. Bu durum, bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır [4].

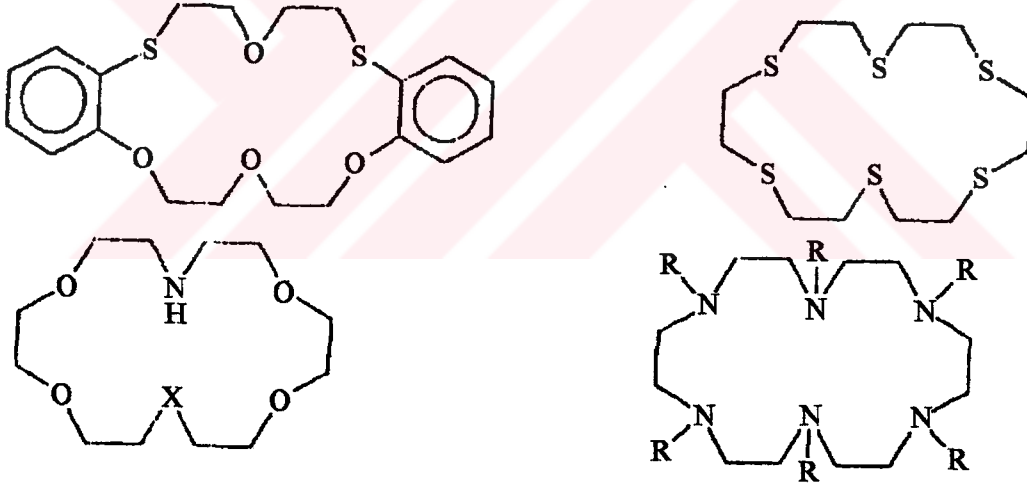
Farklı dönor atomlar taşıyan tek makro halkalı bileşiklere koronandlar, aynı şekilde değişik dönor atomlar taşıyan iki veya daha fazla halkalı bileşiklere kriptantlar, zircir yapısındaki koronand ve kriptant analoglarına padontlar adı verilmektedir (Şekil3) [5].





Şekil 3. (a) Kriptant (b) Podand kompleksi

Taç eterlerdeki oksijenlerden bir veya daha fazlasının S ve N ile değiştirilmesi ile bir çok kraun eter benzeri ve aza bileşikleri sentezlenmiştir [6-9].



Şekil 4. Tiya ve aza bileşikleri(X= O, NH)

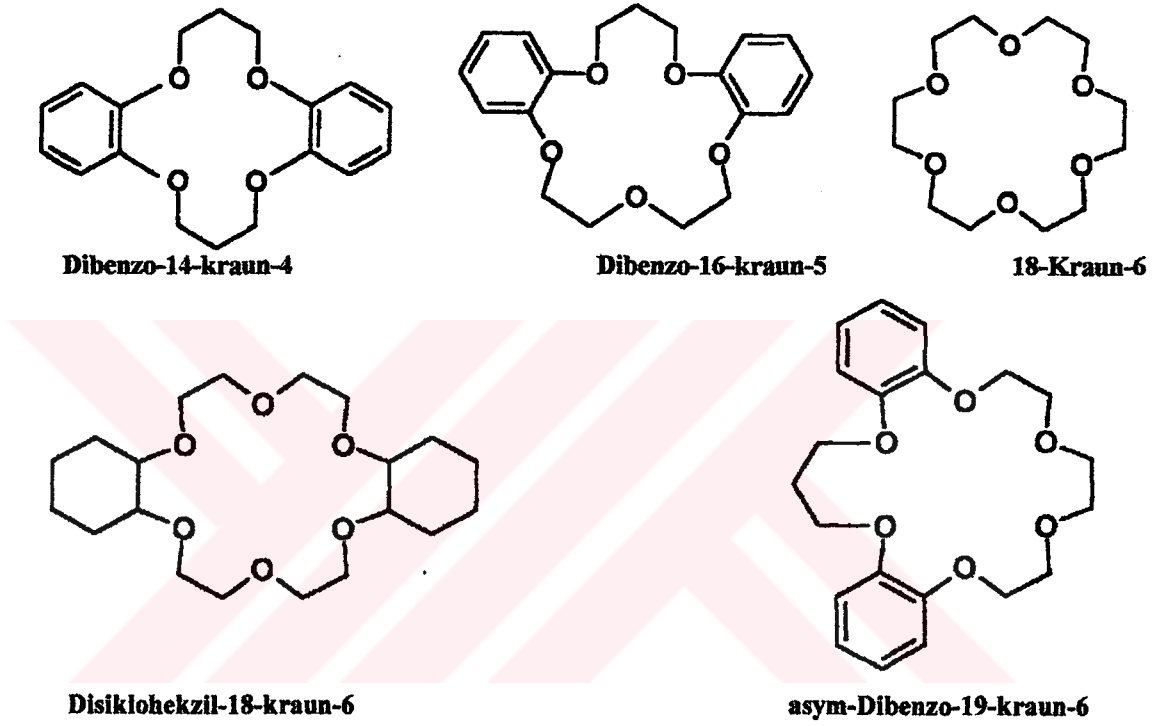
### 1.2.1 Kraun Eterlerin Yapıları ve Adlandırılmaları

Makrosiklik bileşikler yapısal olarak geniş halkalı bileşikler olduklarından isimlendirilmesi oldukça güçtür. Bu yüzden, kısaltılmış adlar türetilmiştir. İlk siklik polieter modelinin kral tacına benzemesi nedeniyle Pedersen tarafından “kraun” olarak adlandırılmıştır [3].

Siklik polieterler için türetilen kısaltılmış adlandırmada aşağıdaki sıra takip edilmiştir:

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

Hidrokarbon halkalarının ve oksijen atomlarının yerleşimi simetrik olduğu durumda sym ile, asimetric olduğu durumda ise asym ile gösterilir.



Şekil 5. Bazı siklik polieterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları

### 1.2.2 Kraun Eterlerin Sentezleri

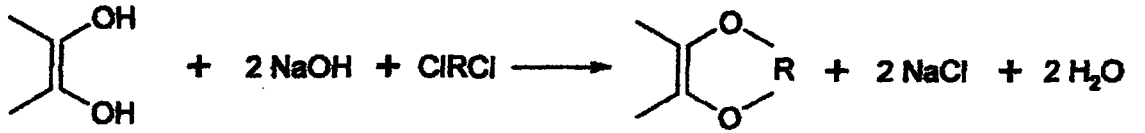
Genel olarak makrosiklik bir bileşik, iki ucu x gibi aynı fonksiyonel grubu olan bir bileşik ile aynı şekilde y gibi bir di fonksiyonel grubu taşıyan bir bileşiğin çok özel şartları sağlanmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilebilir. Makrosiklik halka oluşumu reaksiyonlarında verim genellikle düşük olur. Çünkü halka kapanması reaksiyonlarında oligomer veya poligomer karışımları da yan ürün olarak oluşabilmektedir. Halka reaksiyonların da uygulanması gerekli şartlar; seyreltik çalışma ve template etkidir [4]. Halka oluşumu reaksiyonlarında yan ürün oluşmasını etkileyen beş etken vardır [10].

- 1- Zincir uzunluğu,

- 2- Zincir üyelerinin yapıları,
- 3- Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi,
- 4- Uç gruplarının özelliği,
- 5- Reaksiyon tekniği.

Siklik polieterleri sentezlemede kullanılan beş farklı yöntem vardır. Aşağıda örneklemelerle anlatılan bu yöntemlerde kullanılan R, S, T, U ve V özdeş olmayan divalent organik grupları göstermektedir [3].

Yöntem 1:

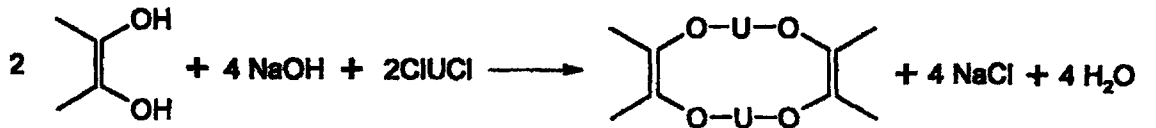


Yöntem 2:

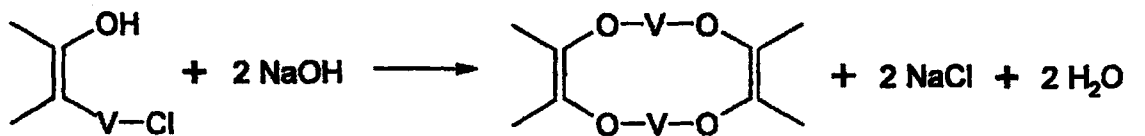
Bu yöntem, iki ve daha fazla benzo grubu içeren bileşiklerin sentezine en uygun olanıdır ve yüksek verimle sentezler gerçekleştirilmektedir. Örneğin; % 27 verimle dibenzo-14- kraun-4 ve % 80 verimle dibenzo-18-kraun -6 sentezi gerçekleştirilmiştir.



Yöntem 3:



Yöntem 4 :



Yöntem 5 :

Bu yöntem ise p-dioksan içerisinde katalizör olarak rutenyum dioksit kullanılarak benzo bileşiklerinin 1,2-sikloheksil türevlerinin hidrojenasyonunu içermektedir.

### 1.2.3 Kraun Eter Kompleksleri

Kraun eter bileşikleri, aromatik veya alifatik diol bileşikleri ile aynı aromatik veya alifatik dihalojenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir [11]. Dihalojenürler yerine ditosilat bileşikleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Nükleofilik olarak elektron verici atomlardan N, O, S olabilir. Bu atomlar metal iyonu ile koordinasyona girerler; metal iyonu yapının düzenlenmesinde önemli rol oynar ve intramoleküler reaksiyonun gerçekleşmesini; yer değiştirecek grup ile nükleofilik doğru konuma getirerek sağlar.

Bu iyon-makrosiklik bileşiklerinin oluşumunu ve termodinamik stabilitelelerini etkileyen faktörler şunlardır [13] ;

- 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 elektriksel yükü.

Büyük çaplı iyonlar polieter halkasıyla stabil kompleksler oluşturamaz. Bu yüzden polieterlerin çaplarına uygun iyonlar seçilmelidir .

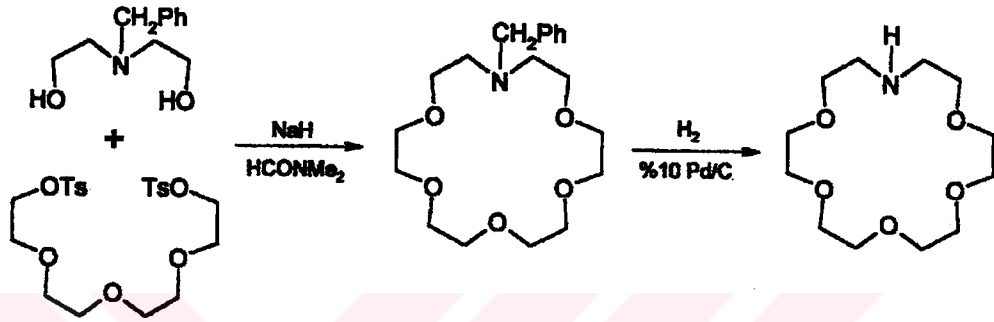
Oksijen atomlarının bazikliği artarsa kompleksin kararlılığı da artar. Aromatik bir karbona bağlı oksijen atomu, alifatik karbon atomuna bağlı oksijen atomundan daha az baziktir.

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci

kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denir [14-15]. Template etkiye kalıp veya şablon da denilebilir. Böylece polimerleşmenin önüne geçilmiş olunur.

### 1.3. Karışık Donörlü Makrosiklikler

#### 1.3.1 Azot – Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

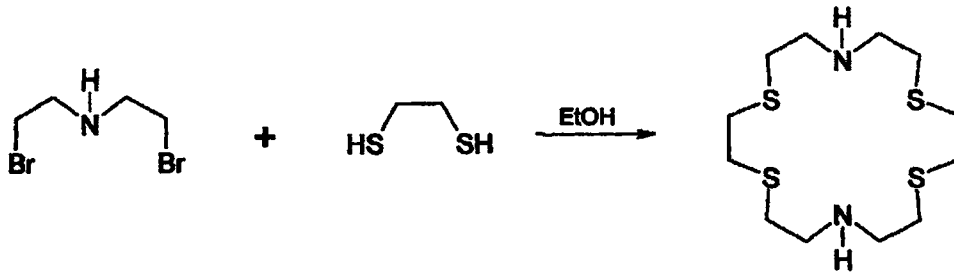


Şekil 6. Monoaza-18 kraun-6 sentezi

Makrosiklik aza polieterler, şekilde de görüldüğü gibi alkilendirme sonucu elde edilmiştir. N- benzil dietanolamin ve tetraetilenglikol ditosilat arasındaki reaksiyon sonucu oluşan N-benzilaza kraun bileşiğinin hidrojenasyonu sonucu monoaza kraun-18-kraun-6 sentezlenmiştir [16].

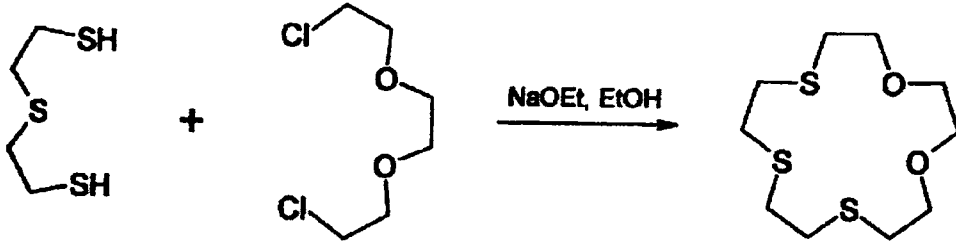
#### 1.3.2 Kükürt –Azot Karışık Donörlü Makrosiklikler

Diazatetratiya-18-kraun-6 dibromür bileşiği etan ditiol ile kuru etanollü ortamda seyreltik şartlarda sentezlenmiştir.



Şekil 7. Diazatetratiya-18-kraun-6 sentezi

### 1.3.3 Kükürt – Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler



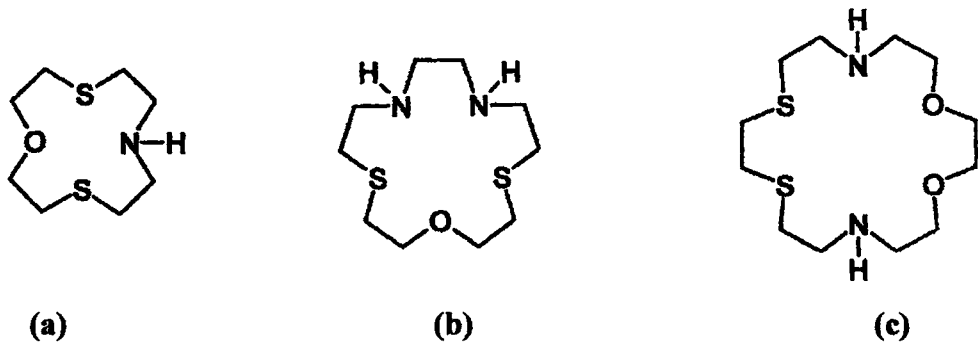
Şekil 8. 1,4,7-Tritiya-15- kraun-5 sentezi

Bu sentezde en uygun yöntem, uygun bir  $\alpha$ - $\omega$ - oligoetilen glikol diklorür ile  $\alpha$ , $\omega$  - dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonudur [7]. Üç farklı yöntemle elde edilebilir:

- 1-  $\alpha$ , $\omega$  - diklorür ile ditiol ün reaksiyonundan (Şekil 8) ,
- 2-  $\alpha$ , $\omega$  - diklorür ile etanditiol ün reaksiyonundan ,
- 3-  $\alpha$ , $\omega$  - diklorür ile sodyum sülfürün reaksiyonundan .

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

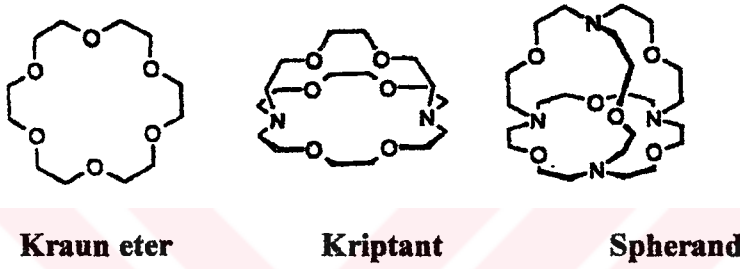
Aşağıdaki şekillerde (a), (b), (c) ile gösterilen kraun eterler sırasıyla alkillendirme, alçillendirme ve indirgeme metodları kullanılarak elde edilmiştir [17].



Şekil 9. Azot - kükürt – oksijen karışık donörlü makrosiklikler

#### 1.4. Kriptantlar

Pedersen'in kraun eterleri keşfettiği yıllarda Fransız bilim adamı Jean-Marie Lehn ve arkadaşları nötral taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak türde kompleksleştirme araçlarını geliştirmek üzerine çalışıyordu. Lehn, üç köprüyle bağlanmış iki köprübaşı atom (azot, karbon, fosfor v.s) ihtiva eden iki halkalı sistemlere Yunanca "gizli, saklı" anlamına gelen kriptant ismini önerdi. Bundan yola çıkarak; katyon kriptantın kavitesinin içerisine tamamen saklandığı zaman oluşan komplekse "kriptant" adı verilmiştir.



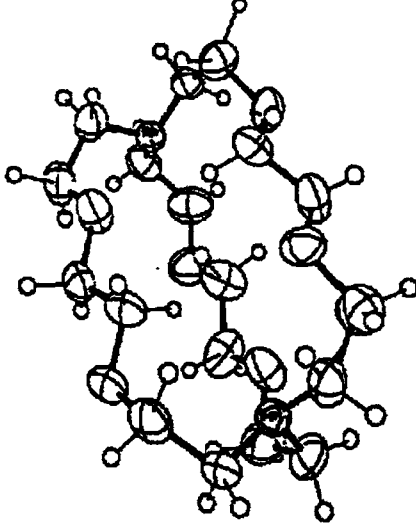
Şekil 10. Kriptantlar

Cram ve arkadaşları tarafından geliştirilen katyonu kriptantlara göre daha iyi tutan bileşiklere ise spherand adı verilmiştir [18].

Lehn ve arkadaşları makrobisiklik ligandların makrosiklik ligandlara göre oluşturdukları komplekslerin kararlılıklarındaki artışı incelemişler ve bu kararlılıktaki artış "kriptant etkisi" veya "makrobisiklik kriptant etki" olarak adlandırmışlardır [19].

Kaufmann ve arkadaşları ise,  $K^+$ -2.2.2 kompleksinin oluşumu ile ortaya çıkan termodinamik değerleri karşılaştırdıklarında kriptant etkinin entalpik kaynaklı olduğuna karar verdiler [20]. Aynı şekilde makrosiklik ve bisiklik ligandlarla  $Ba^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  verdiği komplekslerin kararlılık değerleri karşılaştırıldığında kriptant etkinin entalpik kararlılığın bir sonucu olduğu görülmüştür [21].

Kriptantlar metal iyonları ile belli oranlarda birleşerek kompleks oluştururlar fakat kompleks oluşumunda kullanılacak metalin çapı ile kavitenin çapının uyumlu olması gerekmektedir. Spektroskopik yöntemlerle yapının oluşup oluşmadığı takip edilebilir. En iyi kristal yapı tekniği ile metal iyonunun kaviteye yerleşip yerleşmediği kontrol edilebilir [22]



Şekil 11. Kriptant-2.2.2 nin kristal yapısı

Makropolisiklik ligandlar, bir ya da daha fazla metal atomuyla kompleks oluşturabilmektedirler. Böylece molekül içi kavitede metal iyonlarının yer aldığı “polinükleer kriptantlar“ diye adlandırılan kompleks oluşur. Metal iyonları arasındaki düzenleme ve mesafe ligandın yapısına göre dengelenir.

#### 1.4.1 Kriptantlar ve Kraun Eterler Arasındaki Farklar

Genellikle kriptantlar ve kraun eterler benzer özelliklere sahiptirler. Örneğin; kriptantlar kraun eterler gibi tekrarlanan (  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ) molekülüyle karakterize edilir.

1-Kraun eterler ve kriptantlar alkali metallerle sağlam kompleksler oluştururlar. Fakat kriptantlar üç boyutlu yani küresel kaviteye sahipken kraun eterler iki boyutlu çembersel kaviteye sahiptirler.

