

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NONPERİFERAL GRUP TAŞIYAN BENZOPİRROLİK BİLEŞİKLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU  
VE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatma AKKUŞ**

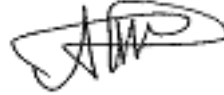
**Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK**

**Ocak 2011**

## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 071429001 nolu öğrencisi Fatma AKKUŞ tarafından Prof. Dr. Yaşar GÖK yönetiminde hazırlanan “**Nonperifal Grup Taşıyan Benzopirrolük Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Yaşar GÖK  
Jüri Başkanı (Danışman)



Prof. Dr. Emin ERDEM  
Jüri Üyesi



Prof. Dr. Hüseyin BAĞ  
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
02/01/2011 tarih ve 02/12 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Halil KARAHAN  
Müdür

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Fatma AKKUŞ

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşvik gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarıma da en içten teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca finansal olarak 2009FBE033 nolu proje çerçevesinde çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2011



Fatma AKKUŞ

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ.....	1
2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER.....	3
2.1. Makrosiklik Bileşikleri Sentezi.....	4
2.2. Taç Eterler.....	6
3. FTALOSİYANİNLER.....	10
3.1. Genel bilgi.....	10
3.2. Ftalosiyanın Tarihi Gelişimi.....	11
3.3. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	13
3.4. Ftalosiyanın Elde Ediliş Yöntemleri.....	13
3.4.1. o-Siyano Benzamitten Ftalosiyanın Sentezi.....	14
3.4.2. o-Dibromo Benzenden Ftalosiyanın Sentezi.....	15
3.4.3. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi.....	15
3.4.4. 1,3-Diiminoisoindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	16
3.4.5. Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten Ftalosiyanın Eldesi.....	17
3.4.6. 1-İmino-3-Metiltiyo-izoindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	17
3.5. Ftalosiyanın Kullanım Alanları.....	18
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	20
4.1. Kullanılan Aletler.....	20
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	20
4.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	22
4.3.1. Tetraetilenglikolditosilat sentezi [2].....	22
4.4. Orijinal maddelerin Sentezi.....	22
4.4.1. 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sülfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen Sentezi [3].....	22
4.4.2. 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]metasiklofan Sentezi [4].....	23
4.5. Ftalosiyanın Sentezi.....	24
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	25
KAYNAKLAR.....	28
EKLER.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	43

## KISALTMALAR

<b>Pc</b>	:Ftalosiyenin
<b>PcH<sub>2</sub></b>	:Metalsiz Ftalosiyenin
<b>MPc</b>	:Metalli Ftalosiyenin
<b>DMF</b>	:Dimetilformamid
<b>MeOH</b>	:Metanol
<b>THF</b>	:Tetrahidrofuran
<b>DBU</b>	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-en(oktahidroprimido(1,2a)azepin)
<b>FT-IR</b>	:Fourier Transform Infrared
<b>NMR</b>	:Nükleer Manyetik Rezonans
<b>TLC</b>	:İnce Tabaka Kromatografisi
<b>UV/VIS</b>	:Ultraviyole/Visible
<b>e.n</b>	:Erime Noktası
<b>mL</b>	:Mili Litre
<b>mmol</b>	:Milimol
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	:Maksimum Dalga Boyu
<b>ppm</b>	:Kimyasal Kayma Değeri
<b>Ts</b>	:Tosil

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

2.1 : Bazı makrosiklik bileşikler.....	3
2.2 : İlk sentezlenen taç eter bileşiği (Dibenzo-18-crown-6).....	4
2.3 : Kriptandlar .....	4
2.4 : Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları .....	5
2.5 : Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.....	6
2.6 : Bazı taç eter örnekleri.....	7
2.7 : Pedersen' in ilk taç eter sentezi.....	8
2.8 : Luttringhaus ve Ziegler'in buldukları taç eterler.....	9
3.1 : Metal-free ftalosiyanın (PcH <sub>2</sub> ) ve metal ftalosiyanın (PcM).....	10
3.2 : İlk ftalosiyanın sentezi.....	11
3.3 : Bakır ftalosiyanın sentezi.....	12
3.4 : Ftalosiyanın serilerinin adlandırılması [2] .....	13
3.5 : Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	14
3.6 : o-Siyanobenzamit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	14
3.7 : o-Dibromo benzenden ftalosiyanın sentezi.....	15
3.8 : Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	16
3.9 : 1,3-diiminoisindolinden ftalosiyanın sentez .....	16
3.10 : 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi .....	17
3.11 : Ftalicanhidritten ftalosiyanın sentezi .....	17
3.12 : İmino-3-metiltiyo-izoindolinden ftalosiyanın sentezi.....	18
4.1: [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	22
4.2: [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	23
4.3: [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	24
4.4: [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	25

## SEMBOL LİSTESİ

$\delta$	Kimyasal kayma
$\lambda$	Dalga Boyu



## ÖZET

### NONPERİFAL GRUP TAŞIYAN BENZOPİRROLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ İNCELENMESİ

Akkuş, Fatma  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD  
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Yaşar GÖK  
Ocak 2011, 43 Sayfa

Bu çalışmada ilk olarak tetraetilenglikol bileşiğine tosilleme işlemi yapılmıştır. Tetraetilen glikolditosilat, 2,3-disiyanohidrokinon ile reaksiyona sokularak 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sülfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen bileşiği elde edilmiştir. Bu elde edilen yeni ürün 1,3-dihidroksibenzen ile makrosiklizasyona uğratılmıştır. Son olarak 33 üyeli olan 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]disiyanometasiklofan bileşiğinin kobalt ftalosiyanini sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin yapıları, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV-vis. ve kütle spektroskopik verileri ile elemental analiz değerleri kullanarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin; Nonperiferal; Makrosiklik bileşikler; Makrosiklizasyon; Taç eterler.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND COMPLEX FORMATION OF BENZOPIRROLIC COMPOUNDS CONTAINING NONPERIPHERAL MOIETY

Akkuş, Fatma  
M.Sc.Thesis Chemistry  
Supervisor : Prof. Dr. Yaşar GÖK  
January 2011, 43 Page

In this study, firstly it was tosylationed tetraethylenglycol. 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluene-p-sulphonyl)etoxy)ethoxy)ethoxy]}-2,3-dicyanobenzene compound was synthesized reaction of between tetraethylenglycol and 2,3-dicyanohydroquinone. This new compound was macrocyclizationed with 1,3-dihydroxybenzene. Finally, cobalt phthalocyanine was synthesized 4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoxa[13]para[13]dicyanometacyclophane which it consist of 33 member.

Elemental analysis results, spectral data and elemental analysis ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, UV-VIS. MASS SPECTROSCOPY) for all the new products were consistent with the assigned formulations

Keywords: Phthalocyanine; Nonperipheral; Macrocylic Compounds;  
Macrocyclization; Crown Ether

## GENEL BİLGİLER

### GİRİŞ

#### 1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Tek bir merkezi metal atom veya iyonun başka atomlar ve iyonlarla çevrelendiği metal kompleksleri, özellikle d-bloku elementleri için anorganik kimyada önemli bir rol oynarlar. d-bloku metalleri kimyası kapsamında *kompleks* terimi, bir ligand grubu tarafından sarılmış bir merkezi metal atomu ve iyonu demektir. *Ligant*, bağımsız olarak kendi başına bulunabilecek bir iyon veya moleküldür. Örneğin  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$  kompleksinde  $\text{Co}^{3+}$  iyonu altı  $\text{NH}_3$  ligandı tarafından sarılmıştır. *Koordinasyon bileşiği* terimini, nötral bir kompleksi veya en azından iyonlarından biri kompleks yapısında olan iyonik bir bileşiği tanımlamak için kullanacağız. Dolayısıyla,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 'ün her ikisinde koordinasyon bileşiğidir. Bir kompleks, bir Lewis asidi (merkez metal atomu) ile değişik sayıda Lewis bazlarının (ligantlar) bileşiminde oluşur. Lewis bazı olan ligand üzerinde merkezi metal atomu ile bağ oluşturan atom, *verici atom* olarak adlandırılır, zira bağ oluşumunda kullanılan elektronları sağlamaktadır. Kompleksteki Lewis asidi olan metal atomu veya alıcı iyonu *alıcı atom* dur [1]. Bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [2].

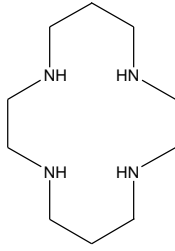
Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır [2]. Alfred Werner(1866-1919), komplekslerin geometrik yapılarının temel özelliklerini inceleyen, organik stereokimya konusunda eğitim almış İsviçre’li bir kimyacıdır [1]. Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir [2].

Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve anorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [3].

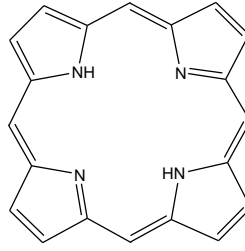
Koordinasyon bileşikleri, teknik de birçok yerde kullanılmakta ve büyük ölçüde üretilmektedir. Koordinasyon bileşikleri tekstil sanayisinde “ boyar madde “ olarak, ilaç sanayinde flotasyon aracı olarak, cevher zenginleştirme, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayide ve suların sertliğinin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

## 2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER

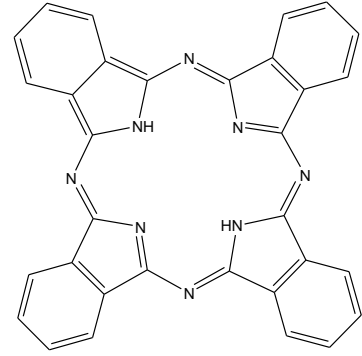
En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu (O, N, S, v.b.) halkalı bileşikler, makrosiklik bileşik olarak kabul edilmektedir. Etilen oksit, 1,4-ditiyan ve siklotetradekan halkalı yapılar olmalarına rağmen makrosiklik bileşikler değildir. Koordinasyon kimyasında makrosiklik yapıları bileşikler 20. yüzyılın başlarından beri üzerinde çalışılmaktadır. Bunlara örnek olarak porfirinler, benzer yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ve azot ihtiva eden siklam türü bileşikler gösterilebilir [6] (Şekil 2.1).



Siklam



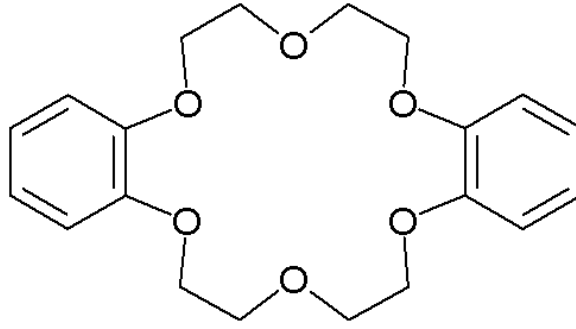
Porfirin



Ftalosiyanın

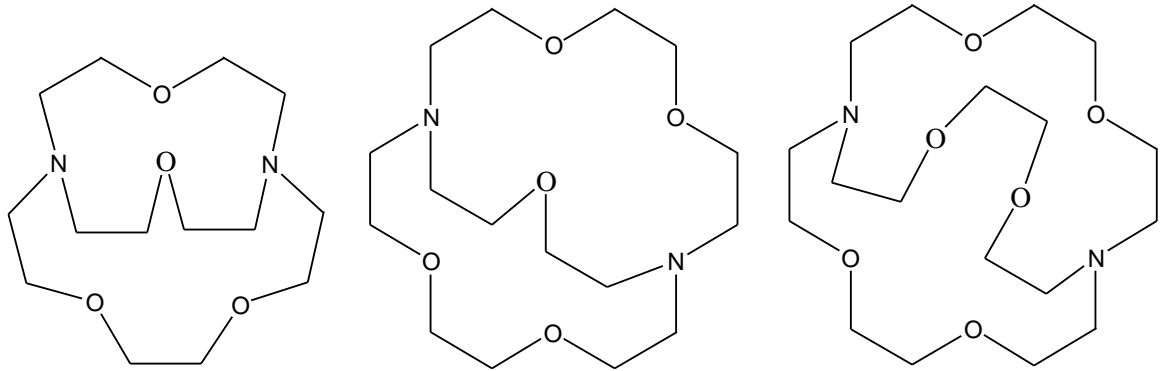
Şekil 2.1 : Bazı makrosiklik bileşikler.

1910-1940 yılları arasında Rugli, Ruzicki, Ziegler, Lüttringhaus tarafından makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleriyle ilgili çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır. Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri yaklaşık 100 yıldır üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık alkali metalleri ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur [7]. Sentetik makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük atılım, 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili yaptığı bir çalışmadır. İlk defa Pedersen tarafından heteroatom olarak yalnızca oksijen içeren, bir çok alkali ve toprak alkali iyonları ile kompleks veren taç (crown) eterler sentezlenmiş (şekil 2.2) ve 33 tane çeşitli büyüklükte makrosiklik polieter bileşiği ile bunları alkali metal kompleksleri yayınlanmıştır. Pedersen, bu çalışmasıyla 1987'de Nobel Kimya ödülünü almıştır [7].



Şekil 2.2 : İlk sentezlenen taç eter bileşiği (Dibenzo-18-crown-6).

Daha sonra J. M. Lehn tarafından farklı heteroatomlar taşıyan makro halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Değişik heteroatomlar ihtiva eden tek makrohalkalı bileşiklere; koronandlar (coronand), yine değişik hereoatomlar içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere; kriptandlar (cryptand), zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına podantlar adı verilmektedir. Kriptantlar, iki noktanın en az üç köprü ile birleşmesinden oluşmaktadır [8]. Taç eterler ise, heterotom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır [9] (Şekil 2.3).



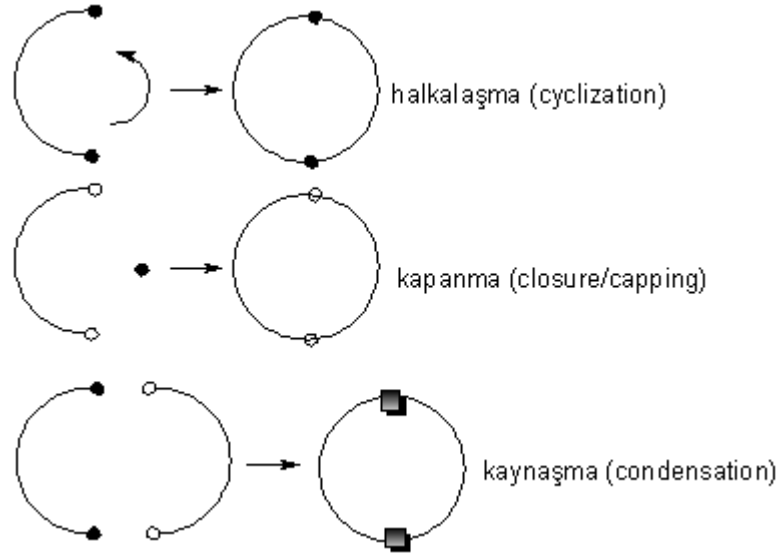
Şekil 2.3 : Kriptandlar.

## 2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin günümüzde giderek artan önemi ve geniş bir uygulama alanının olması bu bileşiklerin sentezleri üzerine değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en verimli metodların araştırılmasına yol açmıştır. Bu nedenle son yıllarda değişik donör atomlar ve gruplar taşıyan, farklı üyeli çok sayıda makrosiklik halkalar sentezlenmiştir.

Makrosiklik bileşiklerin eldesinde birkaç yol göze çarpmaktadır.

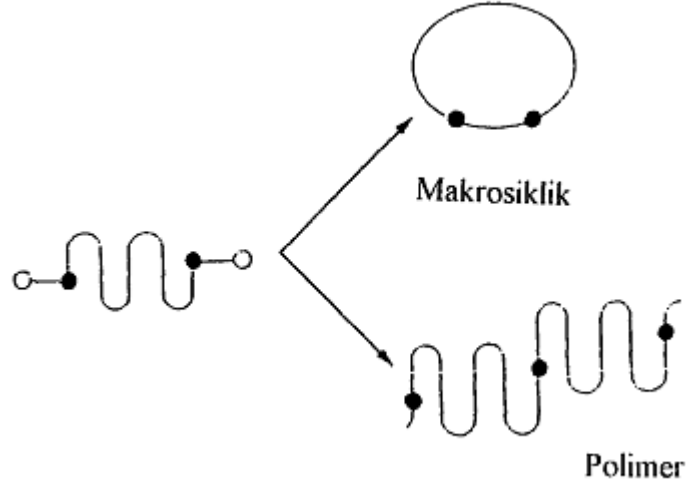
- Basit halka oluşumu,
- Bir diğer molekülle birleşerek halka kapanması,
- İki veya dört, aynı anda farklı grupların kondenzasyonu [9],



Şekil 2.4 : Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları.

Makrosiklik bir bileşik, iki ucu x gibi aynı fonksiyonel grubu olan bir bileşik ile aynı şekilde y gibi bir difonksiyonel grubu taşıyan bir bileşiğin çok özel şartların sağlanmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilirler. Makrosiklik halka oluşumu reaksiyonlarında verim genellikle düşük olur. Çünkü halka kapama reaksiyonlarında oligomer veya polimer karışımları da yan ürün olarak oluşabilmektedir. Halka reaksiyonlarında uygulanması gereken şartlar seyreltik çalışma veya template etkidir [6]. Halka oluşumu reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır.

- Zincir uzunluğu
- Zincir üyelerinin yapıları
- Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- Uç grupların tabiatları
- Reaksiyon tekniği



Şekil 2.5 : Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.

## 2.2 Taç Eterler

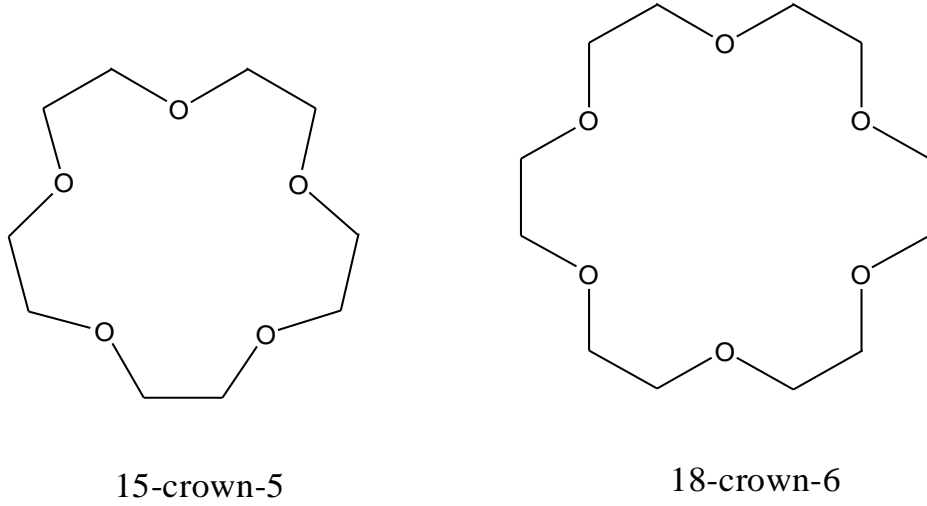
Taç eterler, makrosiklik ligandlar arasındaki basit ve en gözde bileşiklerdir. Taç eterler genel olarak  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  gruplarıyla bağlanan O atomun halkada düzenlenmesiyle oluşur. Dietil eter gibi tek dişli eterlerin metale bağlanmaları zayıf iken taç eterler makrosiklik etkileri ve şelat oluşumu daha etkindir.

Taç eterler olarak bilinen makrosiklik polieteterlerin isim babası ve bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile oldukça kararlı kompleksler oluşturduklarını ilk fark eden bilim adamı C. J. Pedersen' dir. Pedersen' in bu araştırması, tesadüfen elde edilen bir yan ürünün yapı analizinin ve özelliklerinin titizlikle saptanması sonucu ortaya çıkmıştır. Pedersen, titiz ve bilinmeyenleri aydınlatmaya koşullandırılmış araştırmacı kişiliğiyle küçük bir ayrıntıyı değerlendirerek koordinasyon kimyasında yeni bir çığır açılmasına ışık tutmuştu.

Taç eterler, kimya teknolojisinde ve analitik kimyada iyon çifti ekstraktantı, iyon taşıyıcı, maskeleyici ajan ve sensor olarak kullanılmaktadır [10]. Taç eterler endüstri ve farmakolojik araştırmalar da çok geniş bir uygulama alanına sahip yapay makrosiklik polieteterlerdir. Bu bileşiklerin yapıları farklı sayıda etilen oksit birimlerine sahip hidrofobik halka tarafından sarılan hidrofilik bir kaviteye sahiptir [11]. Taç eterler kavitesine, en büyük afiniteyi alkali ve toprak alkali katyonlarına gösterir. Taç eterlerin bu iyonoforik özellikleri canlı sistemlerin membranlardan iyon geçişini, çözünen ayrımı ve anyon aktif katalizini sağlar. Faz sınırı boyunca



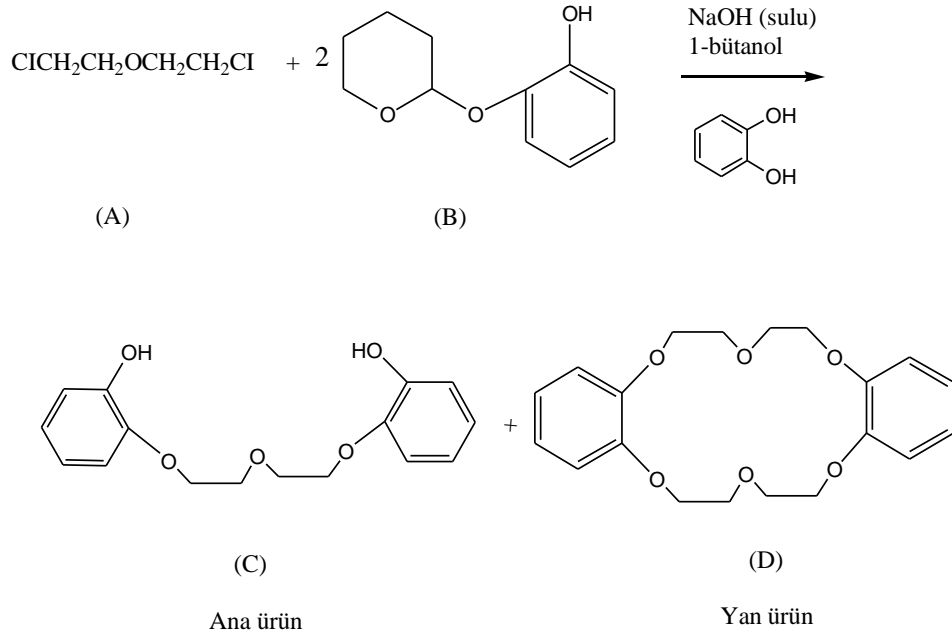
kasyon transferi ta eterlerinin en çok uygulama alanıdır [12]. Ta eterler DNA hücre bölünmesine ve DNA hasarlı bölgesini spesifik metal iyonları ile tanınmasına neden olur [13]. Bununla birlikte pek çok çalışma ta eterlerin memeli hücrelerinde DNA' ya hasar vermediğini (genotoksik) göstermiştir [14]. Sübstitüe ve sübstitüe olmayan ta eterler, prokaryotik ve karyatik hücrelerde sitotoksik olduğu belirlenmiştir [15] (şekil 2.6).