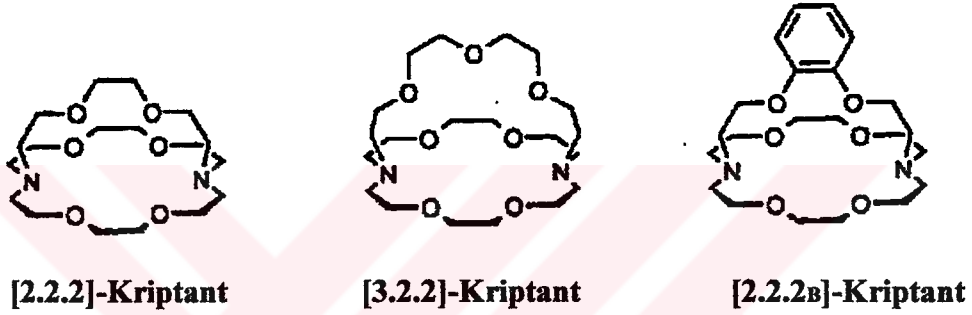
2-Kriptantlar katyonlara karşı yüksek seçicilik gösterirken kraun eterler daha hızlı katyona bağlanma dinamiğine sahiptirler.

#### 1.4.2. Kriptantların Adlandırılması

Kriptantlar geniş halkalı bileşikler olduklarından adlandırılmalarında bazı problemler ortaya çıkmıştır. Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasındaki standart IUPAC



yönteminin bir değişik türünü önermiştir. Lehn kriptantların etilenoksi bloklarından oluştuğunu bu yüzden de donörlerin sayısının daha kolay belirlenebileceğini düşünmüştür. Bu sebepten dolayı; üç polietere sahip olan kriptant, [ 2.2.2 ]– kriptant olarak isimlendirilmiştir. Bu zincirlerden her biri, üç etilenoksi birimine ve iki oksijen donörüne sahiptir. Eğer, iki trietilenoksi ve bir tetraetilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen atomlarının sayısı 2,2 ve 3 olacaktır. Bileşikte [3.2.2]–kriptant ya da sadece [3.2.2] olarak adlandırılacaktır. [2.2.2] kriptantın köprülerinden biri , bir benzen halkası içerdiğinde yapının nasıl dizayn edileceği yani bir başka deyişle, bağlanma konumunun orto, meta veya para konumlarından hangisi olduğu konusunda bir fikir vermemektedir.

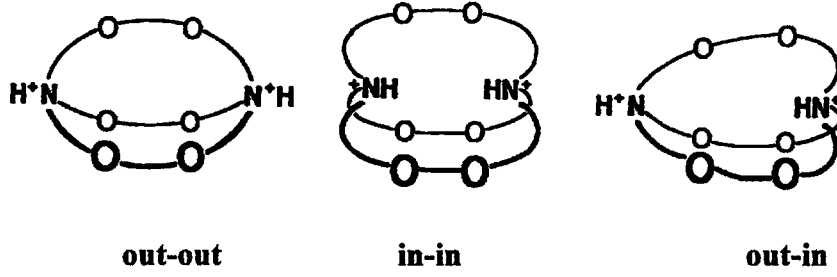


Şekil 12. Bazı kriptantların adlandırılmaları

High dilution yöntemi; bu kafes yapıların sentezlenmesinde önemli bir yer almaktadır.

Kriptantların adlandırılmasında Vögtle ve Weber tarafından da bir sistem önerilmiştir [62]. Bu sistemin amacı; açık zincirli polietilen glikol türevlerini “podantlar“, kraun eter türevlerinin ise “koronantlar“ olarak isimlendirilerek kriptantların tarihsel geçmişini değişmeden aynı kalabilmesiydi. Podant isminin geniş kabul bulmasına rağmen koronant nadiren kullanılmıştır.

Şekil 12’de yer alan kriptantlar üç izomerik yapıdan oluşur. Köprü azotlarının her biri moleküler kavitenin dışında ya da içinde merkez pozisyonunda olabilirler. Böylece üç izomer “in-in“, “in-out“ ve “out-out“ olarak isimlendirilir [23]. Katı fazda [2.2.2] nin “in-in“ düzenlemesi olabileceği gösterilmiştir.

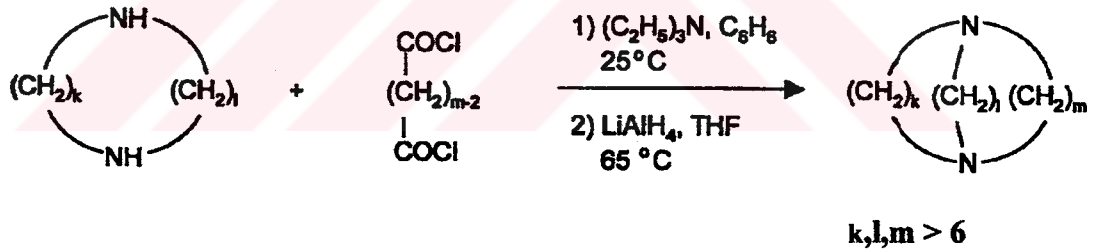


Şekil 13. Diprotonlu kriptantların izomer yapıları

### 1.4.3. Kriptantların Eldesi

#### 1.4.3.1. Diazamakrobisiklikler Üzerinden

Diazabisikloalkanlar, bir di asit klorür ile bir diazasikloalkanın reaksiyonunu takiben Simans ve Park tarafından sentezlenmiştir [24]. Bu bileşiklerin çözünürlüğü su ve alkolde düşük olmasına karşın apolar çözücülerde oldukça iyidir.

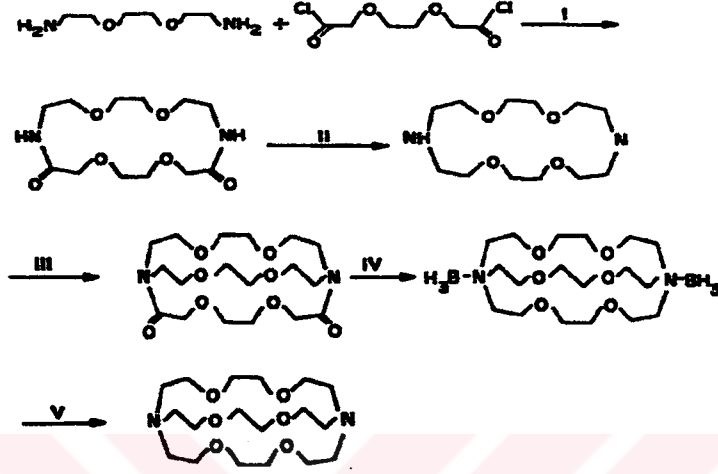


Şekil 14. Diazasikloalkanlar üzerinden kriptant sentezi

#### 1.4.3.2. Diazapoliokzamakrosiklikler Üzerinden

Diazapoliokzamakrosiklikler sentezi, kraun eterlerin sentezine göre daha zor ve yorucudur. Kriptant-[2.2.2] da olduğu gibi, ilk olarak 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolil diklorür trietilenaminin benzen çözeltisinde high dilution reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen dilaktam THF'li ortamda LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenmiştir. Daha sonra, başka bir triglikolil diklorür molekülü yardımıyla ikinci siklizasyon basamağı gerçekleştirilmiş, elde edilen dilaktam bileşiği diboran ile reaksiyona sokularak indirgenmiş ve 6M HCl ile karıştırılarak dihidroklorür türevi elde edilmiştir. En son elde edilen

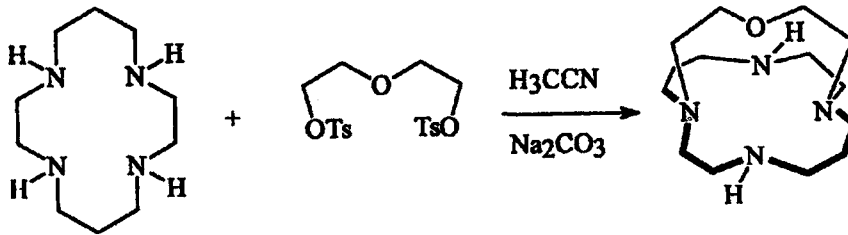
dihidroklörür tuzu suda çözülerek bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilmiş ve saf halde kriptant-[2.2.2] elde edilmiştir. Bu teknik kullanılarak, farklı sayıda eterik oksijen taşıyan kriptant-[1.1.1] den kriptant-[3.3.3]'e kadar birçok kriptant sentezlenmiştir. Bu yöntem sayesinde high-dilution tekniği kullanılarak polimerizasyon nlenmeye çalışılmıştır.



şekil 15. Kriptant-2.2.2 nin sentezinin reaksiyon şeması

#### 1.4.3.3. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonu üzerinden

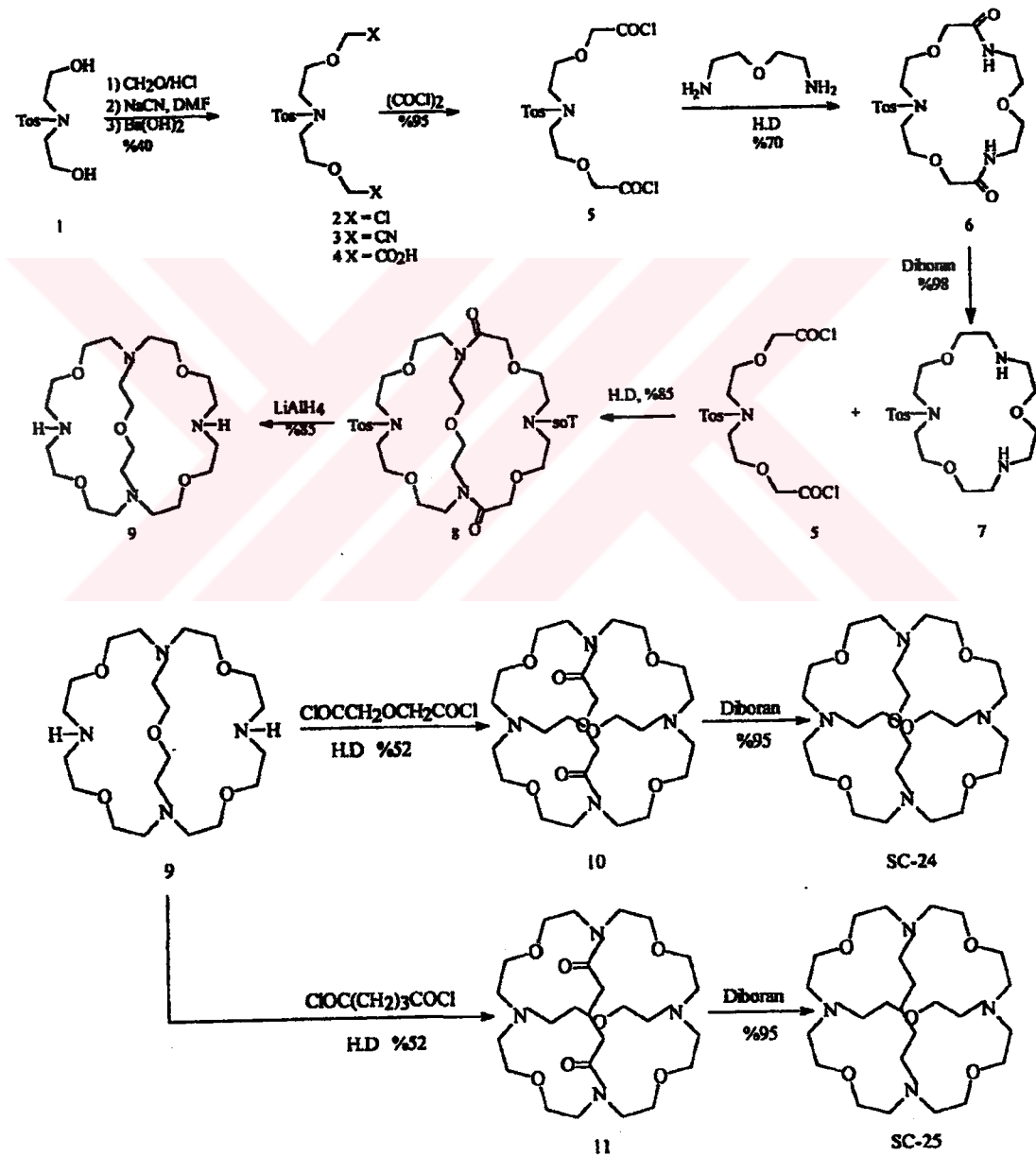
Kuru asetonitrilli ortamda siklam, dietilen glikol ditosilat ve susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  12 saat reflaks edilir. Elde edilen karışım szlp zcs uçurulduktan sonra ( 97:3 kloroform: metanol) altmina kolonundan geçirilir. Daha sonra 1M KOH zltisiyle yıkanır ve yağımsı açık sarı renkli ürün elde edilir [ 25].



şekil 16. Tetralaktam ile dietilen glikol ditosilatın reaksiyonundan kriptant sentezi

#### 1.4.3.4. Dietanolamin Türevleri Üzerinden Küresel Kriptant Sentezi

Dietanolamin tosilat bileşiğinden (1) başlanarak uygun reaksiyon şartları altında basamaklı reaksiyon sonucu küresel makrotristiklik kriptand bileşikleri (SC-24 ve SC-25) elde edilmiştir [26]. Bu küresel kriptandlar  $\text{Cs}^+$  ile kararlı ve seçimli kompleksler oluştururlar. Reaksiyon denklemi (Şekil 17) de gösterilmiştir.



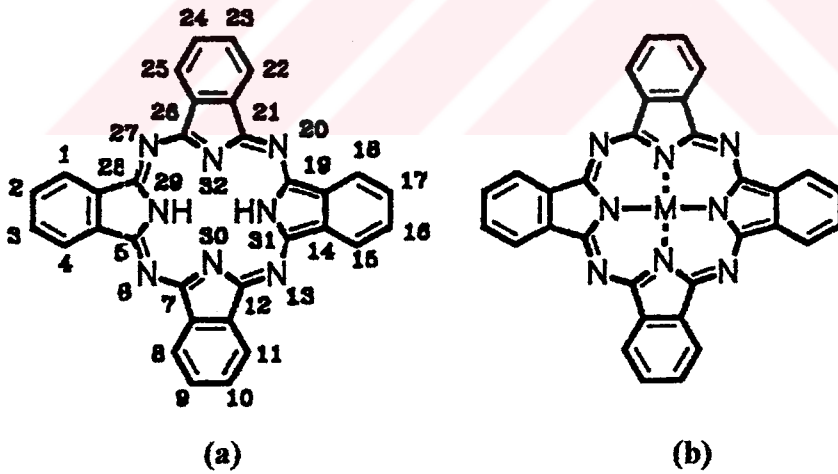
Şekil 17. Dietanolamin türevleri üzerinden küresel kriptant sentezi

### 1.5. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, yüksek konjugasyonlu 18  $\pi$  elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyeninler; tetrabenzo-tetraaza porfirinler veya dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz

ftalosiyeninler kısaca  $PcH_2$ , metallo ftalosiyeninler ise  $PcM$  formülleri ile gösterilmektedir.

Ftalosiyeninler yapısal olarak  $B_2$  vitamini, klorofil ve hemoglobin gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Renkleri maviden yeşile kadar değişebilmektedir. İlk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında bir raslantı sonucu yan ürün olarak sentezlenmiştir [27]. 1927 yılında ise Diesbach ve Vonderveid bakır (I) siyanür ve o-dibromobenzen sentezi esnasında ikinci ftalosiyenini sentezlemişlerdir [28]. Diesbach ve Vonderveid sentezledikleri bu ftalosiyenin son derece dayanıklı olduğunu araştırmaları sonucunda bulmuşlardır. Bununla beraber ftalosiyenin molekülünün gerçek yapısını 1933 yılında Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda aydınlatılmıştır [29].



Şekil 18. (a) Metalsiz ve (b) Metallo ftalosiyeninler

Ftalik anhidrit, üre ve metal tuzlarından elde edilen bakır ftalosiyenin endüstriyel üretimi, 1935 yılında ICI ile başlandı. 1936 ve 1937 yıllarında I.G Farbeindustrie ve Du Pont şirketlerini takiben, bu ftalosiyeninler ( $PcCu$ ) dünya çapında üretilmektedir. Işık, kimyasal etki ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı mavi pigment  $PcCu$ , endüstriyel olarak; boya, plastik, tekstil, ve hepsinden önemlisi mürekkep boyası üretiminde

kullanılmaktadır. Ftalosiyenin yapısındaki yeşil pigmentler hidrojenin klor ve brom ile yer değiştirmesi sonucu elde edilir. Bu pigmentler alüminyum ve sodyum klorürün öteklilik erime sıcaklığında,  $PcCu$ 'nun doğrudan halojenlenmesi ile hazırlanır. Klorlandırma sonucu mavimsi-yeşil ftalosiyenler oluşurken, bromlandırma sonucu sarımsı-yeşil ftalosiyenler oluşmaktadır.

Çeşitli metalli ve metallsiz ftalosiyenlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyenlerin önemli özellikleri şöyle sıralanabilir ;

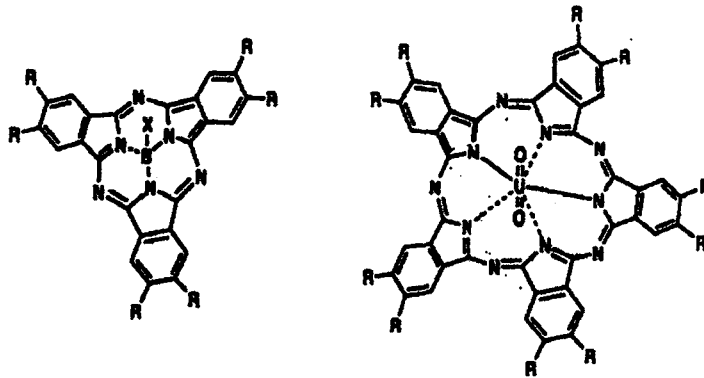
1 - Ftalosiyenleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilebilir .

2 - Kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahiptirler. Havada ve  $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitler ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

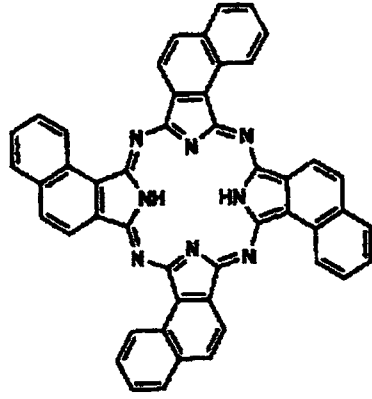
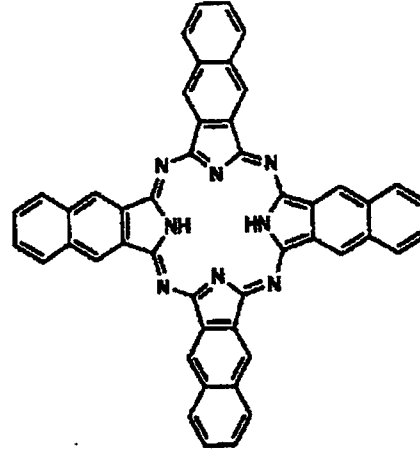
3 - Yetmiş değişik metal ile çeşitli metallo ftalosiyenler sentezlenmişlerdir.

4 - Makrosiklik yapı üzerine çeşitli sübstitüentler ekleyerek ftalosiyenlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür. Ftalosiyenlerin genel özelliklerini anlatan çeşitli literatürler vardır [30-31].

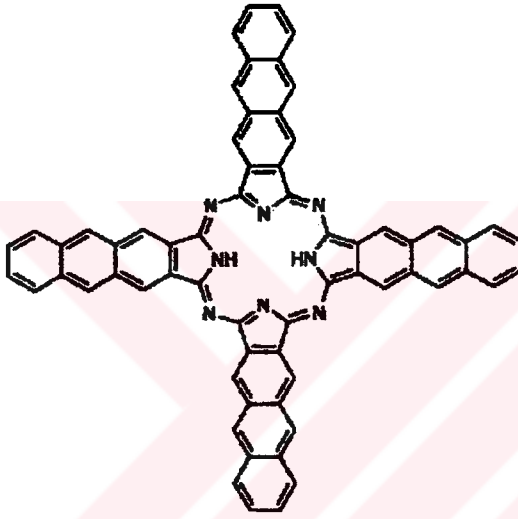
Lantanid ve aktanidler ile beraber, iki ftalosiyen ligandı sandviç yapıda bir kompleks ve sekiz atomu da koordine olmuş metal merkezli bir yapı oluşturur. Diğer bilinen ftalosiyen halkaları, merkezinde bor atomu bulunan üç izoindolin üniteli (SubPc) subftalosiyenler ve merkezinde uranyum atomu bulunan beş izoindolin üniteli (SupePc) superftalosiyenlerdir [32].



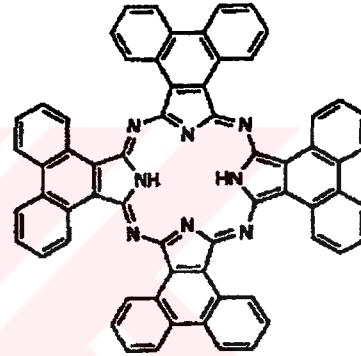
Şekil 19. Subftalosiyenin (SubPc) ve superftalosiyenin ( SupePc)

1,2-Nc(C<sub>2h</sub> izomer)

2-3 Nc



2-3-Ac



9-10-Phc

Şekil 20. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyanimler

### 1.5.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanimler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değil ise ftalosiyanim sentezi gerçekleşmez. Ayrıca ftalosiyanim sentezi için gerekli diğer bir şartta karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanimin moleküllü oldukça gergin bir yapıdadır ve dört izoindol çekirdeğinden oluşur. Metal içeren ftalosiyanimlerin sentezi sırasında metalin template etkisi verimin

yükselmesini sağlar. Metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi, metal ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür. Metalli ftalosiyanınların kararlılığı ortasındaki oyuk çapı ile metalin çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanınların oyuk çapı  $1.35 \text{ \AA}$  dur. Metallerin atomik çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyanınlardan kolayca ayrılabilir.

Metalli ftalosiyanınların iki tipi vardır. Birinci tip, elektrovalent ftalosiyanınlar; alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metalsiz ftalosiyanınlara dönüşebilirler. İkinci tip, kovalent ftalosiyanınlar, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda,  $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  de sıcakta vakumda bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmadığı görülür. Bunun sebebi ise; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanınlar pek çok reaksiyon için katalizör olarak kullanılırlar. Örneğin; kobalt ftalosiyanın sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılırlar.

### 1.5.2. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanınların iki önemli fiziksel özelliği vardır ;

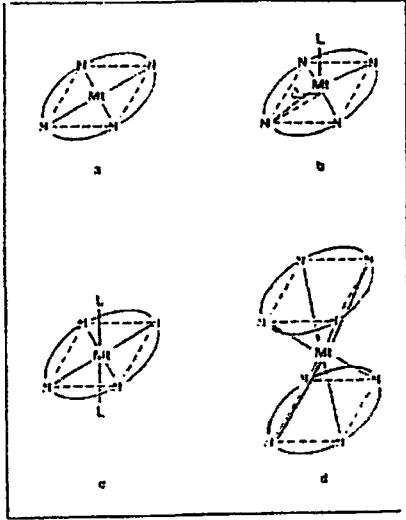
- 1 – Keskin renkli olmaları ,
- 2 – Yüksek kararlılıkta olmalarıdır .

Ftalosiyanınların pek çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir .

Metallo ftalosiyanınlar; Cu, Ni, Pt v.s düzlemsel yapıdadır. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördttür . Düzlemsellikten sapma  $0.3 \text{ \AA}$  dur.

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyanınlar vakum altında  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  de dahi stabildir.



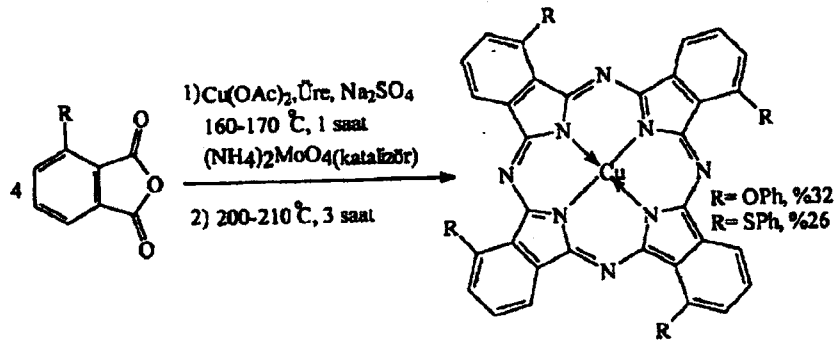


Şekil 21. Ftalosiyanimlerde geometrik yapı; a:kare düzlem KS: 4, b: kare piramit KS:5, c: oktahedral (düzgün kare yüzlü) KS6, d:KS:8

### 1.5.3. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

#### 1.5.3.1 Ftalik Anhidritlerden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyanim sentezi için tipik başlatıcılar değildirler. Bu tür maddelerin ftalosiyanim reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürütmesidir [33] (Şekil 22).

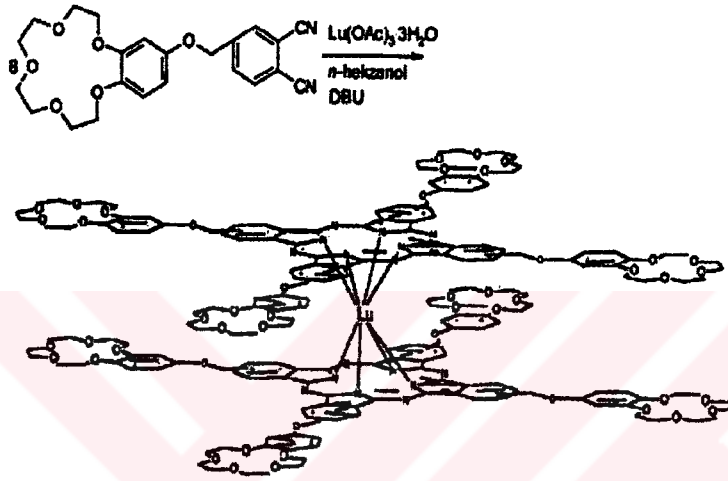


Şekil 22. 3- Substitüe ftalik anhidrit türevleri üzerinden ftalosiyanim eldesi

### 1.5.3.2. Ftalonitrillerden

Substitüentsiz ftalosiyanimler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitrilin reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [34].

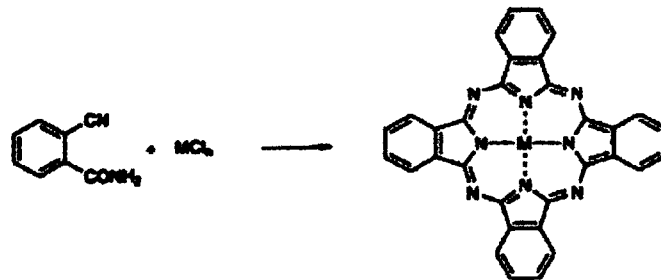
Bu sentezlerde, 1-kloronaftalen ve kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [35] (Şekil 23) .



Şekil 23. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanim eldesi

### 1.5.3.3. 2 – Siyanobenzamidlerden

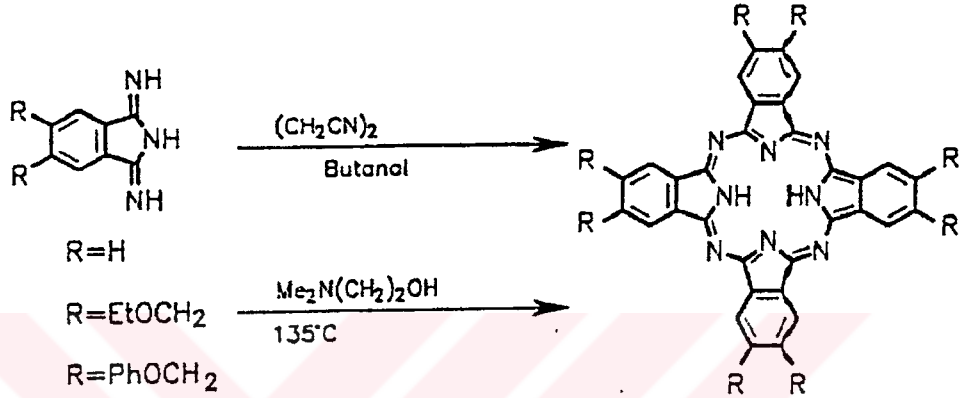
İlk ftalosiyanim PcCu, 2-siyanobenzamid sentezi sırasında bulunmuştur. Bundan sonra, süstitüe olmayan ftalosiyanimlerin sentezinde başlatıcı olarak 2-siyanobenzamid kullanılmıştır [36-37] (Şekil 24).



Şekil 24. 2 - Siyanobenzamidlerden ftalosiyanim eldesi

### 1.5.3.4. 1,3 – Diiminoizoindolinden

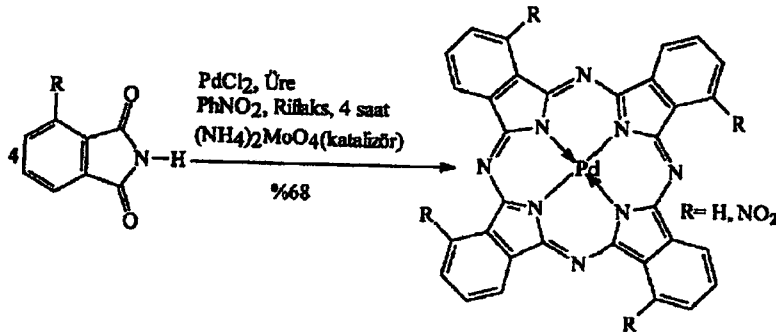
1,3–Diiminoizoindolin in formamit gibi uygun çözücünde, metal tuzu varlığında, metallo ftalosiyanın verebildiği gibi 2-N,N-dimetilaminoetanol ile metalsiz ftalosiyaninde verebilmektedir. Bu reaksiyon metodu ile yüksek verimle sübstitüe ftalosiyaninler elde edilmektedir. Reaksiyon denklemin (Şekil 25) de verilmiştir.



Şekil 25. 1,3 – Diiminoizoindolinden ftalosiyanın eldesi

### 1.5.3.5. Ftalimidlerden

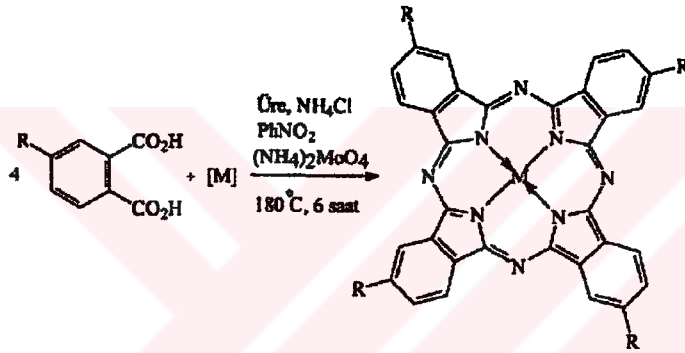
Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek kullanılmamaktadır. Bunun sebebi; sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır. [38-39]. Reaksiyon denklemin (Şekil 26) de verilmiştir.



Şekil 26. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi

### 1.5.3.6. Ftalik Asitlerden

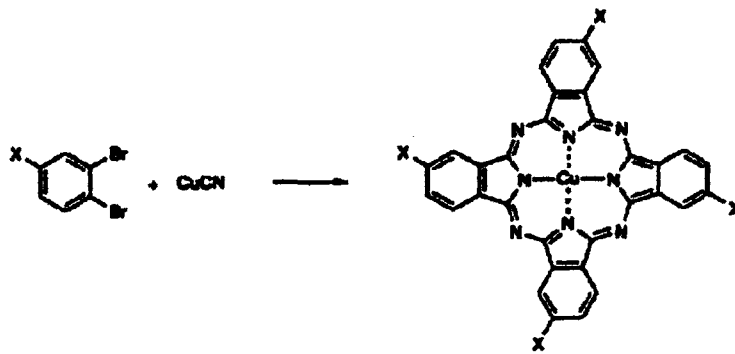
4-Substitüe ftalik asit türevi, kobalt (II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde 180°C de 6 saat ısıtılır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan ürün süzülür ve nitrobenzen ortamdan uzaklaşmıcaya kadar metanol ile yıkanır. Elde edilen katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1M HCl çözeltisi içerisinde bir süre ısıtılır ve daha sonra oda sıcaklığına ısıtılan karışım, soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C ısıtılarak çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C de amonyak çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırma gerçekleştirilir [40-41]. Reaksiyon denklemi (Şekil 27) de verilmiştir.



Şekil 27. Fenilftalik asitten ftalosiyenin eldesi

### 1.5.4.7. 1,2 – Dibromobenzenden

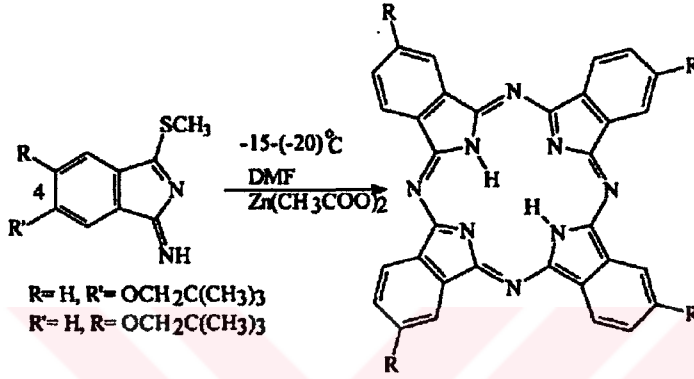
Ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında bakır (II) ftalosiyanimler genellikle yan ürün olarak elde edilirler (Şekil 28).



Şekil 28. 1,2 – Dibromobenzenden ftalosiyenin eldesi

### 1.5.3.8. 1-İmino-3-metiltiy-izoindolinden

1-imino-3-metiltiy-6-neopentoksiizoindolin oda sıcaklığında 2-N, N- dimetilamino etanol ile reaksiyona sokulduğunda izomer karışımı olarak, tetra sübstitüe ftalosiyanın sentezi %5-18 verimle gerçekleşir. Ayrıca aynı reaksiyon ortamına  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de çinko ilave edildiğinde çinko ftalosiyanın elde edilir. Reaksiyon denklemi (Şekil 29) da verilmiştir.

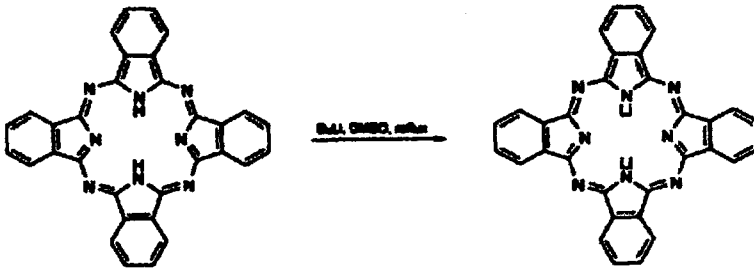


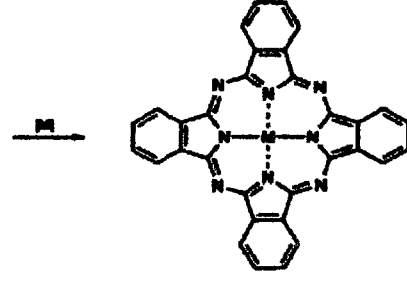
Şekil 29. 1-İmino-3-metiltiy-izoindolinden Ftalosiyanın Eldesi

### 1.5.3.9 Metal / Metal Değişimi ile Alkali Metal Ftalosiyaninlerden

Alkali- metal ftalosiyaninler; uygun bir ftalosiyanın seçilerek n- pentanol gibi bir alkollün lityum ile reaksiyonundan elde edilir. Reaksiyon süresince yüksek sıcaklıklarda çalışılacaksa kaynama noktası daha yüksek olan n- oktan ile çalışılır.

Metalsiz ftalosiyanın  $\text{PcH}_2$ , istenilen metal atomu içeren bir bileşik ile riflaks edilerek metal ftalosiyanın elde edilir. Reaksiyon denklemi (Şekil 30) de verilmiştir.

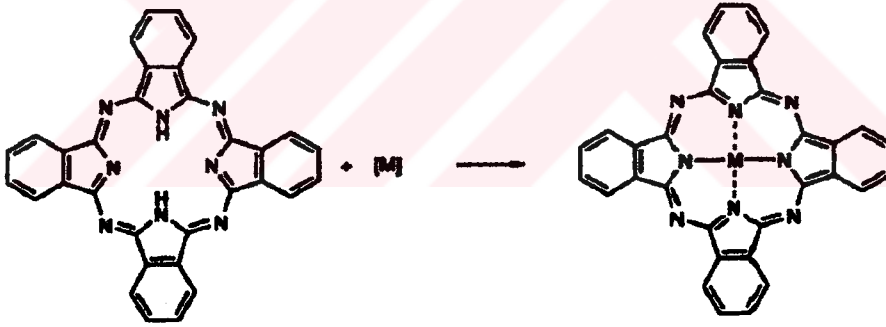




Şekil 30. Metal / metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

### 1.5.3.10. Hidrojen – Metal Değişimiyle

Metal ftalosiyanimler üzerinden hidrojen / metal ile yer değişimi sonucu metallsiz ftalosiyanimler elde edilir. Metal ftalosiyanimin PhCl ve MoO<sub>2</sub> daki çözeltilisinin 100 °C de 3 saat karıştırılır. Elde edilen mavi çökelti süzülür ve birkaç defa sıcak PhCl ile yıkanır, vakumda kurutulur. Reaksiyon denklemi (Şekil 31) de verilmiştir.



Şekil 31. Metallsiz ftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanim eldesi

## 1.5.4. Ftalosiyanimlerin Türleri

### 1.5.4.1. Metalls Ftalosiyanimler

Bir ftalosiyanim sentezinin gerçekleşebilmesi, makrosiklinin çevresindeki ilave sübstütütentlere ve yapıya eklenen metale bağlıdır. Genelde, çözümlü sübstütütü türevlerin sentezi, sübstütütü olmayan ftalosiyanimlere kıyasla çok daha basit şartlarda gerçekleşmektedir. Bunun sebebi ise, sübstütütentlerin termal duyarlılığıdır. Başlangıç

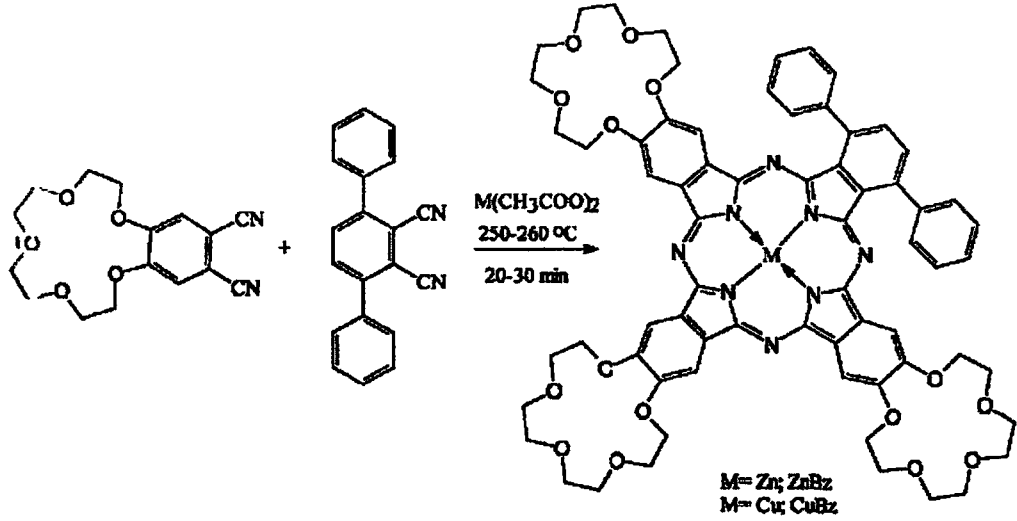
maddesinin artan çözünürlüğü elde edilen ürün üzerinde pozitif bir etki yaratabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi üzerinedir [42]. Genelde, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu ve Tomoda'nın geliştirdiği metot kullanılmaktadır. Her iki metotta da reaksiyon n- pentanol veya benzer bir alkolle riflaks sıcaklığında gerçekleştirilir. Tomoda'nın metodunda baz olarak katalitik miktarda 1,8-diaza bisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksitler, farklı bir metal tuzu ilavesiyle diğer bir metal ftalosiyanın türüne kolayca dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyanın intermediatın oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek serbest ( $PcH_2$ ) elde edilirler.