şekil 2.6: Bazı taç eter rnekleri.

Son yayımlanan çalışmalarda, taç eter varlığında susuz çözücüler (tetrahidrofuran, tetrahidropiran, asetonitril ve metanol) içinde bazı elektrolitlerin iletkenlik ölçümleri görülmektedir. alışmalar, asetonitril ve metanol çözücülerindeki ta eterler ve onların alkali metal tuz çözeltilerinin iletkenliği düşürdüğü konusu üzerine yoğunlaşmıştır [16].

Pedersen, bis(2-kloroetil)eter (A) ile 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu (B) nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları sonunda, sulu 1-btanoll ortamda bis-2-(o-hidroksifenoksi)etil eter (C) elde etmiştir. Fakat ortamın bir katekol iemesi nedeniyle beklenen ana ürünün (C) yanı sıra, beyaz ve lifli görünümünde bir yan ürün elde edilmiştir (D).

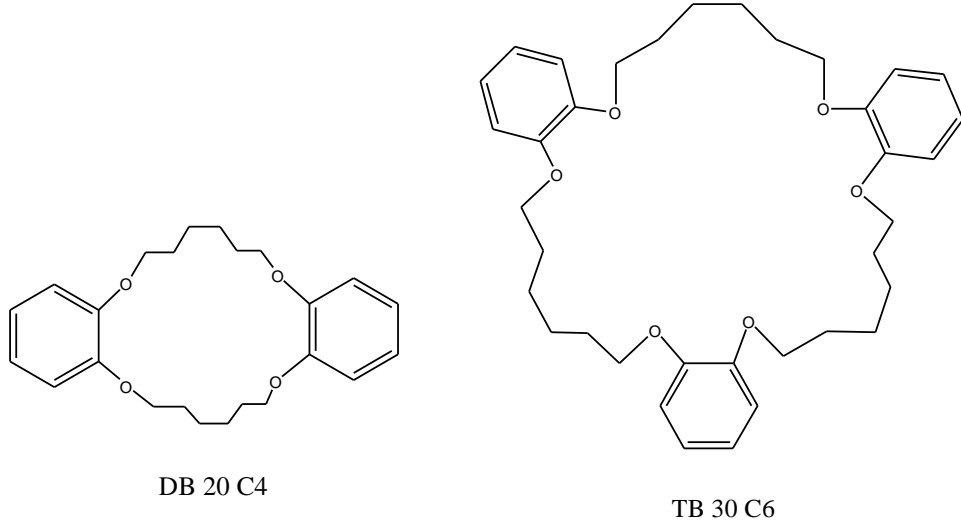


Şekil 2.7 : Pedersen' in ilk taç eter sentezi.

Tahmin edileceği gibi bazik ortamda (A) maddesiyle (B) maddesi arasında Williamson eter sentezi benzeri bir nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleşmesi, ana ürünün (C) oluşmasına neden olmuştur. Diğer taraftan (A) ile ortamda safsızlık olarak bulunan katekol arasında ve yan ürün olan (C) ile (A) arasında gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonları sonunda ise beklenmeyen yan ürün (D) oluşmuştur. Pedersen bu ilginç yan ürünün yapı analizlerine ilişkin verileri yorumlayarak, bu bileşiğin (D) halkalı bir polieter olduğunu saptamıştır. Elde edilen yan ürünün IUPAC sistematik ismi 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksosiklooktadeka-1,11-dien olmalıdır. Makrosiklik halkaların sistematik isimlendirilmeleri hem çok uzun hem de oldukça zordur. Bu durumu göz önüne alan Pedersen, elde ettiği makrosiklik halkanın adeta bir taça benzemesinden esinlenmiş, halkalı polieterlerin “taç eterler” olarak isimlendirmelerini önermiştir. Ayrıca Pedersen' in önerisiyle taç eterlerin kaç üyeli bir halka oluşturduklarını, halkada yer alan substitüentlerin ve oksijen atomlarının sayısını belirten özel bir isimlendirme ve kodlama kullanmaya başlanmıştır. Buna göre yan ürün (D), dibenzo-18-crown-6 olarak kısaca DB 18 C6 koduyla bilinmektedir.

Pedersen, DB 18 C6 taç eterinin yapısını aydınlattıktan sonra, büyük bir hayretle bu bileşiğin olağan üstü özelliklerinin farkına varmıştır. Pedersen literatür taraması sonunda, 1937 yılında Luttringhaus ve Ziegler'in resorsinolden çıkarak bazı polieterleri hazırladıkları ve ayrıca yine aynı yıllarda Luttringhaus'un hidrokinon,

1,5-dihidroksinaftalin, 2,6-dihidroksi naftalin, 4,4'-dihidroksidifenil (p,p'-bifenol), 4,4'-dihidroksidifenilmetan ve 4,4'-dihidroksidifenileter bileşiklerinden çıkarak bazı taç eterlerin sentezlerini gerçekleştirdiği anlaşılmıştır. Luttringhaus ve grubunun 1956 yılında yayımladığı bir makalesinde ise, 2,3,12,13-dibenzo-1,4,11,14-tetraoksosikloeikosa-2,12-dien (dibenzo-20-crown-4) ve 2,3,12,13,22,23-tribenzo-1,4,11,14,21,24-heksaoksosiklotriakonta-2,12,22-trien (tribenzo-30-crown-6) taç eterlerinin hazırlanışlarını açıklamıştır [9].



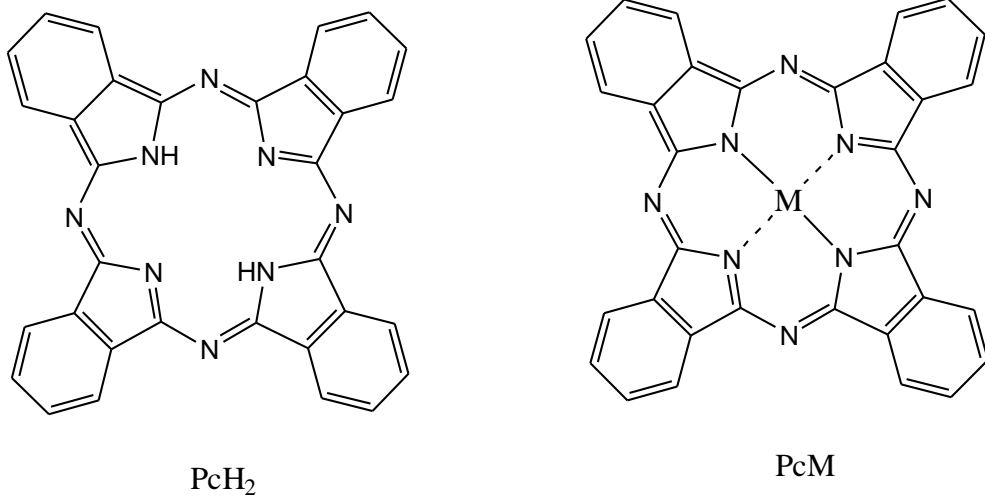
Şekil 2.8 : Luttringhaus ve Ziegler'in buldukları taç eterler.

Pedersen'in crown eterleri keşfettiği yıllarda Fransa'da Jean Marie Lehn, nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme reaktiflerini geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosiklinin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren crown eterleri sentezledi. Bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğunu belirledi [18]. Bu çalışmalarından dolayı Pedersen ve Lehn, Cram ile birlikte 1987 Nobel Kimya ödülüne layık görüldüler. Onların bu keşifleri sınırları hala belirlenememiş geniş bir araştırma alanının doğmasına sebep olmuştur.

### 3. FTALOSİYANİNLER

#### 3.1 Genel Bilgi

Ftalosiyanın kelimesi Yunanca terimler olan nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu 18- $\pi$  elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) çok sağlam yapılı renkli makrosiklik bileşiklere denir. Genel olarak ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört diiminoizindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninler kısaca  $PcH_2$ , metalo-ftalosiyaninler ise  $MPC$  formülleriyle gösterilir.



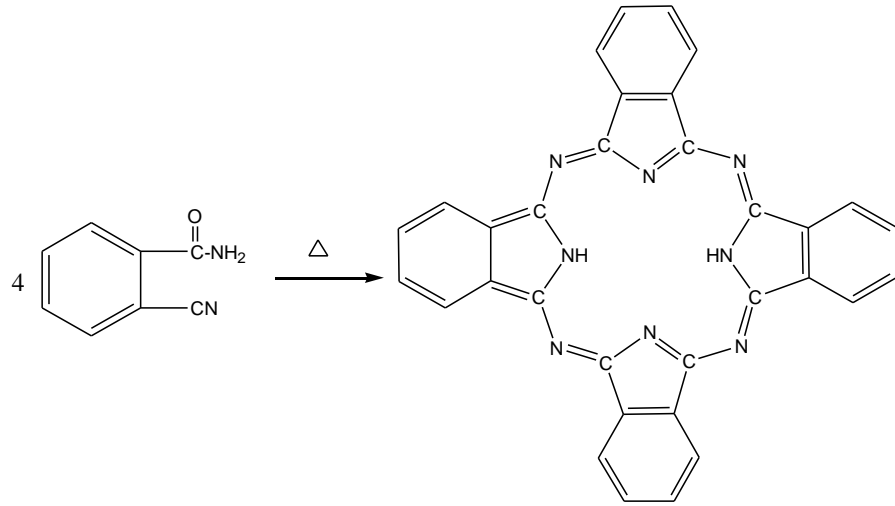
Şekil 3.1: Metal-free ftalosiyanın ( $PcH_2$ ) ve metal ftalosiyanın ( $PcM$ ).

Ftalosiyanın grubu bileşikler, ftalosiyanın metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloitler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirilerek metaloftalosiyaninleri oluştururlar. Bazen metalftalosiyaninlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilmektedir. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferik ve nonperiferik substituent ihtiva eden pek çok ftalosiyanın sentezlenmektedir.

Kare düzlem yapılı ftalosiyanın koordinasyon sayısı dördür. Farklı metaller ftalosiyanın çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih etmektedirler. Bu geometriler (Şekil 3) 'de gösterilmiştir. Böyle durumlarda, merkez iyonu aksiyal konumlarına bir veya iki tane klorür, su ve piridin gibi ligandları bağlayabilmektedir. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanın ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur [19-20].

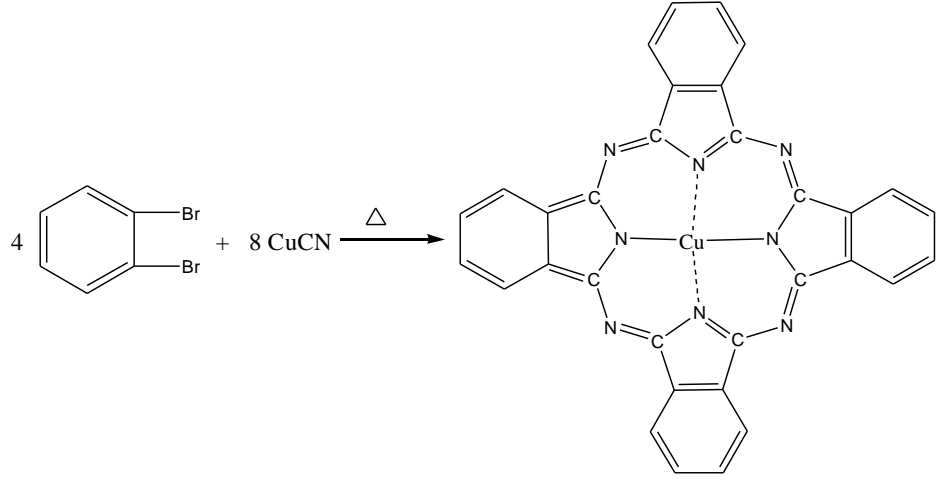
### 3.2 Ftalosiyanın Tarihi Gelişimi

Sentetik olarak elde edilip en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherilac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetilanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir [21].



Şekil 3.2 : İlk ftalosiyanın sentezi.

20 yıl sonra Diesbach ve Vonderweid tarafından bakır (I) siyanür, o-dibromobenzen ve piridin kullanılarak, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında yaklaşık %23 verimle bakır kompleksi olarak elde edilmiştir [22].



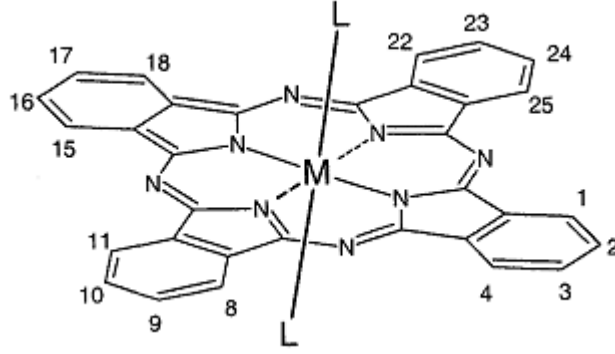
Şekil 3.3 : Bakır ftalosiyanın sentezi.

Ftalosiyanın üçüncü kez 1928’de, ftalimid üretimi esnasında demir bir reaktörde çözülmüş haldeki ftalikanhidrit içerisinde amonyak geçirilirken tesadüfen dikkat çekmiştir. Bu reaksiyonda görülen koyu mavi renkli madde Dunworth ve Drescher tarafından izole edilerek ftalosiyanın olduğu kanıtlanmıştır.

1929 yılında Linstead ve arkadaşları ftalosiyanın yapılarının porfirinlerle olan ilişkilerini ve düzlemsel yapılarını incelemişlerdir [23]. 1930’dan sonraki dönemde ftalosiyanın X-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarıiletkenlik özellikleri araştırılmıştır. 1935 yılında ilk kez üretilip piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisulfonattır [24-25]. Geçmişten günümüze kadar metalli ve metallsiz ftalosiyanın sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda makale yayınlanmıştır. Ftalosiyanın geniş bir uygulama alanının olması, günümüzde araştırmacıların üzerinde yoğun bir şekilde çalışmalarına neden olmaktadır [26].

### 3.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninlerin adlandırılması a- (L) – n&p-S-Pc M formülü ile yapılır.



a-(L)-n :Aksiyel ligandların merkez atoma bağlantısı

n&p :Sübstüentlerin konumu, nonperiferal ve periferal

S :Benzo sübstitüentler

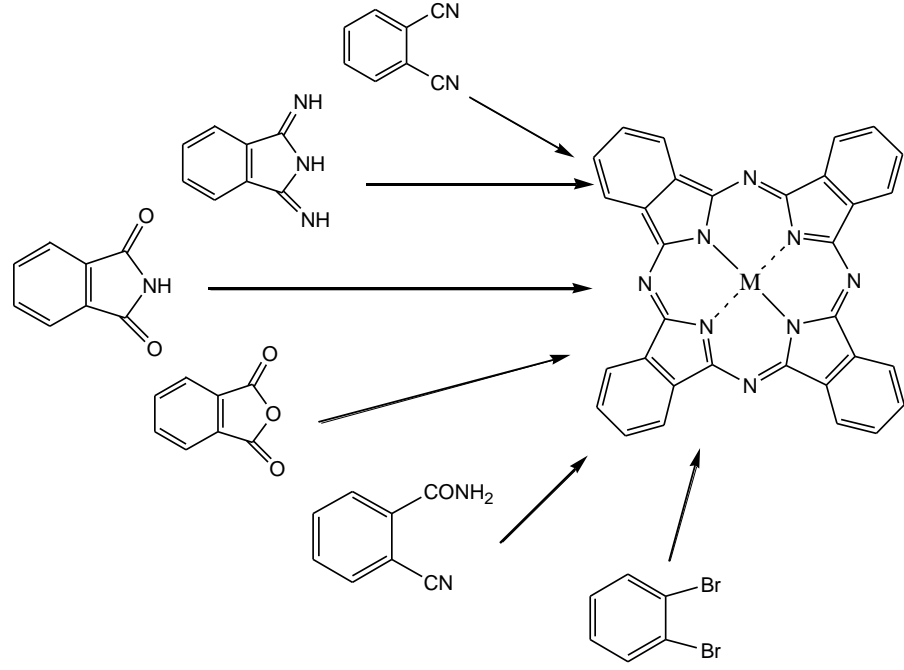
Pc :Ftalosiyenin / naftalosiyenin / antosiyenin

M :Merkez atom

Şekil 3.4 : Ftalosiyenin serilerinin adlandırılması [27].

### 3.4 Ftalosiyeninlerin Elde Ediliş Yöntemleri

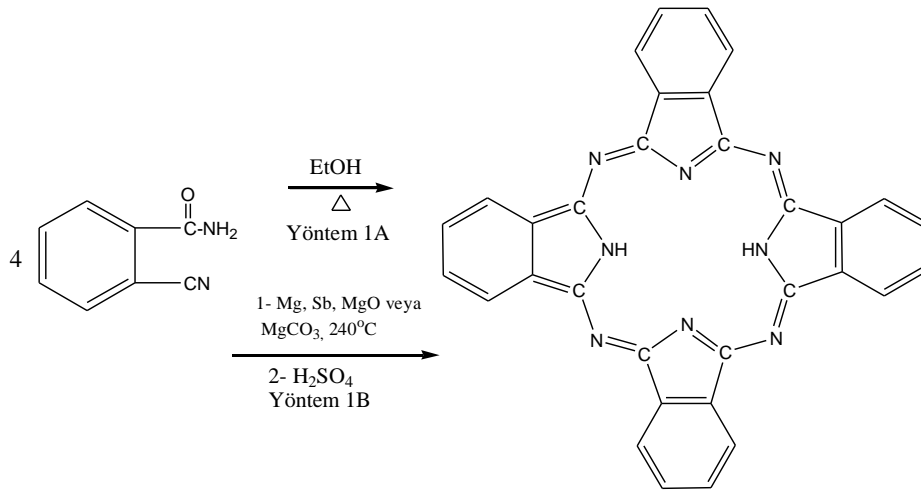
Ftalosiyeninler periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [28]. Ftalosiyeninlerin ve substitue ftalosiyeninlerin hazırlanmasında, günümüzde kullanılmakta olan o-siyano benzamit, o-bromo benzen, ftalonitril, 1,3-diiminoizindolin, ftalimid veya ftalik anhidrit bileşiklerinden sentezlenir. Bu yöntemler, genelde kullanıldıkları başlangıç maddeleri yönünden birbirinden ayrılırlar.



Şekil 3.5 : Ftalosiyenin sentez yöntemleri.

### 3.4.1 o-Siyano benzamitten ftalosiyenin sentezi

Ftalosiyenin ilk eldesi olan bu yöntemde, Tcherniac ve arkadaşları o-siyano benzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmişlerdir. Verimi düşük olan bu yöntem, o-siyano benzamidin alkol içerisinde reflaksından ibarettir (Şekil 3.6 Yöntem 1A). Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu o-siyano benzamidi magnezyum tuzları ile 240°C'de ısıtılarak % 40 gibi bir verimle metalloftalosiyenin elde etmişlerdir. Bu metalli ftalosiyanini derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele ederek metallsiz ftalosiyenin sentezlemişlerdir ( Şekil 3.6 yöntem 1B) [29].

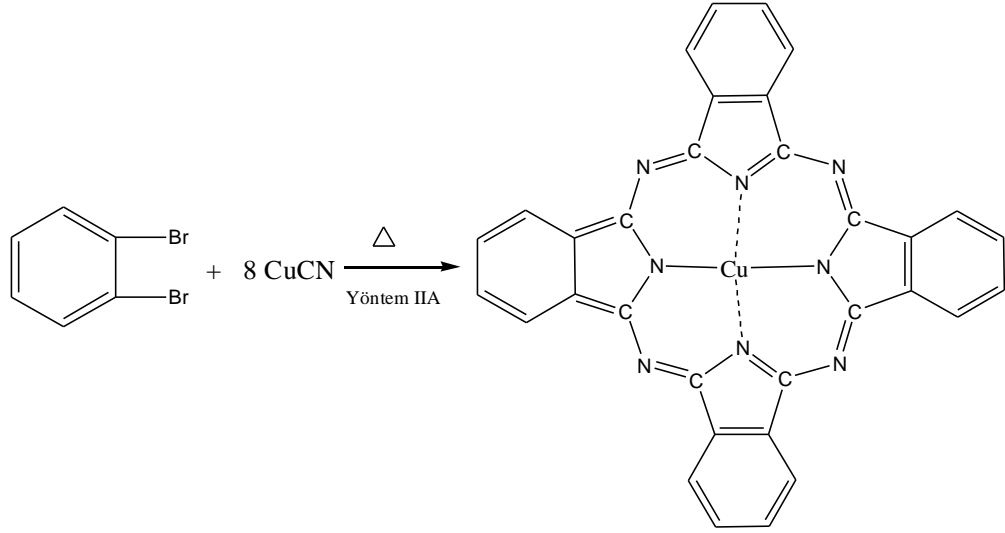


Şekil 3.6 : o-Siyano benzamit üzerinden ftalosiyenin eldesi.



### 3.4.2 o-Dibromo benzenden ftalosiyanin sentezi

Ftalosiyanin İkinci kez sentezi, 1927' de Diesbach ve Vonderweid tarafından bakır (I) siyanür, o-dibromobenzen ve piridin kullanılarak, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında yaklaşık %23 verimle bakır ftalosiyanin eldesi başarılmıştır (Şekil 3.7) [22].