#### 1.5.4.2. Metalsiz Ftalosiyaninler

Metalsiz ftalosiyaninler ( $PcH_2$ ), genellikle, ftalonitrilden çözücülü bir ortamda veya çözücü olmaksızın sentezlenebilir. Bu sentezlerde çözücü olarak n-pentanol ve 2-(dimetil amino) etanol gibi hidrojen donorlü çözücüler kullanılmaktadır [43]. Ürünün verimini arttırmak için DBU ve anhidro  $NH_3$  gibi bazı bazik katalizörler ilave edilebilir. Örneğin; baz olarak lityum ya da sodyum alkoksitler kullanılırsa, reaksiyon alkali- metal ftalosiyanın oluşumu ile sonuçlanır. Elde edilen ürün asit ve su ile muamele edilerek kolayca serbest bir baza dönüştürülebilir. Çözücü kullanılmadan yapılan yöntemde; erimiş ftalonitrilde yaklaşık 200 °C de ve indirgen reaktif olarak hidrokinon kullanılmıştır [35].  $PcH_2$  bütün bu yöntemlerin dışında elektrokimyasal olarak da elde edilebilir.

#### 1.5.4.3. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-) substitüe hali ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. AAAB türünde tek bir ürün sentezi, Kobayashi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu sentez; iki ekivalent disiyanobenzo- 15-kraun-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent Zn (II) veya Cu (II) asetatlı ortamda 250-260 °C de 20-30 dk ısıtılması sonucu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün birkaç kez farklı çözücü sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır [44] (Şekil 32).

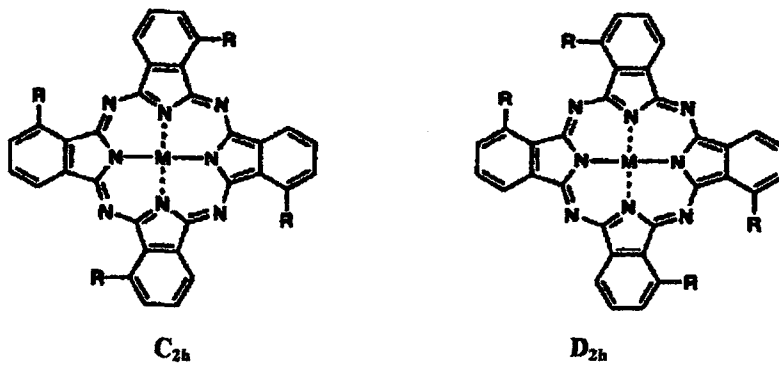


Şekil 32. AAAB Tipinde asimetrik ftalosiyanın sentezi

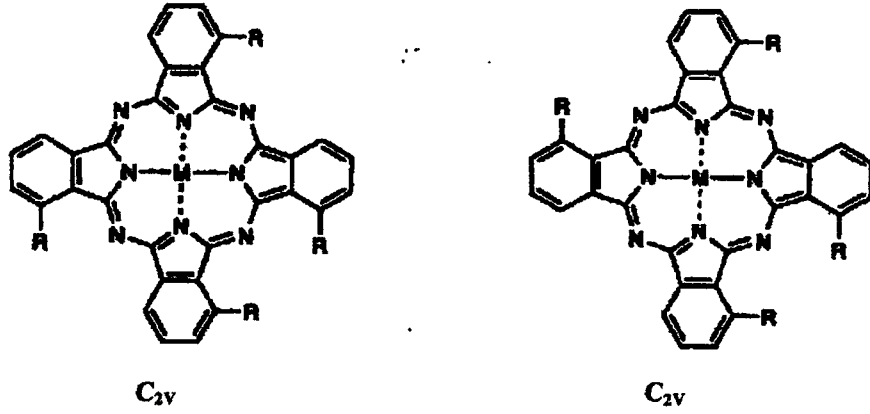
Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyanınların dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanınların sentezi için dört metod mevcuttur. Bunlar; polimer destek yöntemi [45], subftalosiyanınların büyümesi [46], izoindolin- diimin ve 1,3,3- trikloroizoindolin in reaksiyonu ve ürünlerinin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyonudur [47].

İlk iki metotla, sadece üç benzer ve bir farklı izoindolin biriminden oluşan  $D_{2h}$  simetrisindeki doğrusal bir ürün elde etmekte kullanılabilir. Son yöntemde ise, iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanın oluşur (Şekil 33 ).





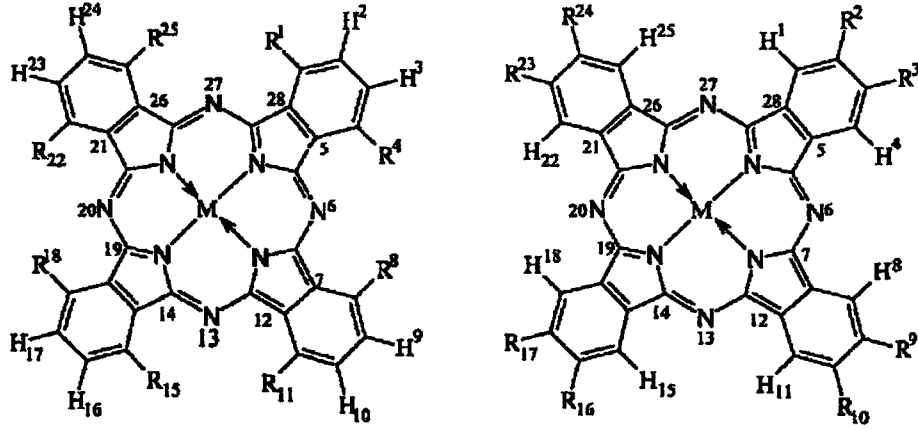


Şekil 33. Asimetrik ftalosiyanın dört yapısal izomerik karışımı

#### 1.5.4.4. Çözünabilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metalofthalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşmesine izin verilmesi durumunda arttırılabilir [48]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyaninler, 1,4- ve 2,3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler [49] (Şekil 34). Bu yapılar, 4-,4,5,- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ve 1,2,4,8,10,11,15, 16,17,18,22,23,24,25-hegzasubstitue ftalosiyaninlerde sentezlenmiştir [50].

Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [51]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir.



Şekil 34. 1,4-Substitue ftalosiyanın ve 2,3- Substitue ftalosiyanınların gösterimi

#### 1.5.4.5. Polimerik Ftalosiyaninler

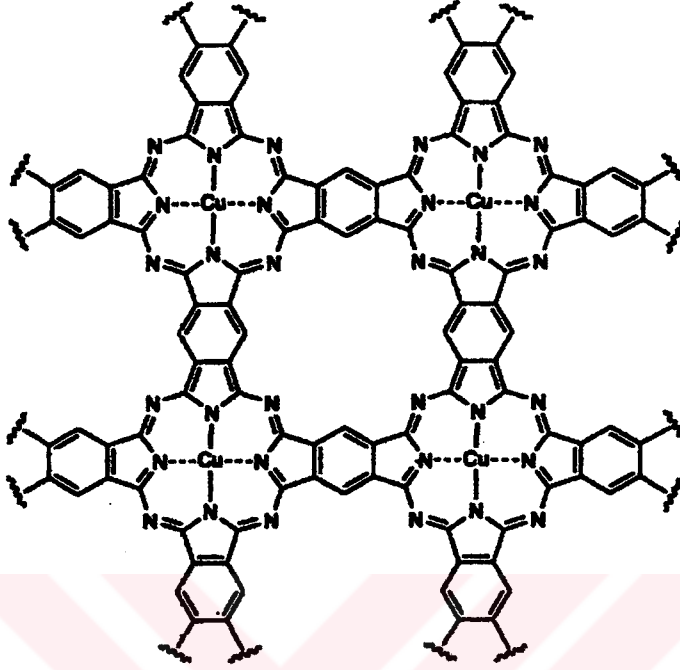
Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça büyüktür.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimer yaklaşık 500 °C ye kadar oldukça iyi termal karalılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden daha fazladır. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar.

Ftalosiyaninleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem vardır. En kolay yöntem, ftalosiyaninin bir yan grup vasıtasıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır. Ftalosiyanin polimerleri oluşturmanın diğer bir yolu ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atom kullanılmasıdır. Üçüncü bir

yöntem ise, ftalosiyaninleri düzlemsel makrosiklikleri vasıtasıyla polimerize etmektir (Şekil 35).



Şekil 35. Düzlemsel polimerize bakır ftalosiyanın  $[PcCu]_n$

### 1.5.5. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

Ftalosiyaninler kararlı bileşikler olduklarından; makrosiklik yapıları kimyasal reaksiyonlarının çoğunda korunur. Eğer reaksiyon şartları makrosiklik yapının bağlarını kırmak için yeteri kadar sert ise, elde edilen ürün miktarı genellikle beklenenden az olur.

#### 1.5.5.1. Ftalosiyaninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları

Ftalosiyaninler aromatik yapı olduklarından dolayı bunlara nükleofilik aromatik sübstitüsyon gibi bilinen reaksiyonlar uygulanabilir. Metallo veya metalsiz ftalosiyaninlerin halojenasyon, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler karışım halindedir. Genellikle bu maddeler boyar madde yapımında kullanılır.

Metalsiz ftalosiyanimler merkezde 2, dış benzen halkalarında ise 16 tane olmak üzere 18 hidrojen atomu içerirler. Merkezdeki hidrojenler sadece metal iyonları ile yer değiştirebilme özelliğine sahipken benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları ise uygun bir çok süstitüentle yer değiştirebilmektedir. Bu özellikten yararlanılarak erimiş NaCl veya ftalik anhidrit içinde doğrudan klorlama yapılarak benzen halkalarındaki mevcut 16 hidrojen atomu kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

#### **1.5.5.2. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonuyla Oluşan Ftalosiyanimler**

Genellikle her metal atomu ftalosiyanim halkasının merkezine yerleştirilebilir. Merkez metal atomunun kimyasal yapısı, bazen ftalosiyanim makrosikliği tarafından etkilenir. Ftalosiyanimlerin oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile gerçekleştirilebilir. Merkez iyonunda, aksiyal ligandlara ve periferel süstitüentlere bağlı olarak oksidasyon gerçekleşmektedir. Merkez iyonundaki oksidasyon Q bandlarında hafif bir botokromik kaymaya neden olur. Örneğin; rutenyumun oksidasyon basamağı, metalsiz ftalosiyanimden rutenyum ftalosiyanimine geçişte +3 den +2 ye değişmektedir. Merkez metal atomunun reaksiyonları, metalin özelliklerine çok bağlıdır.

#### **1.5.5.3. Katalitik Reaksiyonlar**

Ftalosiyanimler, düzlemsel  $\pi$  elektron sistemlerinden dolayı, enzimlere B<sub>12</sub> vitaminine ve sitokrom P450 ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Böylece hem katalitik hemde fotokatalitik özelliğe sahiptirler. İlave aksiyal ligandların bağlanma kabiliyeti olan geçiş-metal ve metal kompleksleri; oksijen taşıyıcılar olarak, epoksitlemelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Kapalı düzlemsel yapıya sahip platin ftalosiyanimlerde katalitik özellik gösterir [52-54].

#### 1.5.5.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanınin birleşmesi ya da polimer içerisine bir ftalosiyanınin yerleştirilmesiyle elde edilen polimerik ftalosiyanınler yeni özellikte materyaller için geniş kullanım sahası açmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu sonucu oluşan ftalosiyanınin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobın molekülü buna en iyi örneklerden biridir. Ftalosiyanınin içeren bileşikler birkaç yöntemle elde edilirler. Birinci ve en kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanınin bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen bağı ile dimerik köprü oluştururken, pirazin, tetraazin, diizosiyanoobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere geçiş metallerine bağlanabilir [55-56]. İkinci yöntem; ftalosiyanınleri düzlemsel makrosiklikler gibi polimerize etmektir. Üçüncü yöntem ise; kraun eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi- para- fenilen gibi grupların elde edilmesidir [57].

#### 1.5.6. Ftalosiyanınlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyanınin molekülleri yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süstitüe olmayan ftalosiyanınler ve metal türevleri süblimasyon yöntemiyle veya derişik sülfürik asitte çözülp buzlu suda çöktürme yöntemiyle saflaştırılabilmektedir. Bununla birlikte, süstitüe ftalosiyanınlerin yüksek sıcaklıkta veya sülfürik asitli ortamda kolayca bozunmalarından ve süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimlerden dolayı bu yöntemler süstitüe ftalosiyanınler için uygun değildir. Çözünürlüğü az olan ftalosiyanınlerin kristallendirme ve kromotografik yöntemlerle saflaştırılması mümkün olmazken çözünürlüğü iyi olan ftalosiyanınler ekstraksiyon ve kristallendirme yöntemleriyle saflaştırılabilmektedir. Ftalosiyanınlerin artan çözünürlüğü genel saflaştırma yöntemlerine daha fazla tabi tutulmalarına imkan sağlar ve böylece saflaştırma işlemi alimüna ve silikajel kolon kromotografisi yöntemleri ile yapılabilir. Fakat bazen agregasyondan dolayı, kromotografik saflaştırma yapılırken kolonda bantlar birbirine girmekte ve TLC de tatbik edilen maddelerin ilerlemesi zorlaşmaktadır. Bu yüzden en

uygun kromotografik yöntem yorucu ve elüsyon zamanının yavaş olmasına karşın vakumlu sıvı kromatografisidir [45].

Süstitüe ftalosiyanimler için uygulanan saflaştırma yöntemleri kısaca şöyle sıralanabilir:

- 1 – Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler, derişik HCl de çözültüp daha sonra seyreltik baz çözeltilisiyle yeniden çöktürülmesiyle ,
- 2– Alimüna kolondan uygun çözücülerle elüe ederek
- 3 – Silikajel kolona vakum ve flash yöntemleri uygulanarak ,
- 4 – Jel – permeasyon yöntemi ile,
- 5 – Çeşitli çözücülerle yıkayarak,
- 6– Sıcak ekstraksiyon uygulanarak,
- 7 – Süblimasyon yöntemi ile,
- 8– Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ( HPLC) yöntemi ile .

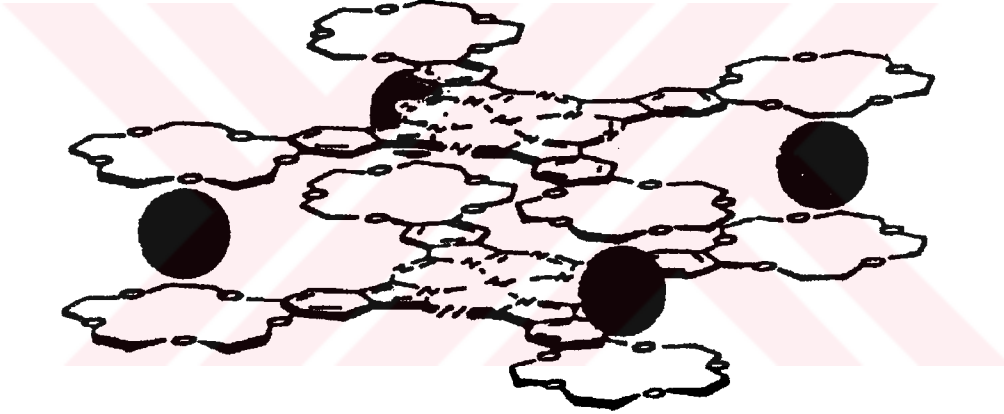
#### 1.5.7. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanimler çözündükleri çözücünün özelliklerine, kendi yapısal özelliklerine ve diğer faktörlere bağılı olarak dimer veya oligomer türlerinin karışımı şeklinde bulunabilir. Ftalosiyanimlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon; iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetinden dolayı üst üste istiflenmesi sonucu oluşur. Çözücü etkisi, (katı, sıvı, gaz) faz hali, konsantrasyon etkisi, merkez iyonun atom ağırlığının artması sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması gibi faktörler ftalosiyanimlerin agregasyonuna etki eder.

Ftalosiyanimlerin agregasyonunda çözücünün önemi oldukça fazladır. Örneğin; manomer yapıdaki ftalosiyanimlerin benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-VIS spektrumu alındığında 720-670 nm de iki pik ortaya çıktığı görülür. Çözücünün polaritesi arttırıldığında örneğin, metanol gibi polar bir çözücü kullanılırsa 720nm deki pikin şiddetinin azaldığı ve 630nm de daha şiddetli bir pikin ortaya çıktığı görülür. Buradan da anlaşılacağı gibi kullanılan çözücünün polaritesi ya da dielektrik sabiti arttıkça agregasyon da artmaktadır. Bununla birlikte; absorpsiyon şiddetindeki azalmalar ve piklerin keskinliklerinin kaybolup daha yayvan (broad) bir hal alması da agregasyonun bir sonucudur [43].

Kraun eter halkalarını ya da diğer benzeri makrosiklik halkaları sübstitüent olarak içeren ftalosiyanimler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ve toprak alkali metal tuzlarının içerdikleri metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyon özellikleri değişir. Örneğin;  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{+2}$  gibi katyonlarla sandviç şeklinde kompleksler verirler .Böylece bu ftalosiyanim moleküllerinin makrosiklik halkaları üzerinden istiflenmelerine neden olur [43].

Substitüent olarak makrosiklik halka ya da farklı grupları içeren substitüe ftalosiyanimlerin farklı çözücüler içerisinde spektrumları alındığında, makrosiklik substitüe ftalosiyanimlerde katyonların neden olduğu agregasyon değişikliklerine benzer değişikliklerin ortaya çıktığı görülmüştür [43-58]. Organik çözücülerde iyi çözünen ftalosiyanimlerde agregasyona neden olan diğer bir etkende çözücüdür.

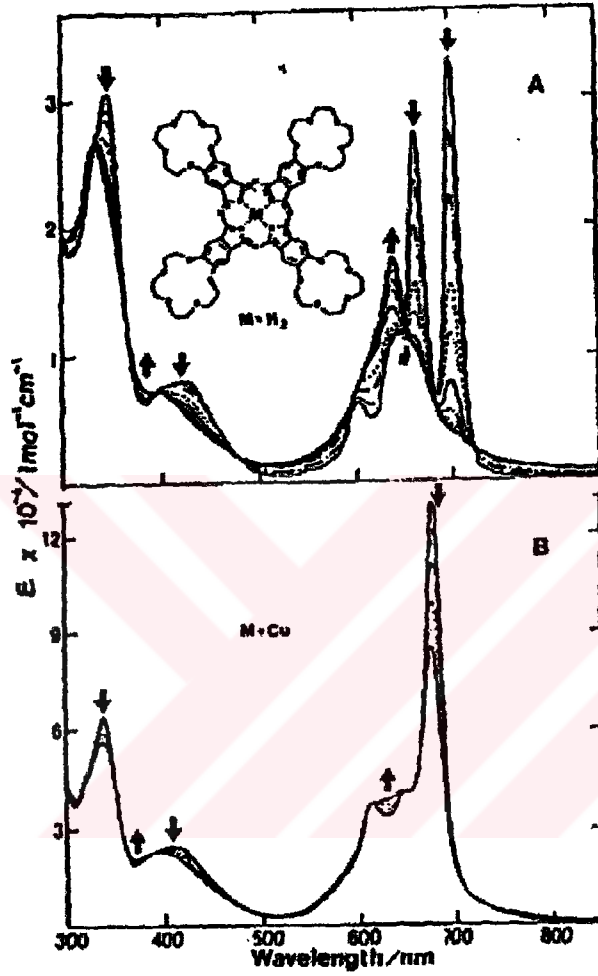


Şekil 36. Tetrakis (benzo-15-kraun-5) sübstitüe metal ftalosiyanim makrosiklik halka üzerinden  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Ca}^{+2}$  ile sandviç kompleks oluşturarak dimerleşmesi

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılı olarak değişmektedir. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşlarının bu konuyla ilgili yaptıkları çalışmalarda; oda sıcaklığında 670 ve 720 nm civarında Q bandlarını manomer halde,  $-180^\circ\text{C}$  de ise bu bandların 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmişlerdir [59].