Şekil 3.7 : o-Dibromo benzenden ftalosiyanin sentezi.

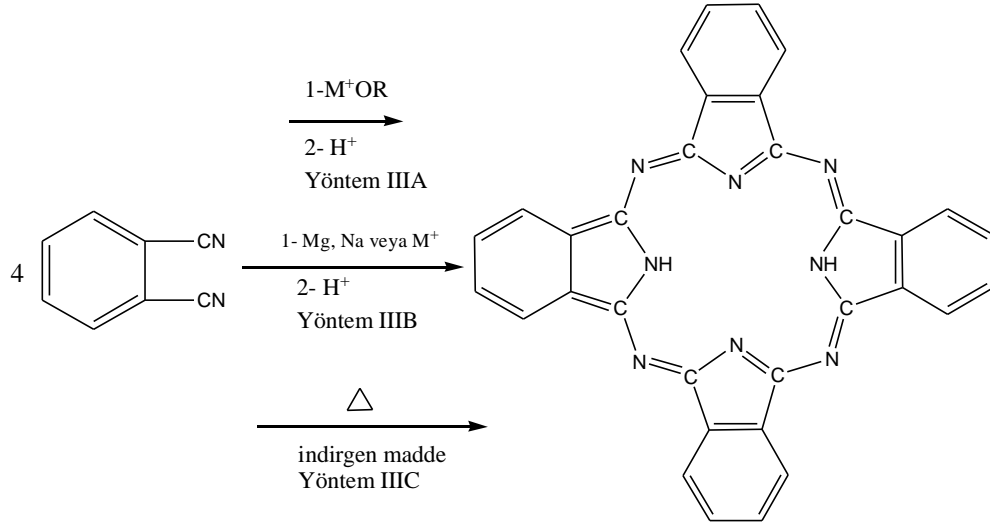
### 3.4.3 Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi

Bu metodda, elementel metal, metal halojenürler ( $MX_2$ ) ve ya metaloksit kullanılır. Reaksiyon kaynama noktası yüksek bir çözücüde (TMU ve kinolin) yapılabildiği gibi, reaktantların karıştırılarak  $300^\circ C$ ' de kızdırılmasıyla da olabilmektedir.

Ftalosiyaninler ekstrem şartlara karşı kararlı olduklarından, bu metodla çok çeşitli substitüe ftalosiyaninleri elde etmek mümkündür. Ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4.3.0]non-5 ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyona sokularak oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 3.8. Yöntem IIIA).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise Mg ve ya Na metali ile  $200^\circ C$ ' de metalloftalosiyanin ve buradanda konsantre  $H_2SO_4$  ile muamelesi ile metalin uzaklaştırılması sonucu metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 3.8. Yöntem IIIB).

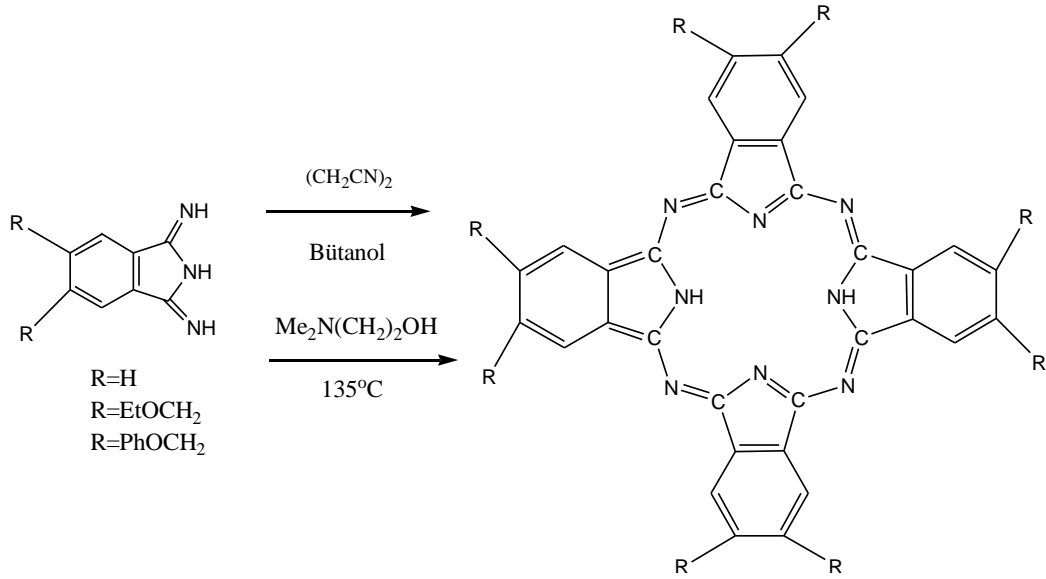
Hidrokinon, tetrahidro piridin ve ya 4,4'- dihidroksi fenil kullanılarak, substitue ftalonitril kapalı bir tüpte 180°C' de reaksiyona sokularak metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 3.8. Yöntem IIIC) [28].



Şekil 3.8 : Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi.

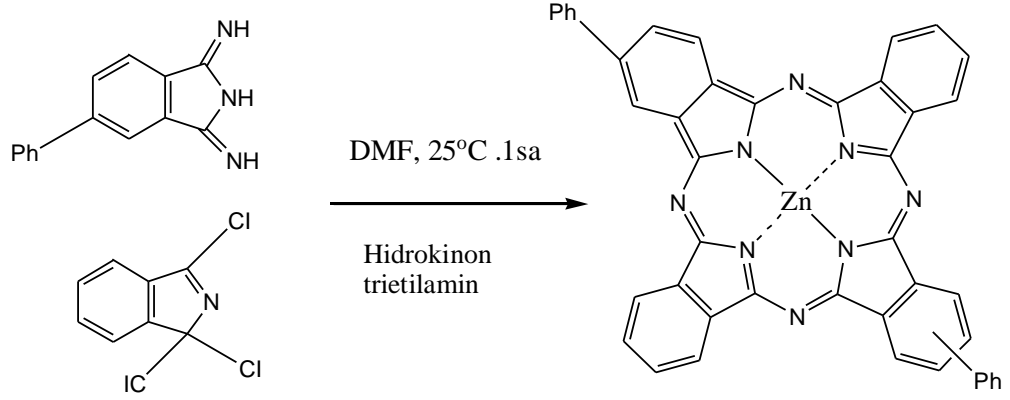
#### 3.4.4 1,3-Diiminoisindolinden ftalosiyanin sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcaklıkta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisindolin elde edilmektedir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : 1,3-diiminoisindolinden ftalosiyanin sentezi.

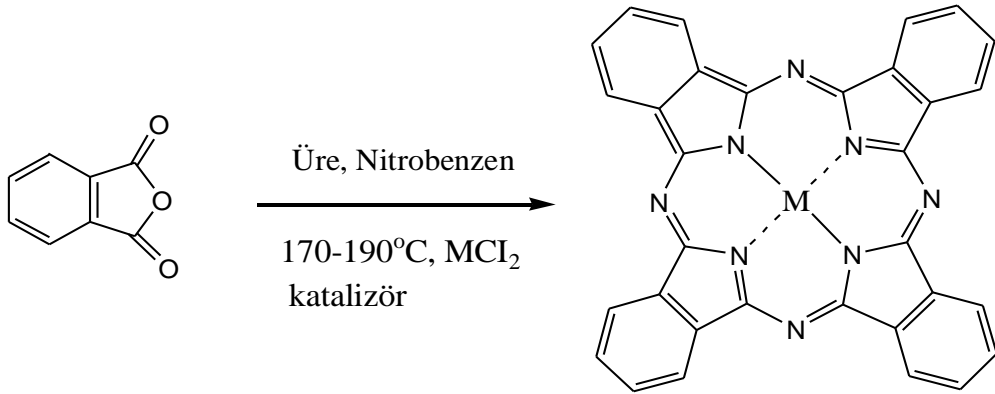
5-Fenil-1,3-diiminoisindolinin oda sıcaklığında asit akseptörü olarak ve hidrokinon gibi bir indirgeyici kullanılarak, 1,2,3-trikloroisindolinle reaksiyonundan 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanın %7 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi.

### 3.4.5 Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten ftalosiyanın eldesi

Nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücü içinde üre kullanılarak çeşitli metal tuzlarıyla metalli ve ya metalsiz substitüe ftalosiyanınlar elde edilebilir. Metalin cinsine bağlı olarak (Mg, Li gibi) derişik  $H_2SO_4$  ile muamele ederek metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 3.11).

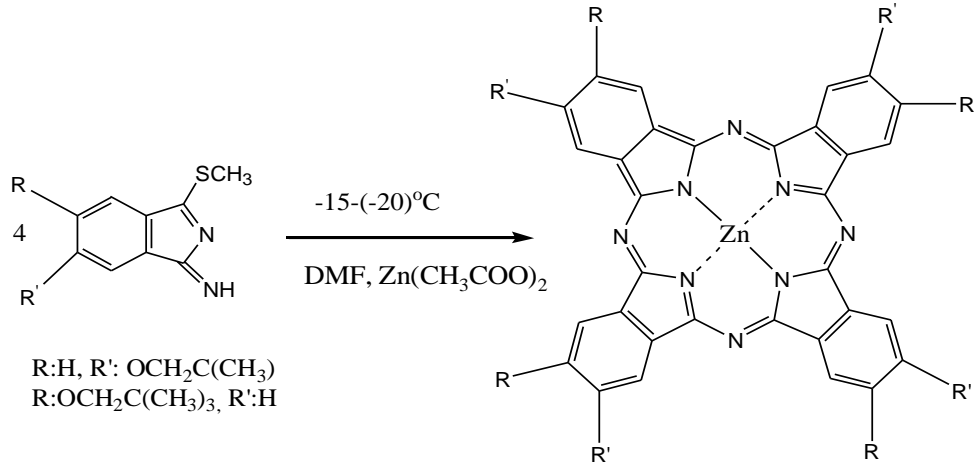


Şekil 3.11 : Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi.

### 3.4.6 1-İmino-3-metiltiy-izoindolinden ftalosiyanın sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların  $-20$  °C'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda elde edilebilecekleri ortaya konulmuştur. 1-İmino-3-Metiltiy-6-neopentoksiizoindolin'in 2-N,N'-dimetilaminoetanol içinde, oda sıcaklığında, kendi kendine kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, % 5-18 arası bir verimle

gerçekleşir. Elde edilen ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde  $-15$  ile  $-20^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleştirilirse % 5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneoptoksiftalosiyanimato Zn (II) elde edilir (Şekil 3.12) [30].



Şekil 3.12 : İmino-3-metiltiyo-izoindolinden ftalosiyanimato Zn (II) sentezi.

### 3.5 Ftalosiyaniminlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyanimin geniş metal-iyon kimyası, hem çok ilginç hem de çok fonksiyonludur. Örneğin, spesifik ftalosiyaniminler yarı iletken özellik gösterebildikleri gibi, kimyasal transformasyonların değişiminde de katalitik etki sergilerler. Bunun yanında biyokimyasal sistemlerin aydınlatılması için yapılan model çalışmalarda da irdelenmektedirler. Ftalosiyaniminlerin temel kullanım alanlarından birisi de endüstriyel renklendiricilerdir. Ftalosiyaniminlerin kullanıldığı diğer alanlar şunlardır:

- Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında lazer boyalarında,
- Enerji üretiminde ve fotovoltajik pil üretiminde,
- Fuel-oil ( $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2$  ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında,
- Elektro katalizör olarak,
- Doğadaki atık kükürdükontrol katalizörlerinde
- Kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak,
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,
- Elektronik görüntüleyici türlerinde,

- Sıvı kristal ekran olarak,
- Kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanılmasında ve
- Moleküler metaller ile iletken polimerlerinde [3- 4].

Ftalosiyanimlerde büyük ve rijid makrosiklik grupların bulunması selüloz (pamuk ve kağıt) gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine imkan sağlamaktadır. Bununla birlikte suda çözündüklerinde yıkamada giysilerin solmasına neden olmaktadır. Zamanla farklı substitue gruplar bağlanarak solmayan boyalar elde edilmiştir.

Ftalosiyanimler mavi ve yeşil renklerle sınırlıdır. Kırmızı renkli bor subftalosiyanimler de mümkün olabilir, fakat bunlar dayanıklı değildir.

Ftalosiyanimlerin tıp alanındaki uygulamaları da oldukça geniştir. Ayrıca bazı kanser türlerinin fotodinamik terapisinde (FDT) kullanılmaktadırlar. Kanserin fotodinamik terapisi, kırmızı ışığa duyarlılık gösteren neoplastik dokuların ışığa duyarlı bileşiklerin (fotosensitizerlerin) sistemli ve günün koşullarına uygun bir biçimde hazırlanması ve uygulanmasını içerir. Hematoporfirin türevlerinin dimer ve oligomerlerince zenginleştirilmiş karışımı birçok ülkede 1993 yılından beri bazı kanser türlerinin fotodinamik terapisinde kullanım için uygun bulunmuştur [5].

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1 Kullanılan Aletler

Infrared Spektrometresi	: Perkin Elmer, Spectrum BX, FT-IR
UV-Vis Spektrofotometresi	: UV-1601, UV-VİSİBLE SPECTROPHOTOMETER, SHIMADZU
NMR Spektrometresi	: VARIAN MERCURY (200 MHz)
Kütle Spektrometresi	: Mikromass Quatro LC/ULTİMA LC-MS/MS
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010

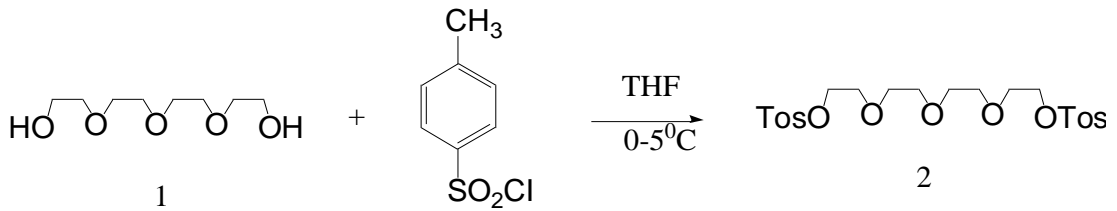
### 4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Tetraetilenglikol, sodyum hidroksit, tetrahidrofuran, p-toluen sülfonil klorür, potasyum karbonat, diklorometan, hidroklorik asit, sodyum bikarbonat, mağnezyum sülfat, sodyum klorür, dimetil formamit, asetonitril, metanol, sodyum iyodür, toluen, sodyum hidroksit, 2,3-disiyanohidrokinon, 1,3-dihidroksibenzen, etilasetat, aseton, kloroform, asetonitril, hekzan, sezyum karbonat, dietileter, tetrabütıl amonyum iyodür, n-pentanol, 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU), anhidro kobalt (II) klorür, silikajel, nötral alümina, mavi bant süzgeç kağıdı Merck, Fluka, Aldrich, Riedel de Haen ve Alfa Aesar firmalarından, kolon kromatoğrafisi için kullanılan teknik çözücüler ise iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [31].

### 4.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 4.3.1 Tetraetilenglikolditosilat sentezi [2]

Çift cidarlı kaba, sodyum hidroksitin (16 g, 0.4 mol) sudaki (80 mL) çözeltisi ve tetraetilenglikolün (26,075 mL) THF’deki (80 mL) çözeltisi konuldu. Kriyostat -5 °C’ye getirildi, p-toluen sülfonil klorürün (48.6 g, 0.26 mol) THF’daki (90 mL) çözeltisi 0 °C altında olacak şekilde damla damla 2 saatin üzerinde reaksiyon ortamına damlatıldı. Karışım, 0-5 °C’de 2 saat karıştıktan sonra, buz (150 g) ve su (50 mL) karışımına döküldü. Bir gece derin dondurucuda bekletildi. Karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldıktan sonra kloroform (4x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz, saf su (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra doygun NaCl (50 mL) ve su ile yıkandı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Evapore edildi. Verim 59.60 g (%84.76) [32].



Şekil 4.1 : [2] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.

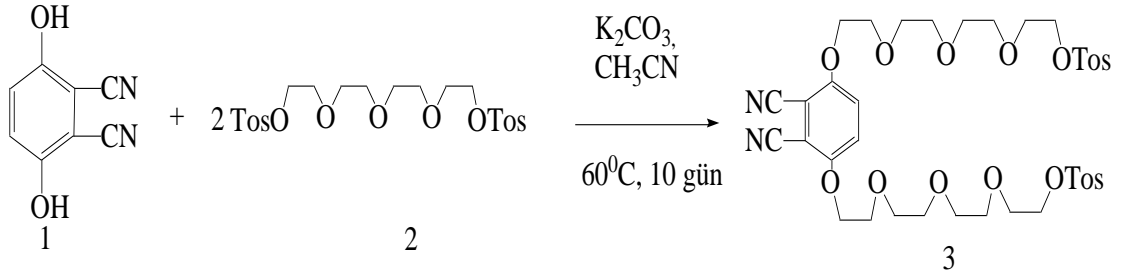
### 4.4 Orijinal Maddelerin Sentezi

#### 4.4.1 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sülfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzensentezi [3]

2,3-Disiyanohidrokinon (1,6g, 10mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’ın (27.79g, 201mmol) asetonitrildeki (200 mL) süspansiyonuna 60 °C’de, argon atmosferinde ilave edildi. İlave işleminden 90 dk sonra, tetraetilenglikolditosilatın (30.50g, 60,75 mmol), asetonitrildeki (70 mL) çözeltisi damla damla 45 dakikada reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı reflaks sıcaklığına getirildi. Reaksiyon 10 gün karıştırılarak sonlandırıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon süzüldü ve katı, etilasetat (100 ml) ile yıkandı. Süzüntü evapore edildikten sonra geriye kalan yağ, toluen (120 mL) ve NaOH (%10, 150 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz su (4x 50 mL) ile yıkandı. Organik fazlar toplanarak CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutuldu ve süzülerek evapore

edildi. Geriye kalan viskoz yağ, kolon kromatografisi [ SiO<sub>2</sub>: CHCl<sub>3</sub>-EtOAc (95:5) ] ile saflaştırıldı. Açık sarı yağimsı katı ürün elde edildi 3.78g, (%46).

Elementel Analiz	: C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Hesaplanan (%)	: C, 55.60; H, 5.85; N, 3.41
Bulunan (%)	: C, 55.77; H, 6.12; N, 3.29
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3040-3025 (Ar C-H), 2901 (CH <sub>2</sub> ), 2232 (C≡N), 1598 (Tos)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.70 (t, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 6H, Ar-H), 4.20-3.40 (m, 32H, -CH <sub>2</sub> -), 2.30 (s, 6H, -CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 155.00, 144.03, 132.48, 129.64, 127.62, 122.13, 119.24, 112.95, 104.46, 70.31, 70.15, 69.70, 69.12, 69.02, 68.70, 68.30, 21.37
MS (m/z)	: 821 [M+1] <sup>+</sup>



Şekil 4.2 : [3] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.

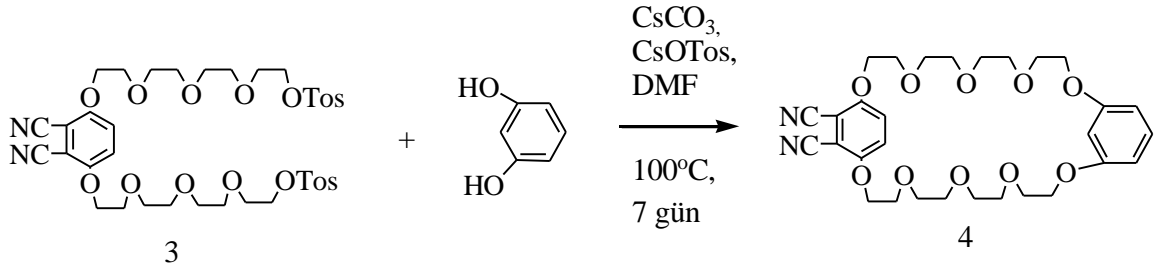
#### 4.4.2 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]metasiklofan sentezi [4]

1,3-Dihidroksibenzen (0.11 g, 1 mmol), 80 °C ve argon atmosferinde, CsCO<sub>3</sub> (6.529g, 20.025 mmol), CsOTos (0.75g, 3.35 mmol) ve TBAI' ın (0.1 g, 0.275 mmol) DMF'deki (65 mL) çözeltisine 80 °C' de ilave edilir. Bu sıcaklıkta 1 saat karıştıktan sonra, **4** no' lu bileşik (0.82 g, 1 mmol) ve CsOTos' ın (0.77 g, 3.475 mmol) kuru DMF'deki (40 mL) çözeltisi 90 dakikada damla damla reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışım sıcaklığı 100 °C' ye getirildi ve böylece 7 gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda, oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı süzüldü ve katı kısım kloroform (75 mL) ile yıkandı. Süzüntü evapore edildi, geriye kalan



katı diklorometan (75 mL) ile çözülerek su (75 mL) ile yıkandı. Sulu faz diklorometan (4x15 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar toplanarak MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve evapore edildi. Geriye kalan yağ kolon kromatografisi [ SiO<sub>2</sub>: Hekzan-aseton (60:40) ] ile saflaştırıldı 0.11, (%22).

Elementel Analiz	:C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Hesaplanan (%)	: C, 61.43; H, 6.48; N, 4.77
Bulunan (%)	: C, 61.25; H, 6.74; N, 4.53
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3080 (Ar C-H), 2970-2873 (CH <sub>2</sub> ), 2230 (C≡N).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.37 (s, 3H, Ar-H), 7.14 (d, 1H, Ar-H), 6.38 (t, 1H, Ar-H), 4.40-3.28 ( m, 32H, -CH <sub>2</sub> -).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 159.11, 154.65, 129.75, 121.87, 116.05, 112.90, 105.85, 103.00, 71.46, 70.10, 69.00, 68.25, 67.13.
MS (m/z)	: 587 [M+1] <sup>+</sup> , 604 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> .