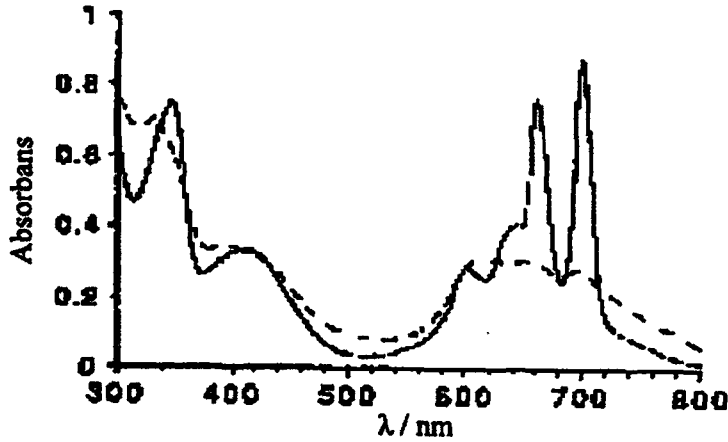


Metal ftalosiyanimlerde, ftalosiyanimlerin merkezlerindeki atom üzerinden pirazin, tetrapirazin, p- disiyanobenzen gibi iki dişli ligandlar yardımıyla birbirine bağlanması da agregasyon olarak değerlendirilebilir.



Şekil 37. PcH<sub>2</sub> (A) ve PcCu (B) nun 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.





Şekil 38.  $PcH_2$  nin kloroformda ( $11 \mu M$ ) farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-)  $50^\circ C$  de elektronik absorpsiyon spektrumu

### 1.5.8. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler amfoterik maddelerdir. Örneğin; içteki iki imino protonunu kaybederek  $Pc^{2-}$  anyonu oluşur. İçteki temel N atomları ve dört köprü azotları muhtemel protonasyon yerleridir.

Ftalosiyaninlerin bazı kuvvetli asit ve bazlarla olan reaksiyonları kondüktometrik ve spektrofotometrik tekniklerle incelenmiştir. Ftalosiyanın çözeltisine kuvvetli bir baz ilave edilirse metallo ftalosiyaninlerle aynı spektrumu verirken kuvvetli bir asit ilavesinde ise normal bir spektrum elde edilir. Bu durum merkezde bulunan imino gruplarının reversibl olarak deprotonasyonundan ileri gelir. Ftalosiyanın ve  $CuPc$  nin klorosülfürik asit çözeltilerindeki kondüktiviteleri her iki bileşikte de molekül başına 4-kloro sülfat iyonunun meydana geldiğini gösterir. Buna göre bu asidik çözeltide yalnız köprü azotlarının proton aldığı tahmin edilmektedir.

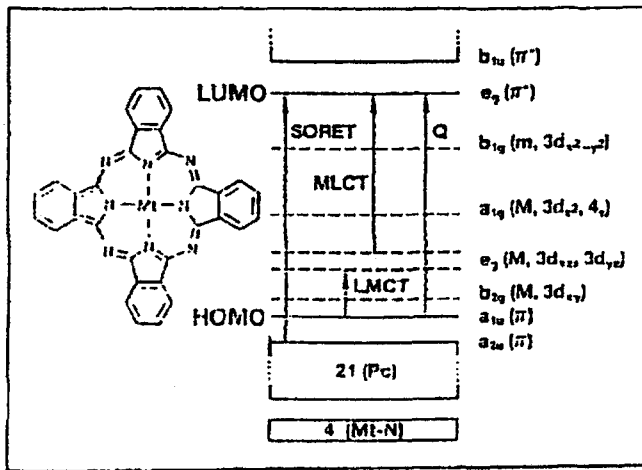
#### 1.5.8.1. UV / VIS Spektrokopisi

Ftalosiyaninler renkli maddeler olduklarından dolayı görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik adsorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninler, bilinen organik çözücülerde  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda bir molar absorpsiyon kullanılır. Bu aralıklarda yapılan ölçümlerde 670 nm civarında Q bandları olarak adlandırılan  $\pi - \pi^*$  geçişleri görülmektedir. Q bandları sayesinde metallo ya da metalsiz ftalosiyaninler kolayca ayırt edilebilir.

Metalsiz ftalosiyanimler eşit çift band verirken metallo ftalosiyanimler tek ve daha şiddetli bir band verir. Ayrıca çözücünün konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak pikler farklılık gösterebilir. Örneğin; metallo ftalosiyanimlerin kloroformda alınan UV/VIS spektrumlarında 675 nm de şiddetli bir band, 640 nm de bir omuz ve 610 nm de zayıf bir band gözlenir. Metanol gibi polar bir çözücü kullanıldığında ise 675 nm de Q bandının şiddetinde bir azalma ve 630 nm de ise yeni bir band gözlenir.

Bakır ftalosiyanimlerin görünür bölge spektrumu konsantrasyona bağlı olarak farklılık gösterir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden; dimer, trimer v.s oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta diğer bandın ise şiddeti azalmaktadır. Bakır ftalosiyanim türevleri için agregasyon  $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{piridin} < 1\text{-bütanol} < \text{etanol} < \text{metanol}$  çözücü sistemlerine göre artış gösterir.

Çözücü konsantrasyonu azaltıldığında mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda B (Soret) bandıdır, 340 nm civarında gözlenebilir. Ftalosiyanimlerin UV/VIS spektrumlarında Q ve B bandının yanında bazı moleküllerin dimerik komplekslerinin  $\pi$ - sistemleri arasında gerçekleşen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar gözlemlenebilir. Bu bandlar kısaca; 330-285 nm de N bandları, 270-230 nm de L bandları olarak gösterilebilir. Bu geçişler çözücü, aksiyal koordinasyon gibi çevre şartlarına, süstitüsyona, metal iyonuna, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona bağlıdır.



Şekil 39. Metallo ftalosiyanimin basitleştirilmiş enerji diagramı

Çözelti içerisindeki metallo ftalosiyanın 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 B bandı ise bir  $a_{2u}$  ve aynı  $e_g$  orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninler ise azalan  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamaktadır. Bu sebepten dolayı, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Metalden liganda veya ligandan metale olan yük transferi ya da dimerik komplekslerin  $\pi$ -sistemleri arasındaki uyarılma eşleşmesi (kaupling) den dolayı bazı moleküllerin spektrumlarında ilave bandlar görülür.

### 1.5.8.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları detaylı olarak incelenmesine rağmen; gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik halkanın büyüklüğünden dolayı bütün bandların karakterize edilmesi güçleşir. Metalsiz ve metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki farklar iyi bilinmektedir. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metallo ftalosiyaninlerin  $\alpha$ - ve  $\beta$ - formları arasındaki farktan daha az olmaktadır. Bundan ötürü bandlar, metal-sensitif olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak ayrılmıştır.

### 1.5.8.2. NMR Spektroskopisi

Çözünebilen metalsiz ftalosiyaninlerin  $^1H$ -NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik  $18 \pi$  elektron sisteminin etkisiyle ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Ayrıca agregasyon ve çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak ftalosiyaninlerin  $^1H$ -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur [60]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligandları ya da 1,4 pozisyonundaki uzun yan zincirlerle engellenirse bu etki azalabilir.

Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlanmış ligandların protonları, yüksek alan doğru bir kayma gösterirler. Yüksek alana kayma, makrosiklikteki protonların durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik  $^1H$ -NMR kaydırma reaktifleri kullanılarak kolayca belirlenebilir.

#### 1.5.8.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarında alınabilmekte ve moleküler iyonların stabilitesi, moleküler parçalanma hakkında bilgiler elde edilmektedir. Metallo ftalosiyeninlerin kütle spektrumları başlıca  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  moleküler iyonlarını gösterir.  $M=Pt(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $La(II)$ ,  $Cu(II)$  ve  $Ni(II)$  olduğu zaman ftalosiyenin halkasının parçalanması ve metalin ayrılması esas işlem değildir. Bununla birlikte  $Mn(II)$  için geniş bir parçalanma vardır,  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{2+}$  nin istisnai olarak stabil olmadığı görülür.  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  ye ilaveten bazı trivalent metal kompleksleri  $[M(Pc)Cl]$  nin kütle spektrumunda  $[M=In(III)$ ,  $Al(III)$ ,  $Mn(III)]$ ,  $[M(Pc)Cl]^+$  ve  $[M(Pc)Cl]^{2+}$  stabil molekül iyonları görülür.

Böylece çeşitli yüksek değerlikli komplekslerin stabilitesinin metale oldukça bağlı olduğu gözlenmektedir.

#### 1.5.9. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

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

Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel ve platin ftalosiyeninler hidrojenlenme 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 oynar.

Ftalosiyeninler, renk verici özelliklerinden dolayı alüminyumun 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 kullanılır.

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 hazırlana

gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik karalılık gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyaninlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyanin sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak işaretlemeye kullanılırlar. Bakır ftalosiyanin mavisi ile askorbik asit bir arada kullanılarak, sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır.



## 2- YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Aletler

Infarared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi ( K.T.Ü Kimya Bölümü )
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 Mhz Spektrofotometre ( K.T.Ü Kimya Bölümü )
UV-VIS Spektrofotometresi	: Unicam UV-VIS Spektrofotometre ( K.T.Ü Kimya Bölümü )

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler :Argon gazı, kloroform, katehol, CCl<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>, piridin, benzen, SOCl<sub>2</sub>, HCl, etanol, dietil eter, glasiyel asetik asit, BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aseton, NaI, 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan, dietilenglikol ditosilat, asetonitril, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, metanol, KOH, petrol eteri, kloroform, CuCN, DMF, sulu NH<sub>3</sub>, (N,N- dimetilamino) etanol, MgSO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, susuz NiCl<sub>2</sub>

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 1.2- Bis (2-hidroksietoksi)benzen Sentezi [63].

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 250 ml etanol konulur ve sistem degaz edilir. Argon atmosferi altında iken katehol (22.5 g, 0.25 mol) ilave edilir ve 50 °C de çözülür. Bu çözeltiliye NaOH (20.25 g, 0.63 mol) ilave edilir. NaOH in çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 10 ml saf su ilave edilir ve çözünme tamamlanuncaya kadar karıştırılır. Çözünme tamamlandıktan sonra sistem tekrar degaz edilir ve reaksiyon çözeltilisine 2-kloroetanol 40 ml (48 g, 0.6 mol) bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika

içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma sırasında beyaz renkli bir çökelek oluşur. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C ye ayarlanır ve bu sıcaklıkta reaksiyon karışımı 20 saat riflaks edilir. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan tuz mavi banttın süzülerek uzaklaştırılır. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ele geçen yağimsı kalıntı 750 ml kloroformda çözülür, 50 ml % 10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 200 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkanır. Kloroform fazı susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur. Kloroformun evaporatörde uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi bir madde elde edilir. Verim : 32g (% 75), e.n. : 78-80°C

### 2.3.2. 1,2- Bis (2-kloroetoksi) benzen Sentezi [64].

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen (15.5 g, 0.8 mol), 14 ml piridin (13.5 g, 0.17 mol) ve 71 ml benzen konulur. Reaksiyonun sıcaklığı 86 °C ye ayarlanarak tamamen çözünmesi sağlanır.bu esnada riflaks başlar. Riflaks olan reaksiyon çözeltisine tiyonil klorür 12.3 ml (20.25 g, 0.17 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla 3 saatte damla damla ilave edilir. Damlatmanın devam ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğu gözlenir. Reaksiyon karışımı, damlatma sona erdikten sonra 18 saat daha riflaks edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 1.8 ml % 37'lik HCl in 7.1 ml saf sudaki çözeltisi 15 dakikada damla damla ilave edilir. İlave sonunda oluşan çökelek kaybolur ve altta koyu kırmızı, üstte açık sarı olmak üzere iki faz meydana gelir. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alınır ve evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen yarı katı madde metanolla kristallendirilir. Verim: 15 g (% 82), e.n. : 63-64°C.

### 2.3.3 1,2- Bis (2-kloroetoksi)- 4,5-dibromobenzen Sentezi [65].

Çift cidarlı 500 ml lik bir kriyostat hücreğine 1,2-bis(2-kloroetoksi) benzen (13.1 g, 56 mmol) ve 62.5 ml glasiyal asetik asit konulur ve karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Bu çözelti 0-5°C ye soğutularak 0.42 ml BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi ilave edilir. Bu çözeltiye 5.77 ml Br<sub>2</sub> (17.82g, 111.4 mmol) ve 83.5 ml glasiyal asetik asit bir damlatma hunisi yardımıyla 4 saate ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutularak 36 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Bu esnada turuncu-sarı granüller halinde katı



madde oluşur. Reaksiyon içeriği 375 g buz içerisine dökülerek 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda oluşan beyaz renkli granüller halindeki madde süzülür ve yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanır. Elde edilen madde vakumda  $P_2O_5$  yanında kurutulur. Verim: 20 g (% 72), e.n. : 98-100 °C.

#### 2.3.4. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi [65].

Tek boyunlu bir litrelik bir balona 1,2- Bis ( 2- kloroetoksi )- 4,5- dibromobenzen (10 g, 25 mmol) ve 250 ml kuru aseton konularak argon atmosferinde çözülür. Bu çözelti üzerine kuru NaI (15.15 g, 100 mmol) ilave edilerek 48 saat argon atmosferinde reflaks edilir. Bir süre sonra çözelti bulanmaya başlar. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan tuz mavi banttı süzülür ve kuru asetonla yıkanır. Ana çözelti ve yıkama çözeltileri birleştirilerek evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Yağimsı kalıntı yeniden 150 ml kloroformda çözülür ve organik faz (2x75 ml) saf su ile yıkanır. Kloroform fazı susuz  $MgSO_4$  ile kurutulur. Kloroform evaporatörde 15 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır. Bu çözelti buzdolabında bir gece bekletilir ve yıldız şeklinde kristaller oluşur. Oluşan kristaller süzülür ve vakumda kurutulur. Verim: 10 g (%68), e.n.: 93-95 °C.

#### 2.3.5. 17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5] nonadekan Sentezi [25].

İki boyunlu bir balona 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (1 g, 5 mmol ), dietilen ditosilat (2.25 g, 5.5 mmol) ilave edildi ve azot atmosferinde 30 ml kuru asetonitrilde çözüldü. Bu çözelti üzerine kuru  $Na_2CO_3$  (1.35g, 12.74 mmol) ve 30 ml kuru asetonitril konularak sistem degaz edildi. Azot atmosferinde reflaks sıcaklığında (90° C) 24 saat reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (97: 3 kloroform: metanol) çözücü sistemi ile belirlendi. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu, mavi banttı süzüldü, çözücüsü evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı ve koyu sarı renkli yağimsı viskoz bir madde elde edildi. Elde edilen yağimsı madde, alimüna kolondan (97: 3 kloroform: metanol ) çözücü karışımı kullanılarak ayrıldı. Saflaştırılan madde 1 M KOH ile yıkandı ve kloroformla ekstrakte edildi, elde edilen kloroform fazı susuz  $MgSO_4$  ile



kurutuldu. MgSO<sub>4</sub> süzülerek ortamdan ayrıldı .Süzüntü çözücüsü evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Sarı yağimsı bir madde elde edildi. Verim:0.623 g (% 45 )

## 2.4 Orijinal Maddelerin Sentezi

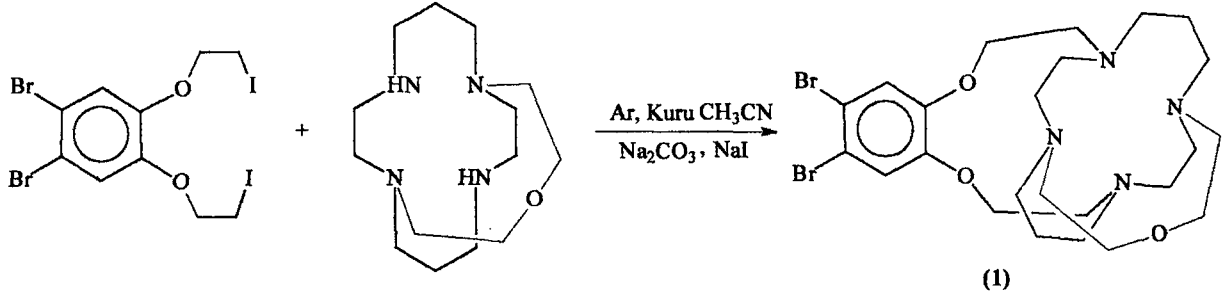
### 2.4.1. 9,10-(2',3'-dibromobenzo)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18- tetraazatrisiklo[12,9,2.2<sup>5,18</sup>] heptakosan (1) Sentezi

İki boyunlu bir balona 17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5] nonadekan (0.6 g, 2.22 mmol) konularak üzerine 20 ml kuru asetonitrilde ilave edilerek argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Bu çözeltinin üzerine 1,2 bis (2-iyodo etoksi)-4,5 dibromo benzen (1.28 g, 2.22 mmol), 50 ml kuru asetonitril ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 50° C ye ayarlanarak iyotlu bileşiğin tamamen çözünmesi sağlandı. Bu çözeltiye Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.585 g, 5.55 mmol) ve NaI (0.082 g, 0.55 mmol) ilave edilerek reaksiyon ortamı degaz edildi. N<sub>2</sub> atmosferinde riflaks sıcaklığında (92° C) 6 gün (144 saat) reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (97: 3 kloroform: metanol) çözücü sistemi ile belirlendi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği, mavi banttın süzülmesi, süzüntünün çözücüsü evaporatörde düşük basınçta uzaklaştırıldı. Koyu sarı yağimsı bir madde elde edildi. Elde edilen bu madde silikajel kolondan kloroformla elüe edildi. Kolondan elde edilen kloroform fazı evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı [etanol: petrol eteri (4:1)] çözücü sistemi kullanılarak silikajel kolondan saflaştırıldı. Açık sarı renkte yağimsı ürün elde edildi. Verim: 0.570 g ( % 48.63 )

Elementel analiz	: C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C:48.81; H:6.44; N: 9.49
Bulunan (%)	: N: 9.15
IR (KBr tablet, cm <sup>-1</sup> )	: 3085 (ArH), 2925 (CH), 1581 (C=C), 1249 (ArOC) 1197 (COC), 651 (CBr)

<sup>1</sup>H- NMR (CDCl<sub>3</sub>- d<sub>6</sub>)δ : ppm : 7.30 (s,2H,ArH), 4.32 (s,4H,ArOCH<sub>2</sub>), 3.75 (t,4H, OCH<sub>2</sub>), 3.52 (m, 28H, NCH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>- d<sub>6</sub>)δ : ppm : 147.71 (ArOCH<sub>2</sub>), 128.01(ArCH), 119.64(ArCBr), 7.18 (ArOCH<sub>2</sub>), 69.82 (OCH<sub>2</sub>), 46.10 (NCH<sub>2</sub>)

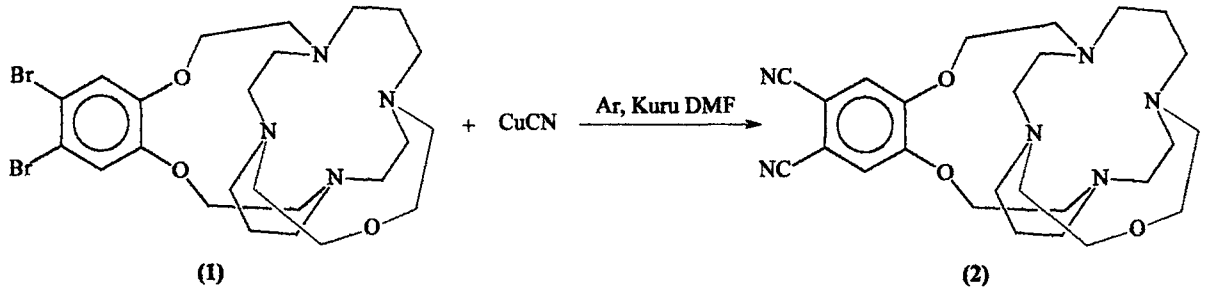


Şekil 40. (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.2. 9,10-(2',3'-disiyano)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2. 2<sup>5,18</sup>] heptakosan (2) Sentezi

Bir sealed tüpte (1) ( 0.546 g, 0.915 mmol) bileşiği konularak 9.16 ml kuru DMF de çözüldü ve üzerine CuCN (0.45 g, 2.745 mmol), 0.043 ml kuru piridin ilave edilerek sistem degaz edildi. Reaksiyonun sıcaklığı kontrollü artırılarak argon atmosferinde reflaks sıcaklığına (145° C ) ayarlandı. Bu sıcaklıkta reaksiyon 40 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği üzerine % 25 lik 20 ml sulu NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, içerisinde çözünmeyen tuz olabileceğinden mavi banttın süzülmesi ve su ile yıkanarak (3x30 ml) kloroformla ekstrakte edildi, kloroform fazları birleştirildi ve susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücüsü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Açık kahve renkli yağmırsı nitril türevi elde edildi. Verim: 0.153 g ( % 34 )