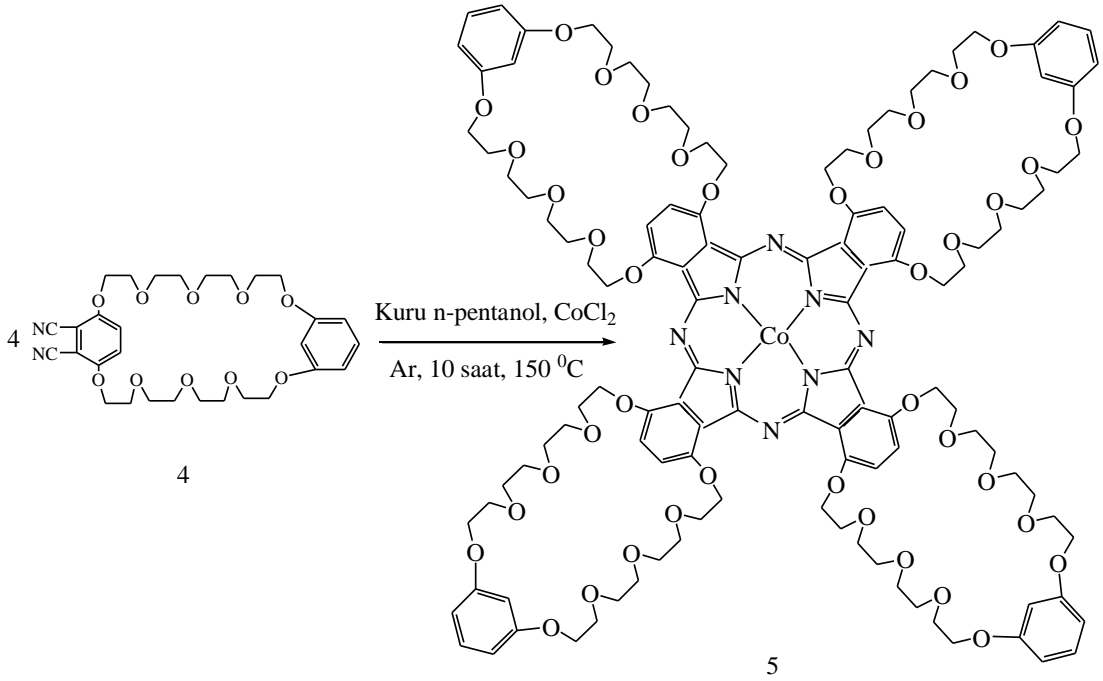


Şekil 4.3 : [4] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.

#### 4.4.3 Ftalosiyanın sentezi [5]

Schlenk tüpüne; **4** no' lu bileşik (0.13g, 0.22 mmol), susuz CoCl<sub>2</sub> (0.01g, 0.081mmol) ve DBU ( 0.02 ml) (1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en) konularak n-pentanol (2 ml) de çözüldü. Sistem argon atmosferinde 150 °C' de 10 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve çözücüsü uçuruldu. Ürün kolon kromatografisi [ SiO<sub>2</sub>: Kloroform - metanol (98:2) ] ile saflaştırıldı 0.05 g; (% 9).

Elementel Analiz	: $C_{120}H_{152}N_8O_{40}Co$
Hesaplanan (%)	: C, 59.95; H, 6.32; N, 4.66
Bulunan (%)	: C, 60.38; H, 5.87; N, 4.18
IR (KBr tablet), ( $cm^{-1}$ )	: 3025 (Ar C-H), 2863 ( $CH_2$ ), 1624 ( $C=N$ ).
UV-vis (kloroform), $\lambda_{max}$ ( $\log \epsilon$ ) nm	: 726 (4.20), 651 (2.60), 322 (4.17), 276 (4.28).
MS (m/z)	: 2386 $[H_2Pc+K+1]^+$ , 2420 $[M+H_2O]^+$ .



Şekil 4.4 : **[5]** Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Hedeflenen non-periferel kobalt ftalosiyani sentezleyebilmek için deneysel bölümde verilen prosedür uygulanmış ve ilk olarak, tetraetilenglikolditosilat ile 2,3-disiyanohidrokinonun reaksiyonundan 1,4-bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sülfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen sentezlenmiştir. İlk defa sentezlenen bileşiğin spektroskopik ve analitik incelemeleri sunulan yapı ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir. Yeni bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 7.70$  ve  $7.32$  ppm' de gözlenen sinyaller tosil gruplarındaki ve hidrokinon yapısındaki aromatik hidrojenlere işaret etmektedir. Başlangıç maddesinde  $\delta = 7.15$  ppm' de gözlenen aromatik protonlara ait rezonansın tosilleme ile aşağı alana kaydığı anlaşılmaktadır ki bu beklenen bir sonuçtur. Aynı spektrumda  $\delta = 4.20-3.40$  ppm aralığındaki kimyasal kayma değerlerinin polieter gruplarına [33],  $\delta = 2.30$  ppm' deki rezonansında metil gruplarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Bu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 155.00, 122.13, 112.95$  ve  $104.45$  ppm' de gözlenen sinyallerin 2,3-disiyanohidrokinona ait olduğu açıktır [34]. Ditosilatlı bileşikle reaksiyon sonucu ortaya çıkan rezonansların ise ( $\delta = 21.36, 127.62, 129.64, 132.48$  ve  $144.03$  ppm) tosil grupları ile ilişkili olduğu söylenebilir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 70.31- 68.30$  ppm arasında gözlenen piklerin polieter yapısındaki alifatik karbonlara ait olduğu şüphesizdir. Bileşiğin IR spektrumunda aromatik C-H ( $3040-3025$ ), alifatik C-H ( $2901$ ) ve  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2232\text{ cm}^{-1}$ ) gerilme frekansları önerilen yapıyı teyid etmektedir. Diğer taraftan elemental analiz değerleri ve kütle spektrumuna ait  $m/z = 821$   $[\text{M}+1]^+$  değeri yapının formüle edilene uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

33 üyeli nitril grubu taşıyan makrosiklik polieter bileşiğine ait (4)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 3 no' lu bileşiğe ait tosil gruplarının varlığını işaret eden  $\delta = 7.70$  ve  $7.32$  ppm' deki sinyallerinin kaybolması, rezorsin grubuna ait  $\delta = 6.95$  ve  $6.38$  ppm' de yeni kimyasal kayma değerlerinin ortaya çıkması sunulan yapı ile uyum göstermektedir. Öte yandan rezorsin yapısındaki fenolik protonların ( $\delta = 7.90$  ppm)

[35] deformasyonu da aynı sonucu işaret etmektedir. Spektrumdaki diğer değerler **3** no' lu madde ile uyumaktadır. Bu bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda tosil gruplarına ait kimyasal kayma değerlerinin kaybolmasına karşılık rezorsin yapısına işaret eden rezonansların  $\delta = 159.11, 129.75, 105.85$  ve  $103.00$  ppm' de ortaya çıkması makrosiklizasyonu desteklemektedir. Yeni makrosiklik yapıda gözlenen  $\delta = 154.65, 121.87, 116.05$  ve  $100.15$  ppm' deki sinyaller **3** no' lu bileşiğe ait olan sinyaller olup önerilen yapıyla uyum içerisinde.  $\delta = 71.46 - 67.13$  ppm bölgesinde ortaya çıkan rezonansların poliyeter grubuna ait olduğu muhakkaktır. Bileşiğe ait IR spektrumunda aromatik (C-H), alifatik (C-H), nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) ve poliyeter gruplarına ait gerilme frekansları beklenen yerlerinde olup yapıyı desteklemektedir. Bu bileşiğe (**4**) ait elemental analiz sonuçları ve kütle spektrumundaki  $m/z = 587$   $[\text{M}+1]^+$  moleküler iyon piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Makrosiklik bileşiğin (**4**) susuz  $\text{CoCl}_2$ , kuru n-pentanol ve DBU ( anhidro baz) varlığında siklotetramerizasyonu ile metalloftalosiyanin oluşumu analitik ve spektroskopik tekniklerle incelendiğinde hedef bileşiğin oluştuğu görülmektedir. Bileşiğe ait IR spektrumundaki bir önceki bileşiğe (**4**) ait nitril pikinin kaybolmasına karşılık  $1624$ ' de  $\text{C}=\text{N}$  gruplarının oluşumuna işaret eden gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması ftalosiyanin sentezi doğrular mahiyettedir. Tipik ftalosiyanin rengindeki (koyu yeşil) bileşiğinin elemental analiz sonuçları ile  $m/z = 2386$   $[\text{Pc}+\text{K}+1]^+$  ve  $2420$   $[\text{M}+ \text{H}_2\text{O}]^+$  ortaya çıkan kütle değerleri aynı sonucu desteklemektedir.

Bileşiğin (CoPc) UV-Vis spektrumunda  $726$  nm' de gözlenen tek Q bandı yapının metalloftalosiyanine ait olduğunu göstermektedir [36]. Bilindiği gibi ftalosiyanin metal komplekslerinin simetrisi  $D_{4h}$  olup Q bant bölgesinde tek absorpsiyonu yapmaktadır. Bu absorpsiyonda  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişinden kaynaklandığı bilinmektedir [37]. Q bant bölgesindeki absorpsiyonun uzak kırmızı bölgeye yakın olması ( $\lambda = 726$  nm) singlet oksijen üretimini artırabileceğini, dolayısıyla bu bileşiğin fotodinamik terapide kullanılabileceğini işaret etmektedir. Spektrumdaki diğer absorpsiyonların ( $322, 276$  nm) soğutma bandı (B bandı) ile ilgili oldukları muhakkaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Shriver, D. F., Atkins, P. W.**, (1999). *Anorganik Kimya Ders Kitabı*, Oxford University, Oxford, 179.
- [2] **Bekaroğlu, Ö.**, (1972). *Koordinasyon Kimyası*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [3] **Gündüz, T.**, (1976). *Koordinasyon Kimyası*, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara.
- [4] **Kantekin, H.**, (1996). Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [5] **Smith, P. A. S.**, (1996). The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, *W.A. Benjamin*, Vol. II, Second. Ed., New York.
- [6] **Constable, E. C.**, (1990). *Metals and Ligand Reactivity*.
- [7] **Pedersen, C. J.**, (1967). Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036.
- [8] **Huang, F., Sleboğnick, C., Switek, K. A., Gibson, H. W.**, (2007). Inclusion [2] complexes Based on the cryptand / diquat recognition motif, *Tetrahedron*, 63, 2829-2839.
- [9] **Katsuhiko, A., Toyoki K.**, (2006). *Supramolecular Chemistry-Fundamental and Applications Advanced Textbook*, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- [10] **Robak, W., Apostoluk, W., Maciejewski, P.**, (2006). Analysis of liquid-liquid distribution constants of nonionizable crown ethers and their derivatives, *Analytica Chimica Acta*, 569, 119-131.
- [11] **Pedersen C. J.**, (1988). The discovery of crown ethers. *Science*, 241, 156-540.
- [12] **Bozic, L. T., Pannecouque, C., Clercq, E. D., Balzarini, J.**, (2009). Sodium and Potassium benzeneazophosphonate complexes with crown ethers: Solid-state microwave synthesis, characterization and biological activity, *Polyhedron*, 28, 3449-3458.
- [13] **Mephee, M. M., Kerwin, S. M.**, (2001). DNA cleavage and cytotoxicity of a series of bis(propargylic) sulfone crown ethers, *Bioorg. Med. Chem.*, 9, 2809-18.
- [14] **Arenaz, P., Bitticks, L., Pannell, K., Garcia, S.**, (1992) Genotoxic potential of crown ethers in mammalian cells: induction of sister-chromatid exchange, *Mutat res.*, 280, 10-15.