Elementel analiz	: C <sub>26</sub> H <sub>3</sub> 8N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Hesaplanan (%)	: C:64.73; H:7.88 ; N:17.42
Bulunan (%)	: N: 16.85
IR (KBr tablet, cm <sup>-1</sup> )	: 3090 (ArH), 2924 (CH), 2225 (C=N), 1512-1455 (C=C), 1269 (ArOC), 1137 (COC)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> - d <sub>6</sub> ) δ :ppm	: 7.85 (s, 2H, ArH), 3.96 (m,4H, ArOCH <sub>2</sub> ), 3.55 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.16 (m, 28H, NCH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C- NMR (CDCl <sub>3</sub> - d <sub>6</sub> ) δ :ppm	: 148.10 (ArOCH <sub>2</sub> ), 126.78 (ArCH), 116.32 (ArC), 112.91 (C=N), 71.34(ArOCH <sub>2</sub> ), 70.87 (OCH <sub>2</sub> ),



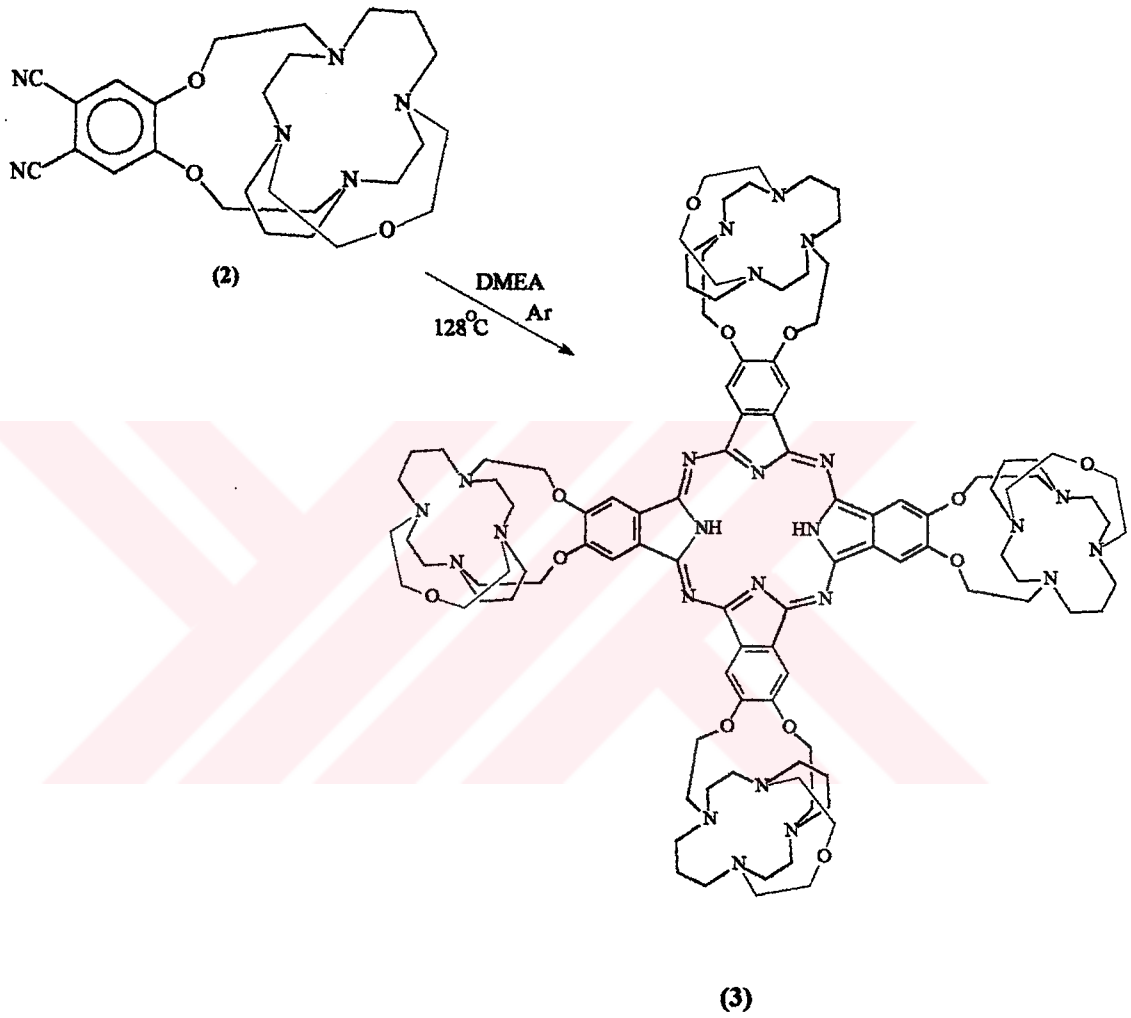
Şekil 41. (2) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

### 2.4.3. Dinitril Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (3) Sentezi

Bir sealed tüpte (2) (100mg, 0.21 mmol) bileşiği, 0.8 ml kuru N,N-(dimetilamino) etanolde argon atmosferinde çözüldü. Argon atmosferi altında degaz edilen reaksiyon içeriğinin sıcaklığı reflaks sıcaklığına ayarlandı. Reaksiyon içeriği 128 °C de 24 saat reflaks edildikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu (reflaks sırasında reaksiyon ortamında açık yeşilimsi katı kısımların oluşumu gözlemlendi.). Reaksiyon içeriğinin çözücüsü evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Yeşilimsi yağ halindeki kalıntıya 2 ml etanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli katı kısım süzülerek ayrıldı. Katı kısım saf su, soğuk etanol ve dietil eterle yıkandı. Süzüntünün çözücüsü tekrar evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Yağ halindeki yeşil renkli kalıntı kloroformda çözüldü ve silikajel kolondan (1:4 etanol: kloroform) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı madde, kloroform, etanol, DMF de çözünmektedir. Verim: 30 mg ( %45), e.n.: 242-245 °C de bozunuyor.

Elementel analiz	: C <sub>104</sub> H <sub>154</sub> O <sub>12</sub> N <sub>24</sub>
Hesaplanan (%)	: C:64.66; H:7.98; N: 17.41
Bulunan (%)	: N: 17.67
IR (KBr tablet, cm <sup>-1</sup> )	: 3271 (NH), 3092 (ArH), 2922-2852 (CH), 1215(ArOCH <sub>2</sub> ), 1123 (OCH <sub>2</sub> ), 1620 (C=N), 1595-1499(C=C)
<sup>1</sup> H- NMR (CDCl <sub>3</sub> - d <sub>6</sub> ) δ	: 7.70(s, 8H, ArH), 3.73 (m, 16H, ArOCH <sub>2</sub> ), 3.55

(m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.10 (m, 112H, NCH<sub>2</sub>)  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>) δ : 152.39, 131.26, 128.97, 121.00, 70.20, 69.51, 37.16  
UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> log (ε) : 674 (3.98), 620 (3.77), 410 (4.08), 308 (4.66), 293  
(4.77), 242 (5.28)

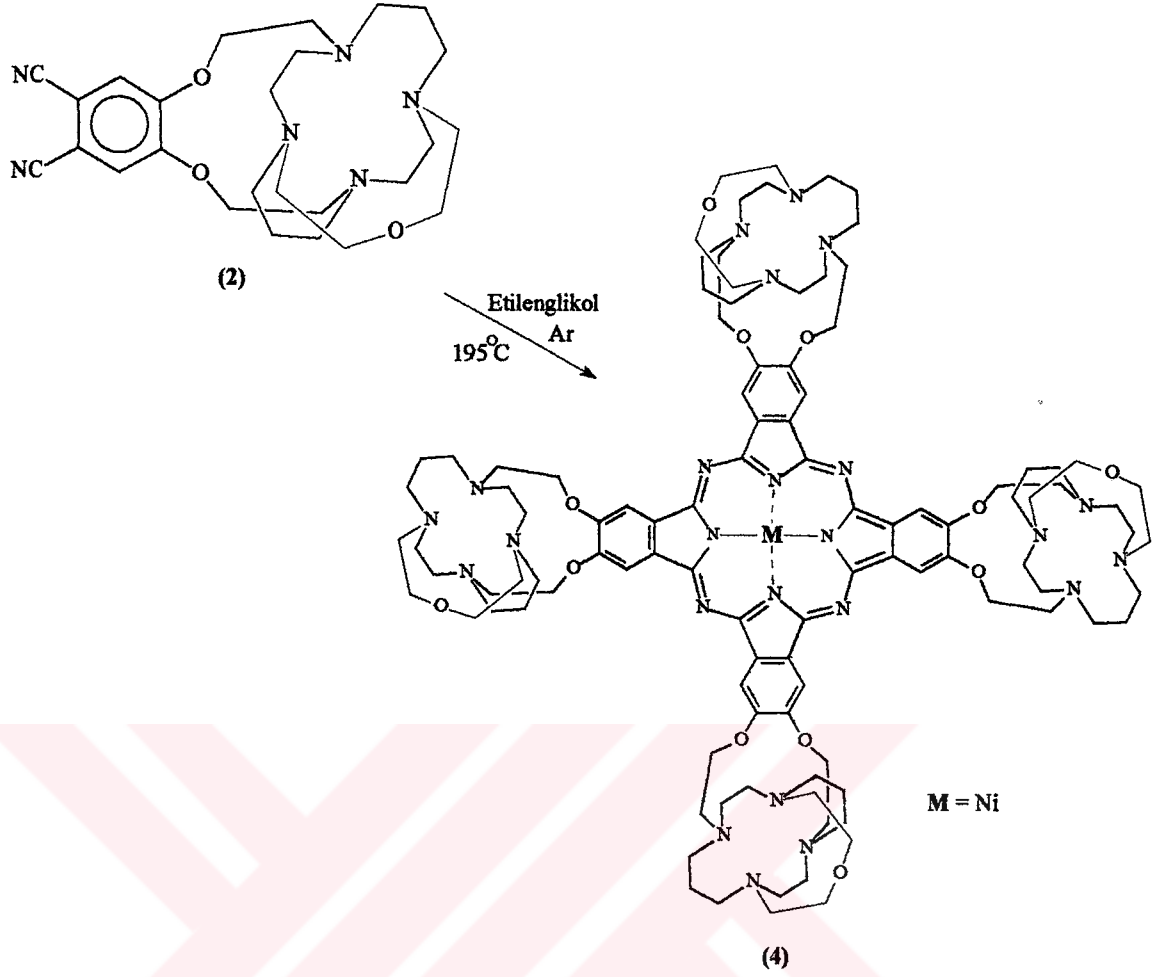


Şekil 42. (3) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.4. Dinitril Türevi Üzerinden Ni (II) Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir sealed tüpte (2) (0.3 g, 0.624 mmol) bileşiği, 3 ml kuru etilen glikolde argon atmosferinde çözüldü. Bu çözeltiye (0.051 g, 0.384 mmol) susuz NiCl<sub>2</sub> ilave edildi. Argon atmosferi altında degaz edilen reaksiyona 195 °C de 12 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriğine 10 ml metanol ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırılan reaksiyon içeriğinin çözücüsü evaporatörde düşük basınçta metanol kuruluğa kadar uçuruldu. Kalıntıya 10 ml kloroform ilave edildi. İki faz halinde ayrılan reaksiyon içeriğinin kloroform fazı ayrıldı. Kloroform fazının çözücüsü tamamen uçurulduktan sonra kloroform yanında silikajel kolondan saflaştırıldı. Açık yeşil renkli katı madde elde edildi. Bileşik; DMF, piridin, kloroform gibi çözücülerde iyi çözünmektedir. Verim: 0.14g (%45), e.n >300°C

Elementel analiz	: C <sub>104</sub> H <sub>152</sub> O <sub>12</sub> N <sub>24</sub> Ni
Hesaplanan (%)	: C:62.80, H:7.65, N:16.91, Ni:2.97
Bulunan (%)	: N: 15.67
IR (KBr tablet, cm <sup>-1</sup> )	: 3087 (ArH) , 2924-2854 (CH), 1635(C=N),1575-1462 (C=C), 1307 (ArOCH <sub>2</sub> ), 1168 (OCH <sub>2</sub> ),
<sup>1</sup> H- NMR (CDCl <sub>3</sub> - d <sub>6</sub> ) δ	: 7.31 (m, 8H, ArH), 4.23(m, 16H, ArOCH <sub>2</sub> ), 3.93 (m,16H,OCH <sub>2</sub> ), 3.84 (m, 110H, NCH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C- NMR (CDCl <sub>3</sub> - d <sub>6</sub> ) δ	: 152.39, 131.26, 128.97, 121.00, 70.20, 69.51, 37.16
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> log (ε)	: 670 (3.21), 604(3.14), 336 (4.02), 303(4.33), 252 (5.24)



Şekil 43. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada, dört yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$ - NMR,  $^{13}\text{C}$ - NMR spektral verileri ve azot tayininde ise Kjeldal yöntemi kullanılmıştır.  $^1\text{H}$ - NMR,  $^{13}\text{C}$ - NMR spektrumları alınırken çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanılmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektral değerleri (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	(1)	(2)	(3)	(4)
(ArOCH <sub>2</sub> )	1249	1269	1215	1307
(ArH)	3085	3090	3092	3087
(CH)	2925-2858	2924-2853	2922-2852	2924-2854
(C=C)	1581-1482	1512-1455	1595-1499	1575-1462
(CBr)	651	—	—	—
(C≡N)	—	2225	—	—
(NH)	—	—	3271	—
(OCH <sub>2</sub> )	1197	1137	1123	1168
(C=N)	—	—	1620	1635

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vıs değerleri ( $\lambda$ ; nm)

Bileşik	$\lambda_{\max} \log(\epsilon)$
(3)	674 (3.98), 620 (3.77), 410 (4.08), 308 (4.66), 293 (4.77), 242 (5.28)
(4)	670 (3.21), 604 (3.14), 336 (4.02), 303 (4.33), 252 (5.24)

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel değerleri ve Kjeldal yöntemi ile bulunan % %azot miktarları

Bileşik	Renk	E.n.(°C)	Verim(%)	C(%)	H(%)	N(%)	M(%)
(1)	Açık Sarı	—	48.63	48.81	6.44	9.49 9.15*	—
(2)	Açık Kahve	—	34	64.73	7.88	17.42 16.85*	—
(3)	Koyu Yeşil	242-245	45	64.66	7.98	17.41 17.67*	—
(4)	Açık Yeşil	>300	45	62.80	7.65	16.91 1567*	2.97

\* bulunan değerleri göstermektedir.

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin mol ağırlıkları

Bileşik	(1)	(2)	(3)	(4)
Kütle (g/mol)	590	1512	1930	1987



Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H- NMR spektral değerleri (δ; ppm)

Bileşik	(ArH)	(ArOCH <sub>2</sub> )	(OCH <sub>2</sub> )	(NCH <sub>2</sub> )
(1)	7.30 2H	4.32 4H	3.75 4H	3.52 28H
(2)	7.85 2H	3.96 4H	3.55 4H	3.16 28H
(3)	7.70 8H	3.73 16H	3.55 16H	3.10 112H
(4)	7.31 8H	4.23 16H	3.93 16H	3.84 110H

#### 4. TARTIŞMA

Tetraazatioksa trisiklik dibromo bileşiği (1), 17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5] nonadekan bileşiği ile 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen'in azot atmosferi altında, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'lı ortamda kuru asetonitril içerisindeki reaksiyondan sentezlenmiştir. Bu bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5]'nın IR spektrumunda N-H grubuna ait gerilim titreşimlerinin (1) bileşiğinin IR spektrumunda görülmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu bileşiğinin sentezinde kullanılan 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzenin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR değerleri sentezi gerçekleştirilen (1) bileşiğinde çok fazla değişime uğramamıştır. Bu bileşiğin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılan 17-Oksa-1,4,8,11-tetraazabisiklo [6.6.5] nonadekanın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda NH grubu proton sinyallerinin (1) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülmemesi, önerilen bileşiğin yapısını <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Aynı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ=3.75 ppm'de ortaya çıkan sinyaller O-CH<sub>2</sub> eterik protonlarını belirtmektedir. (1) Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda aromatik karbonlara ait rezonanslar sırası ile 147.71 (ArOCH<sub>2</sub>), 128.01 (ArCH), 119.64 (ArCBr) ppm'de, alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 71.18 (ArOCH<sub>2</sub>), 69.82 (OCH<sub>2</sub>), 46.10 (NCH<sub>2</sub>) ppm'de gözlenmiştir. (1) Bileşiğinin Kjeldal yöntemi ile bulunan azot miktarı (%9.15) hesaplanan değerle (%9.49) uyumlu olması önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Ftalonitril türevi (2), (1) bileşiğinin kuru DMF'li ortamda CuCN ve katalitik özellikteki kuru piridin ile argon atmosferindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir [66]. Bu bileşiğin IR spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup> 'de görülen keskin gerilim titreşimi C≡N grubunun varlığını belirtmekte olup, bu değer (2) bileşiğinin önerilen yapısını IR spektrumu yönünden desteklenmektedir [67]. Trisiklik dibromo bileşiği (1)'in IR spektrumunda 651 cm<sup>-1</sup> 'de görülen C-Br grubuna ait titreşim frekansı (2) bileşiğinin sentezi ile kaybolmaktadır. (2) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda farklı kimyasal çevrelere sahip protonların uyumlu sinyal integrasyonları ve (1) bileşiğine ait kimyasal kayma değerlerinin alan olarak farklılığı önerilen yapıyı <sup>1</sup>H-NMR yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda δ=112.91 ppm'de ortaya çıkan C≡N grubu karbonuna ait karbon rezonansı (2) bileşiğinin önerilen yapısı <sup>13</sup>C-NMR yönünden desteklenmektedir. (2)

bileşiminin Kjeldal yöntemi ile bulunan azot miktarı (%16.85) hesaplanan değerle (%17.42) uyumlu olması önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Periferal pozisyonlarda  $N_4O_3$  karışık donör atomlarını içeren dört adet trisiklik grup bağlı simetrik yapılu metallsiz ftalosiyanın bileşiği (3), (2) bileşiminin argon atmosferinde, bir organik baz olan kuru (N,N-dimetilamino) etanol ile siklotetramerizasyon reaksiyonundan [68] %45 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3271, 1620  $cm^{-1}$  'de görülen titreşim frekansları sırası ile N-H ve C=N grupları gerilim titreşimlerini göstermektedir bu değerler, önerilen metallsiz ftalosiyanın bileşiği (3) ün önerilen yapısını IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (2) Bileşiminin IR spektrumunda 2225  $cm^{-1}$  'de görülen  $C\equiv N$  grubuna ait gerilim titreşim frekansının (3) bileşiminin sentezi ile kaybolması önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda  $\delta=152.39$  ppm'de görülen ve merkezi ftalosiyanın halkasına ait C=N grubu karbonuna rezonans değeri önerilen metallsiz ftalosiyanın bileşiği (3) yapısını  $^{13}C$ -NMR yönünden desteklenmektedir. Alifatik ve aromatik protonlara ait diğer pikler (2) bileşimindekilere önemli ölçüde benzemektedir. İlgili bileşiğin UV-Vıs spektrumunda 674 ve 620 nm'de ortaya çıkan (split) Q bandı  $a_{1u} \rightarrow e_g$  geçişine işaret eder [69] ve bu iki absorpsiyon metal-free ftalosiyanın  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermektedir. Soret bandına ait pikler ise 410 (4.08), 308 (4.66) nm'de görülmektedir. UV-Vıs spektrum değerleri, elde edilen metallsiz ftalosiyanın manomer halinde olduğunu göstermektedir. (3) Bileşiminin Kjeldal yöntemi ile bulunan azot miktarı (%17.67) hesaplanan değerle (%17.41) uyumlu olması önerilen bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Metalo ftalosiyanın (4) bileşiği, argon atmosferinde trisiklik dinitril bileşiği (2)'nin anhidro  $NiCl_2$  ile kuru etilen glikol ortamındaki reaksiyonundan elde edilmiştir [70]. Bu bileşiğin IR spektrumunda, (2) bileşiminin  $C\equiv N$  grubuna ait 2225  $cm^{-1}$  'de görülen gerilim titreşim frekansının kaybolması ve yeni bileşiğe ait C=N grubu ait 1635  $cm^{-1}$  'de görülen gerilim titreşim frekansı siklotetramerizasyon reaksiyonu ile nikel ftalosiyanın yapısının sentezini doğrulamaktadır [71].  $^1H$ -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait sinyaller 7.31 (m, 8H, ArH) ppm'de ortaya çıkmıştır. Alifatik protonlar ise sırasıyla 4.23 (m, 16H,  $ArOCH_2$ ), 3.93 (m, 16H,  $OCH_2$ ), 3.84 (m, 110H,  $NCH_2$ ) ppm'de ortaya çıkmıştır. Nikel ftalosiyanın (4) bileşiminin UV-Vıs spektrumunda 670 nm'de görülen Q (split) bandı metallsiz ftalosiyanın (3) bileşimine göre mavi bölgeye doğru kaymıştır. Bu bileşiğe ait 604 ve 336 nm'lerde görülen zayıf absorpsiyonlar moleküller arası agregasyona bağlanabilir

[72]. (4) Bileşiminin Kjeldal yöntemi ile bulunan azot miktarı (%15.67) hesaplanan değerle (%16.91) uyumlu olması önerilen bileşimin yapısını desteklemektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 4 adet orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Metalsiz ftalosiyanın (3) ve metaloftalosiyanın (4) bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılan tetraazatrioksa donör atomlarını içeren trisiklik dinitril bileşiği (2), argon atmosferinde kuru DMF, aşırı miktarda CuCN ve katalitik özellik gösteren kuru piridin ve (1) bileşiğinin reaksiyonundan sentezlenmiştir [68]. Sentezi gerçekleştirilen ve (1), (2), (3), (4) ile gösterilen yeni bileşiklerin hepsinin donör atomlar olarak hem sert oksijen donörlerini hem de orta dereceli yumuşak azot donörlerini içermeleri, bu bileşiklerin alkali, toprak alkali metallerini ve orta derecede yumuşak özellikte olan geçiş metal iyonlarını termodinamik bakımdan kararlı kompleksler oluşturacak şekilde seçimli olarak ekstraksiyonlarında kullanılabilceği düşünülmektedir. Böylece sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin söz konusu uyumlu metal iyonlarının farklı amaçlar için, hem tayinlerinde hem de atık olarak ilgili ortamlarda bulunan ekonomik değeri olan metal iyonlarının geri kazanımlarında kullanılabilceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler, bu alanda sentezlenen yeni ve model bileşikler olması bakımından önem taşımaktadırlar. Ftalosiyanın bileşiklerinin kullanım alanlarının yoğunluğu, elektronik ve manyetik özelliklerinin çeşitliliği bu bileşiklerin sentez ve karakterizasyonlarını daha da önemli duruma getirmektedir. Özellikle (3) ve (4) ile gösterilen metalsiz ftalosiyanın ve metaloftalosiyanın bileşiklerini uygun metal iyonlarını bağlanması durumunda heteronükleer yapıda farklı elektronik çevrelerin varlığına ve farklı elektronik özelliklerin oluşumuna neden olabilir. Bu özellikleri açısından bu tür bileşiklerin farklı kullanım alanları bulabileceği düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö, Koordinasyon Kimyası, İTÜ Kimya Fakültesi, İstanbul ,1972
2. Bekaroğlu, Ö, Tan ,N ,Genel Kimya Teori ve Problemler, 1986
3. Pedersen, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salt, J.Am.Chem.Soc , 89 (1967), 7017-7036
4. Constable, E.C, Metals and Ligand Reactivity, Elis Horwood Limited, England, 1990
5. Vögtle, F.,Weber,E., Neutrale Organische Kompleksliganden und ihre Alkalikomplexe I.Kronenather, Cryptand Podand Kontakte, 77 (1) (1977), 11-28
6. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J.Org. Chem., 36 (2) (1971), 254-257
7. Bradshaw, J.S.,Hui ,J.J., Chan,J., Haymore B.L., Izatt , R.M. ve Christensen , J.J. Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses Preparation of thia crown –5,6 and 7 Compounds (1,2), J.Hetero. Chem., 11 (1) (1974), 45-49
8. Bradshaw, J.S., Reeder, R.A.,Thompson, M.O., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izatt , R.M. ve Christensen, J.J.,J.Org. Chem., 41(1) (1976), 134-136
9. Richman., J.E., ve Atkins, T.J., Nitrojen Anologs of Crown Ethers, J.Am.Chem.Soc. 96 (7) (1974), 2268-2270
10. Zeigler, K., Methoden der Organische Chemie (Houben –Weyl -Müller), IV/ 2, Georg ThiemeVerleg Stuttgart, 1955, 729
11. Patat, S., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogues-Part 1, New York, John Wiley,1980
12. Hogberg, S.A.G ve Cram, D.J., Benzocrown Amino Ethers, J.Org.Chem., 40 (1975)
13. Christensen, J.J., Eatough, D.J. ve Izatt, R.M.,The synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Chem.Reviews, 74 (1976), 351
14. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction Coordinated Ligands, IX, Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands, J.Am .Chem.Soc., 86 (1964), 3651- 3656
15. Blinn, E.ve Buch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands, XV ,Demonstration of the Kinetic Coordination Template Effect, Inorg.Chem., 7 (1968), 820-82

16. Gokel, G.W. ve Garcia, B.J., Crown – Cation Complex Effects, III, Chemistry and Complexes of monoaza-18-crown-6, Tetr.Letters ,18 (1977), 317-32
17. Pelissard, D.ve Louis, R., Ligands Macrocyclic Pentadendates, Tetr.Letters, 13 (1972) 4589- 4592
18. Graff, E. veLehn, J.M. Synthesis and Crptate Complexes of a Spheroidal Macrotricyclic Ligand with Octahedratetrahedral Coordination, J.Am.Soc., 97 (1975), 5012-5024
19. Lehn, J.M ve Sauvage J.P., [2]-Crptates : Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline- Earth Macrobicyclic Complexes ,J.Am.Chem.Soc., 97 (1975), 6700-6707
20. Kaufmann,E., Lehn, J.M.ve Sauvage, J.P., Entalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline –Earth Macrobicyclic Crptate Complexes [1] ,Helv.Chem.Acta., 59(1976) 1099-1111
21. Andereg,G.,Thermodynamic der Metallkomplexbildung mit Polyoxadiazamacrocyclen, Helv.Chim.Acta,5 8 (1975),1218-1225
22. Dietrich,B., Lehn, J.M. veSauvage ,J.P. ,diza-polyoxa Macrocycles et Macrobicycles, Tetrahedron Letters ,34 (1969) ,2885-2888
23. Dietrich, B.,Lehn, J.M., Sauvage,J.P. ve Blanzat, J., Syntheses et Propertes Physiques Systemes diaza –polyoza Macrobicycliques, Tetrahedron, 29 (1973), 1629-1645
24. Simmons, H.E. ve Park, C.H., Macrobicyclic Amnes out-in Isomerism of, (k+2)-diazabicylo[k.l.m] alkanes, J.Am.Chem.Soc., 90 (1968), 2428-2429
25. Brandes, S., Lacour, S., Deneat, F., Pullumbi, P. ve Guilard, R., Convenient synthesis of new tetraazamacrocyclic-based macrobicycles, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1998) 639-641
26. Graf, E. ve J.M., Cryptates, Spheriques Synthese et Complexes d’Inclusion de Ligands Macrotricycliques Spheriques , Helv.Chim.Acta., 64 (1981), 1041-1057
27. Moser, F.H. ve Boca Raton,Florida,The Phthalocyanines Properties CRC, (1983),1-20
28. Debiesbach, H. ve Vonder Weid, E., Phthalocyanines, Helv.,10 (1927) ,886
29. Linstead, R.P., Phthalocyanines, J.Chem.Soc., (1934),1016-103
30. Linstead, R.P. ve Weiss, F.T., Phthalocyanines and Related Compounds .XX. Further Investigations on tetrabenzo porphirine and allied Substance, J.Chem.Soc., (1950) 2975-2981
31. Kasuga, K. ve Tsutsui, M., Some New Developments in the Chemistry of Metallophthalocyanines, Coord.Chem.Review., 32(1980), 67-95



32. Meller, A. ve Osska, A. Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh Chem., 103 (1972) 150-155
33. Derkacheva, V.M. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds Phenoxy-and (Phenylthio) -Substitued Phthalocyanines, J. Gen.Chem. USSR (Eng Trans.), 50 (1980), 1874-1878
34. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum (III), Neodyum (III) and Yttrium (III) with p-benzo-quinone Inorg. Chim. Acta, 12 (1986), 99-101
35. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, O., 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
36. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994), 1359-1366
37. Farrell, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. ve James, B.R., Phthalocyanine Complexes of Ruthenium (II), Inorg. Chim. Acta, 28 (1978), L144-L146
38. Kempa, A. ve Dobrolowolski, J., Palladium Phthalocyanine and its Polymorphic Forms, Can. J. Chem., 66 (1988), 2553-2555
39. Negrimouski, V.M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L. ve Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds, XXXII Synthesis and Some Properties of tetra and octa-nitro substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR ( Eng. Trans.), 61 (1991), 419-428
40. Weber, J.H. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands XIX Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4''' -tetrasulfo phthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965), 469-471
41. Rolman, L.D. ve Iwamoto, R.T., Electrochemistry, electron paramagnetic resonance and visible spectra of cobalt, nickel, copper and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968), 1455-1463
42. Leznoff, C.C., Hu, M. ve 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 Supermolecular Phthalocyanine Formation = Crown Ether Substitued Phthalocyanines, J. Am Chem. Soc., 109 (1987), 7433-7441
44. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substitued with three Crown Ether Voids



- and Their cation-induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996), 1073-1085
45. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Ceryn, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991), 82-90
  46. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanine with a single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992), 2337-2339
  47. Lin Ben, T.G. ve Hannack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994), 2051-2057
  48. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer Magnetic Susceptibility and ESR Measurement, Inorg. Chem., 25 (1986), 2539-2545
  49. Pawlowski, G. ve Hanack, M., Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980), 287-289
  50. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadeca alkoxy Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997), 95-100
  51. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines= Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.D.P., Eds., VCH, New York, 4 (1996), 1-18
  52. Hanabusa, K., Shirari, H., Leznoff ve C. C., Lever ABP, Phthalocyanines; Properties and Applications, 2, VCH, New York ( 1993), 197-222
  53. Turk, H. ve Ford, W. T., Autoxidation of 2,6-di-tert butly-phenol in water catalyzed by cobalt phthalocyanine tetrasulfonate bound to polymer collids, J. Org. Chem., 53 (1988), 460-462
  54. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Camniti ve R., Ercolani, Ruthenium Phthalocyanine; Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties and Role in dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octane, Inorg. Chem., 33 ( 1994), 4635-4640
  55. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff ve C. C., Lever, ABP in Properties and Applications 2, VCH, New York ( 1993)
  56. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood ve J. L., Davies, J. E. D. Chemistry, Pergamon, Oxford, 9( 1996), 283-312
  57. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of ( 18-crown-6 )-bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol Chem., 189 ( 1988), 2533-2534

58. Reddy, D. ve Chandrashekar, T. K. , Optical and ESR Studies on Dimerization of Metallo tetra- Crowned Phthalocyanines, *Polyhedron*, 12 ( 1993 ), 627-633
59. Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolekular Coupling in metal-free Binuclear Phthalocyanines, *J.Phys. Chem.* , 89 (1985), 5698-5705
60. Terekhov, D. S., Nolan, K.J.M., Mc Arthur, CR ve Leznoff, C.C. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynyl phthalocyanines and the Effects of Concentration and temprature on their <sup>1</sup>H-NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) , 3034-3040
61. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A., J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolekular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molekular Wires and Molekular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.* ,117 (1995) ,9957-9965
62. Vögtle, F., Seiger, H., Muller, W.M. ve Weber, E., Host Guest Complex Chemistry Macrocykles, Springer, Berlin, 1985
63. Landini, D. ve Montanari, F., Phase-Transfer Catalyst:Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Perhydrotibenzoheksaoxa-diaza[8.8.8]eikosane), *Synthesis*, (1978), 223-225
64. Topal, G., Demirel, N., Toğrul, M., Turgut, Y. ve Hoşgören, H., Facile Synthesis of monoand Dibenzo N,N' Disubstituted diaza 18-crown-6 Derivatives, *J. Heterocyclic Chem.*, 38 (2001), 281-284
65. Yıldız, S.Z. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of metal-free and metallo Phthalocyanines Containing four 17-membered dioxo-triaza macrocykles, *New J. Chem.* 22 (1998), 1365-1369
66. Yıldız, S.Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Synthesis and charecterization of novel metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 24-membered tetraoxatetraza macrocykles, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 5 (2001), 367-375
67. Kantekin, H., Değirmencioğlu, I. ve Gök, Y., Synthesis and Charecterization of Novel Diloop Macrocycle Substituted Phthalocyanines, *Acta. Chem. Scand.*, 53 (1999) 247-252
68. Liu, H.-W., Chen, C.-F., Ai, M., Gong, A.-Y., Jang, J., ve Xi, F., Synthesis of optically active 1,1'-binaphthly-phthalocyanines linked via a crown ether unit *Tetrahedron=Asymmetry*, 11 (2000), 4915-4922
69. Reddy, K.R.V. ve Keshavayya, J., Synthesis of Symmetrically Substituted Octabromophthalocyanine Pigments and their Characterization, *Dyes and Pigments* 53 (2002), 187-194
70. Gürek , A. G. ve Bekaroğlu, Ö., Dioxo-dithia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis (alkythio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, *Journal of*

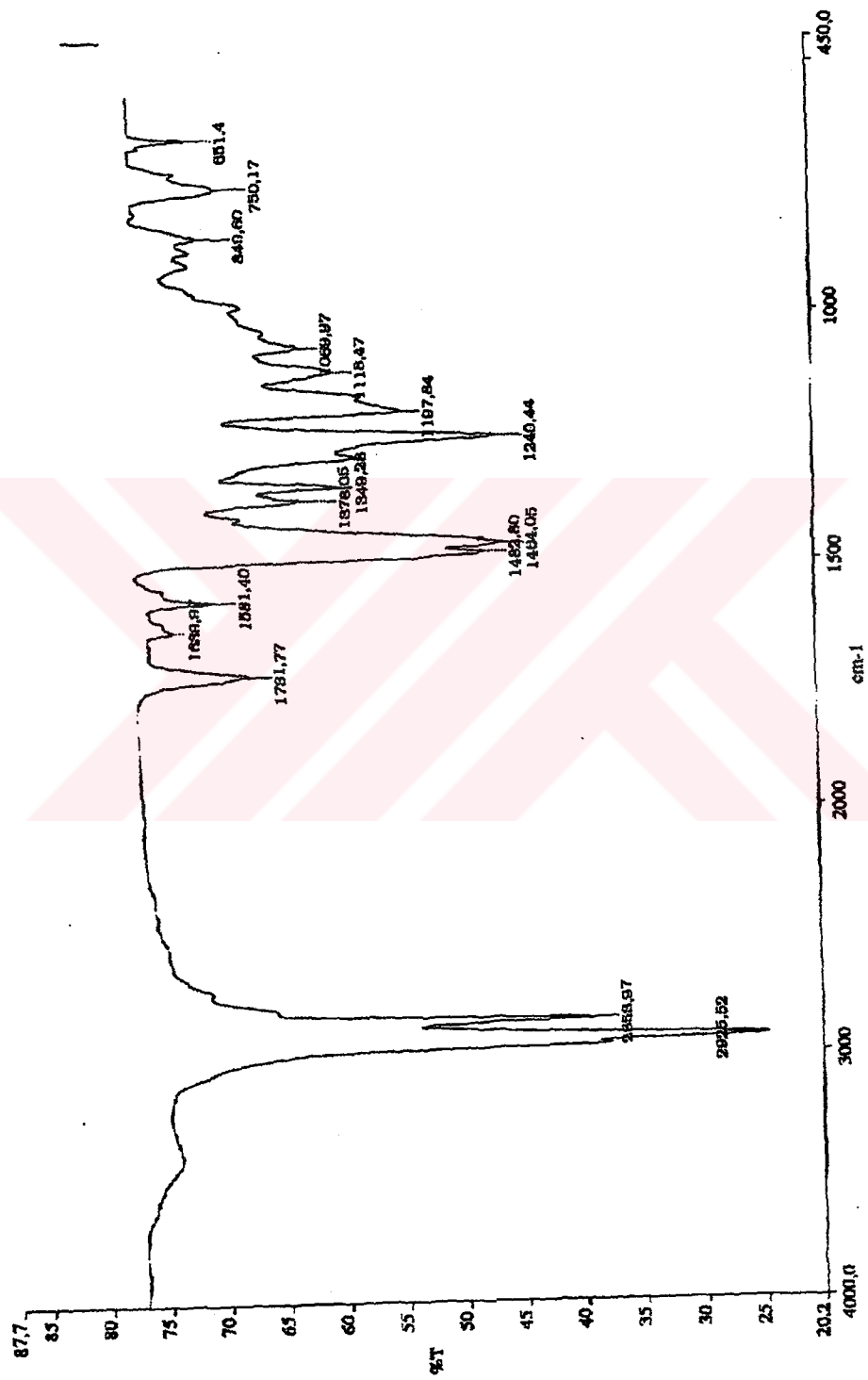
Porphyrins and Phthalocyanines, (1997), 67-76

71. Drechsler, U., Pfaff, M. ve Hanack, M., Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, Eur. J. Org. Chem., (1999) 3441-3453
72. Tian, M., Wada, T. ve Sasabe, H., Synthesis of Novel Unsymmetrically Tetra substituted Phthalocyaninato Vanadly and Zinc Complexes with nitro or Amino Groups, Dyes and Pigments, 52 (2002), 1-8

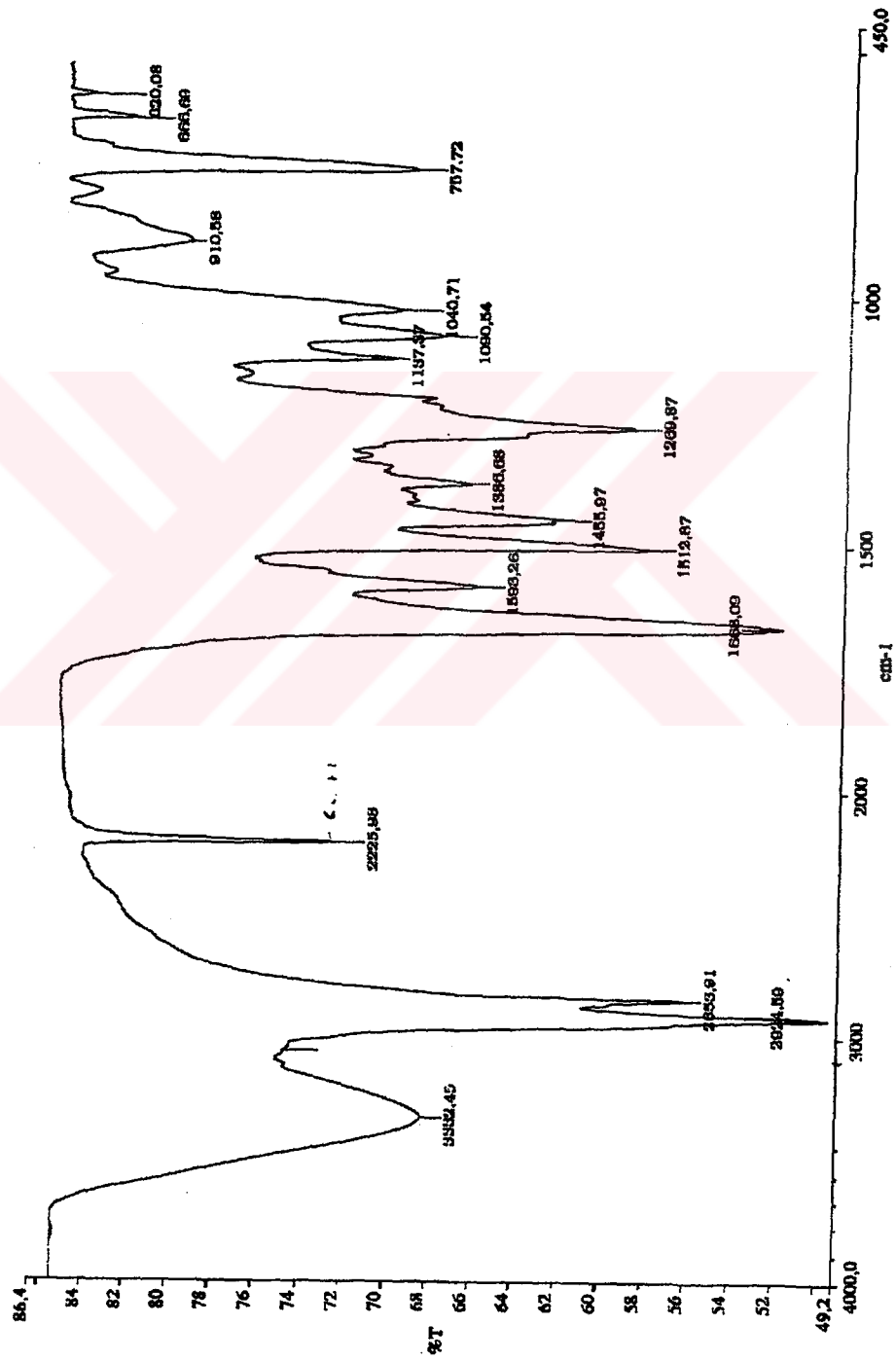


## **7. EKLER**

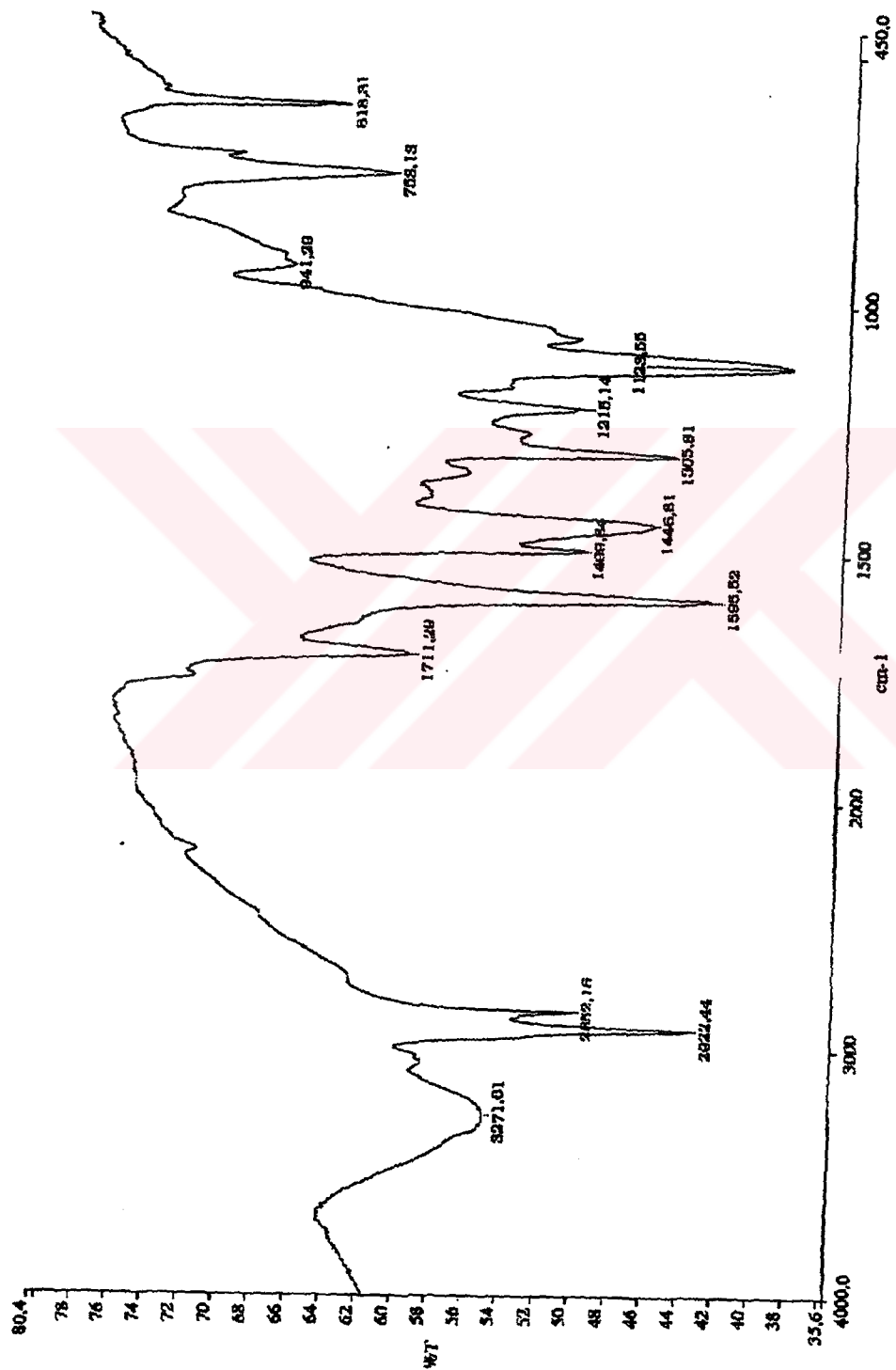




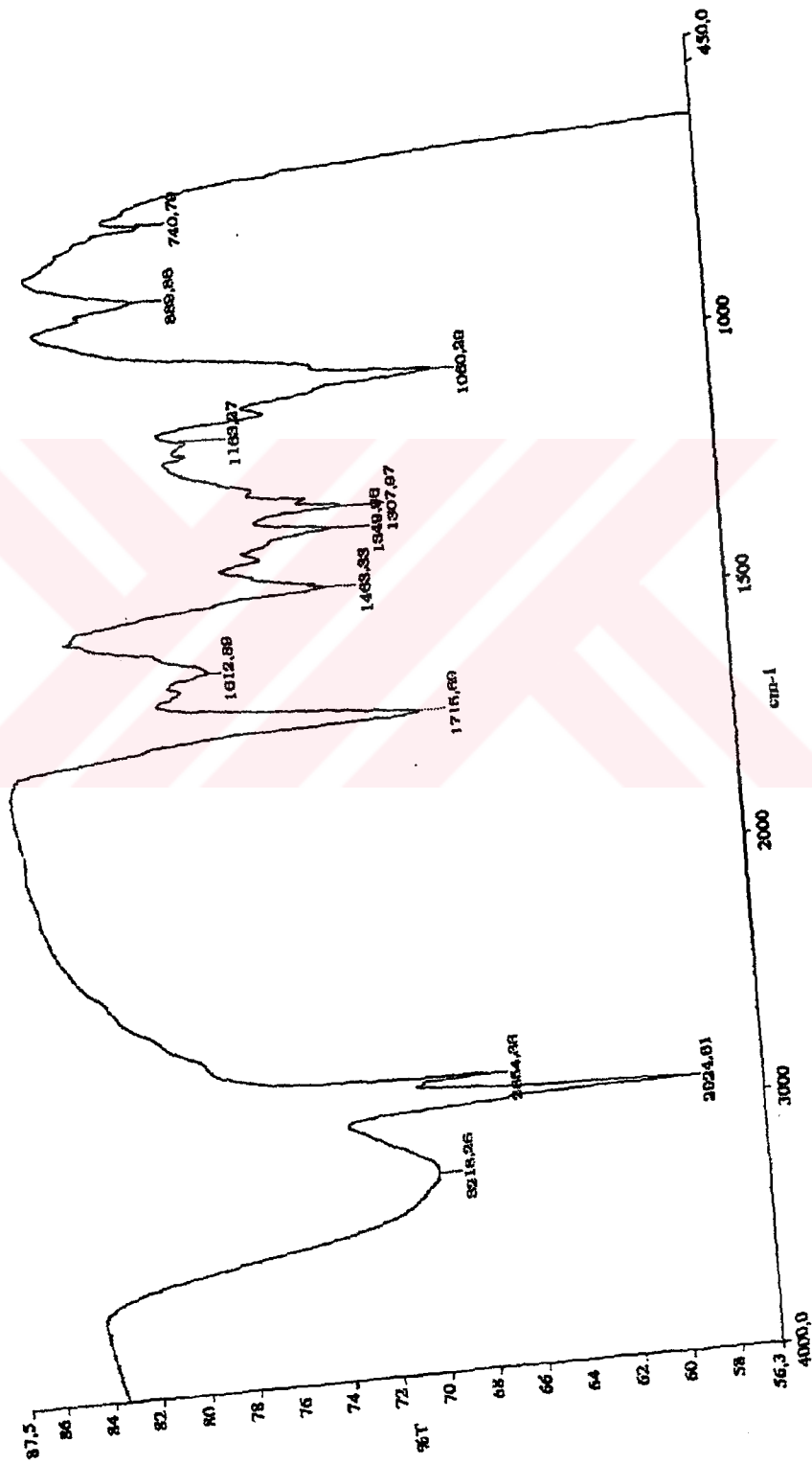
Ek 1. 9,10-(2',3'-dibromobenzo)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatriklo[12,9,2,2<sup>5,18</sup>] heptakosan (1) bileşiginin IR spektrumu



Ek 2. 9,10-(2',3'-disiyano)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatriklo[12,9,2,2<sup>5,18</sup>] heptakosan (2) bileşinin IR spektrumu

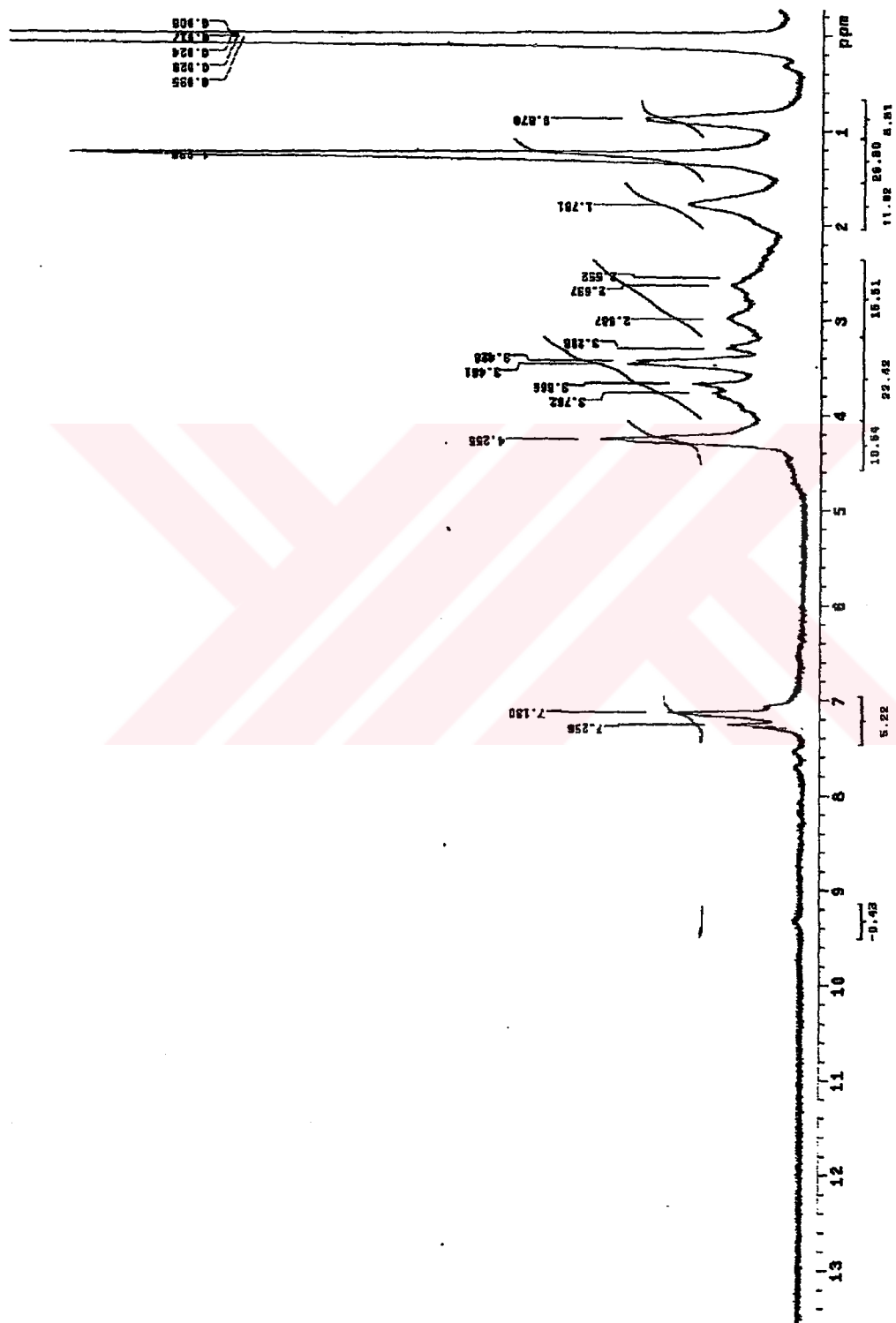


Ek 3. Tetrakis [8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazainisiklo[12,9,2,2<sup>5,18</sup>] heptakosa]-ftalosiyanin (3) bileşiginin IR spektrumu

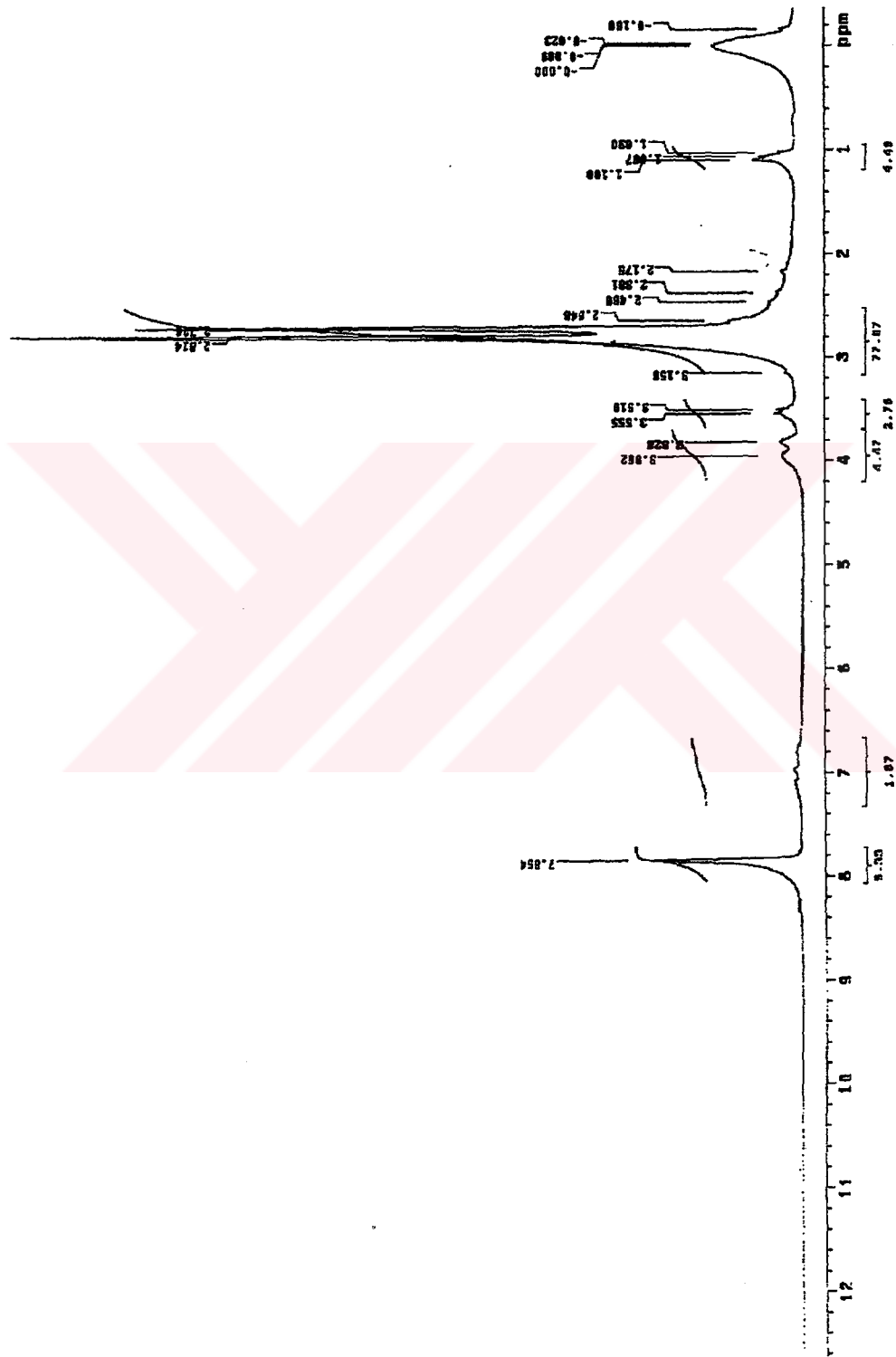


Ek 4. Tetrakis [8,11,21-truksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2,2',5',18] heptakosa]-fthalosiyanimato nikel (II) (4) Bileşğinin IR spektrumu

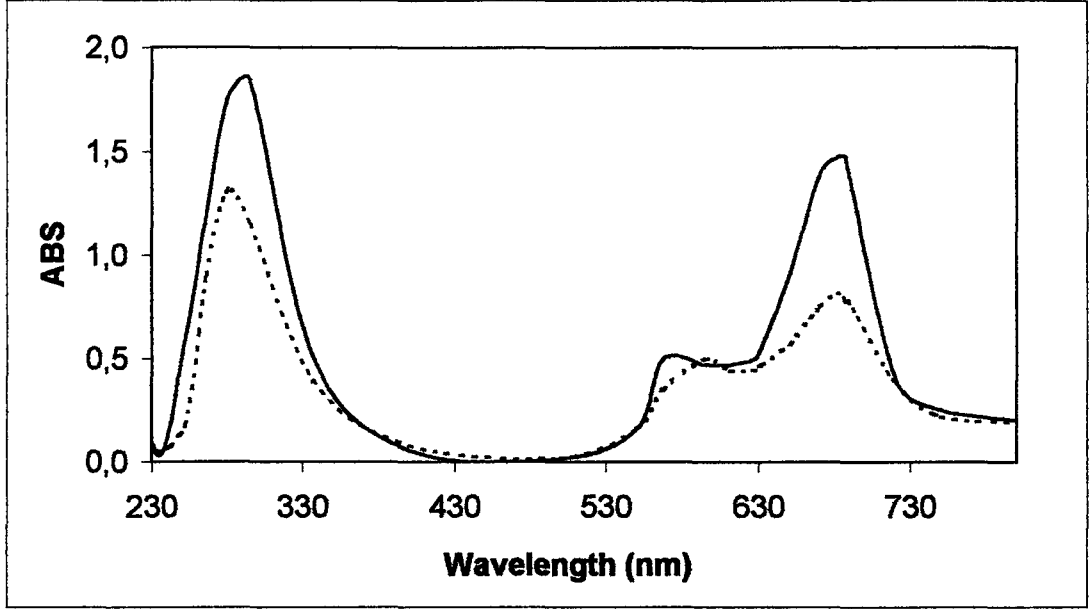




Ek 5. 9,10-(2',3' -dibromobenzo)-8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatriciklo[12,9,2,2<sup>5,18</sup>] heptakosan (1) bilesiginin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek 6. 9,10-(2',3'-disiyano)-8,11,21-trokso-1,5,14,18-tetraazatrisklo [12,9,2,2,<sup>5,18</sup>] heptakosa (2) bileşğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek 7. Tetrakis [8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2.2<sup>5,18</sup>] heptakosa]-ftalosiyanin ve Tetrakis [8,11,21-trioksa-1,5,14,18-tetraazatrisiklo[12,9,2.2<sup>5,18</sup>] heptakosa]-ftalosiyaninato nikel (II) bileşiklerinin UV-Vıs spektrumları

(—) (3) Bileşğinin UV-Vıs spektrumu

(---) (4) Bileşğinin UV-Vıs spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

(1976) da Trabzon da doğdu. İlk öğretimini Trabzon İskenderpaşa İlkokulun'da orta ve lise öğretimini ise Trabzon Kanuni Anadolu Lisesinde tamamladı. 1995-1996 eğitim-öğretim yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı. Temmuz 1999'da bu bölümden ' Kimya Mühendisi ' ünvanı ile mezun oldu. Eylül 2000'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünden Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı.

Yabancı dili İngilizce'dir.