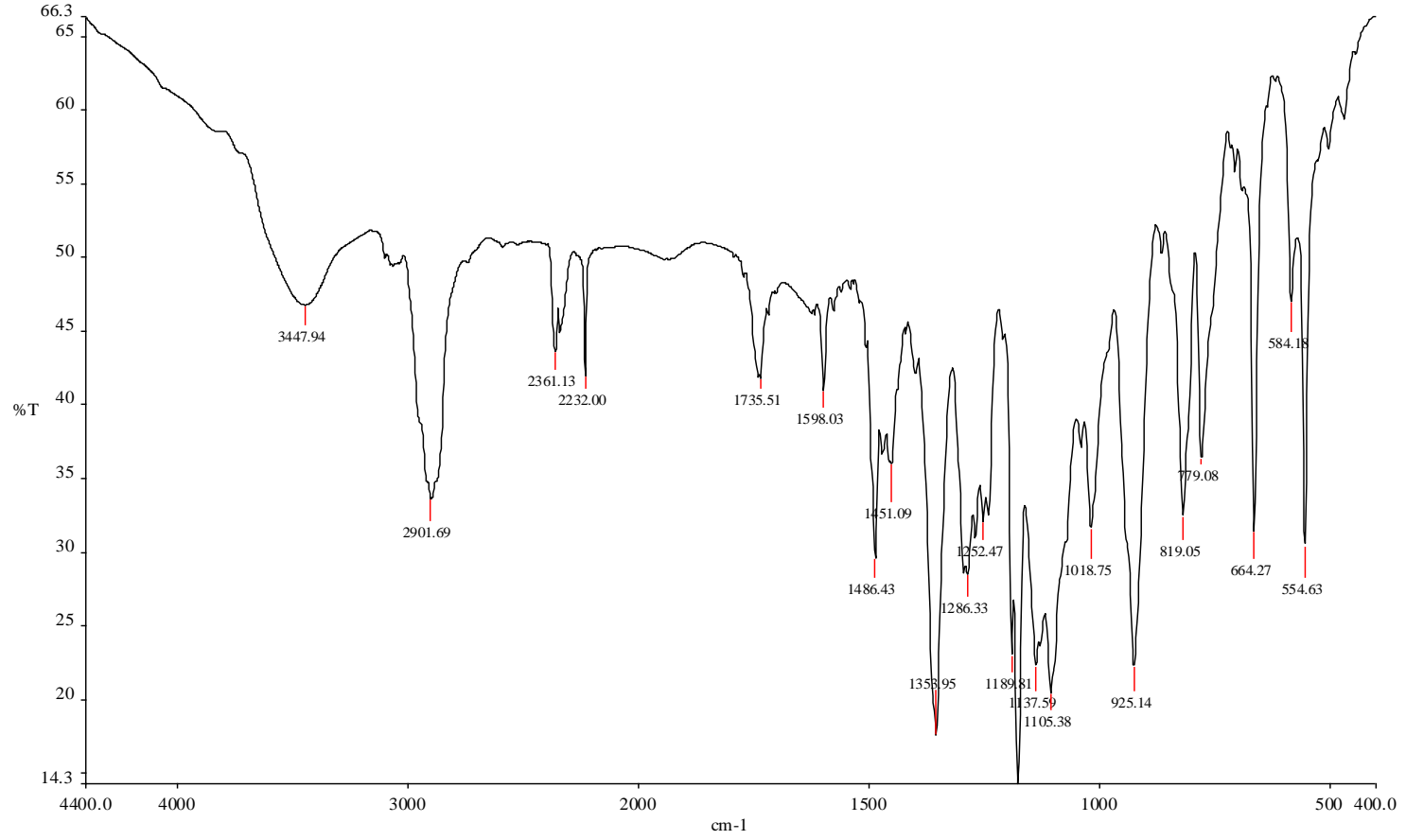
- [15] **Boojar, M. M. A., Goodarzi, F.**, (2006). Cytotoxicity and levels of oxidative stress parameters in W138 cells following 2 macrocyclic crown ethers treatment. *Clinica Chimica Acta*, 364, 321-327.
- [16] **Abdurrahmanoğlu, S., Gündüz, C., Çakır, Ü., Çiçek, B., Bulut, M.**, (2005). The synthesis and complexation study of some coumestan and coumestan analog derivatives of crown ethers using conductometry, *Dyes and Pigments*, 65, 197-204.
- [18] **Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P.**, (1969). Les Cryptates, *Tetr. Letters*, 10, 2889-2892.
- [19] **Atkinson, I.**, (1999). *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [20] **Ali, H., van Lier, J. E.**, (1999). Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [21] **Moser, F. H.**, (1983). The phthalocyanines Properties, *CRC, Boca Raton, Florida*, 1-20.
- [22] **De Biesbach, H., Von Der Weid, E.**, (1927). *Helv.*, 10, 886.
- [23] **Linstead, R. P.**, (1934). Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
- [24] **Linstead, R. P.**, (1933). *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465-466.
- [25] **Lever, A. B. D.**, (1965). *Adv. Inorg. Chem. RadioChem.*, 7, 30.
- [26] **Yılmaz, İ.**, (1996). 16-Üyeli Diazaditia-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, *Doktora Tezi*, İ. T. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] **Lee C. H.**, (2008). Design and Syntheses of Advanced Organic Materials with Phthalocyanines, *Doctor of Philosophy in Chem.*, The Graduate College of the Illinois of Technology, Chicago, Illinois.
- [28] **Atilla, D.**, (2002). Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, *Doktora tezi*, G. Y. T. E., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [29] **Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R.**, (1934). Phthalocyanines, Part II. Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from O-Cynobenzanide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [30] **Yıldız, S. Z.**, (1998). Yeni 24- Üyeli Azot- Oksijen Karışık Donörlü Simetrik Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, K. T. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [31] **Perrin, D. D., Armarego, W. L. F.**, (1938). *Purification of Laboratory Chemicals Third Edition*.
- [32] **Ouchi, M., Inoue, Y., Liu, Y., Nagamune, S., Nakamura, S., Wada, K., Hakushi, T.**, (1990). Convenient and Efficient Tosylation of Oligoethylene Glycols and the Related Alcohols in Tetrahydrofuran-Water in the Presence of Sodium Hydroxide, *Bull. Chem. So. Jpn.*, 63, 1260-1262.
- [33] **Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y.**, (2003). Synthesis and Characterization of New Metal-free Phthalocyanine Substituted With Four Diloop Macrocyclic Moieties., *Tetrahedron Lett.*, 44, 3829-3833.

- [34] **J. C., Behnke, J.**, (1993). *The Aldrich Libraray of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR Spectra.*, Aldrich Chemical Co, Wilwaukee,. Vol. 2, p. 1538 C.
- [35] **Poucher J. C., Behnke, J.**, (1993). *The Aldrich Libraray of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR Spectra.*, Aldrich Chemical Co, Wilwaukee,. Vol. 2, p. 300 A.
- [36] **Kantekin, H., Rakkap, M., Gök, Y.**, (2007). Synthesis and Characterization of New Metal-free and Phthalaocyanine Nickel(II) Complex Containing Macrocyclic Moieties., *Dyes and Pigments.*, 74, 21-25.
- [37] **Bilgiçli A. T., Yaraşir, M. N., Kandaz, M., Özkaya, A. R.**, (2010). H-Type aggregation of Functional Metal İon Sensing Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Electrochemistry., *Polyhedron*, 29, 2498-2510.

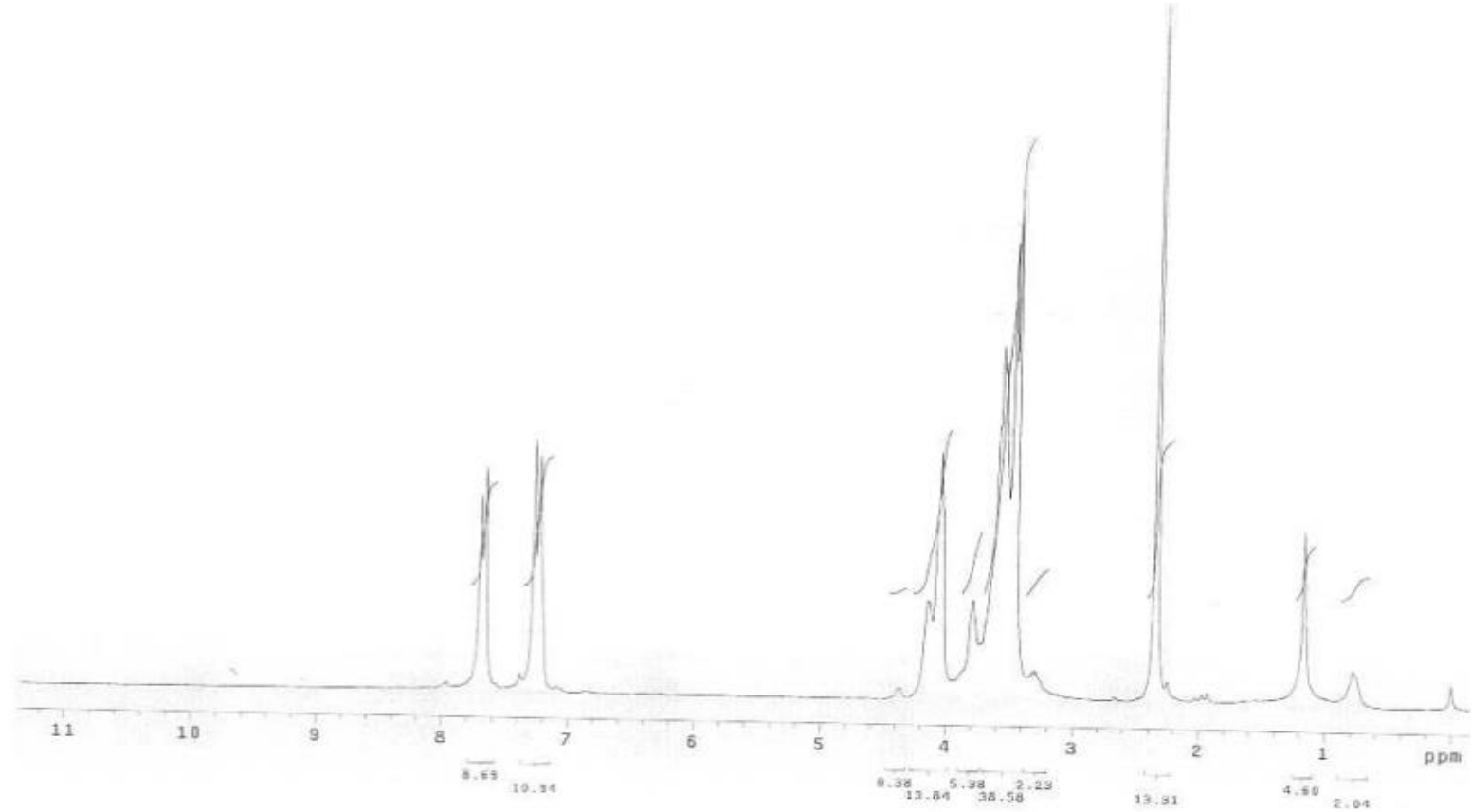
## **EKLER**

### **EK A.1 : SPEKTRUMLAR**

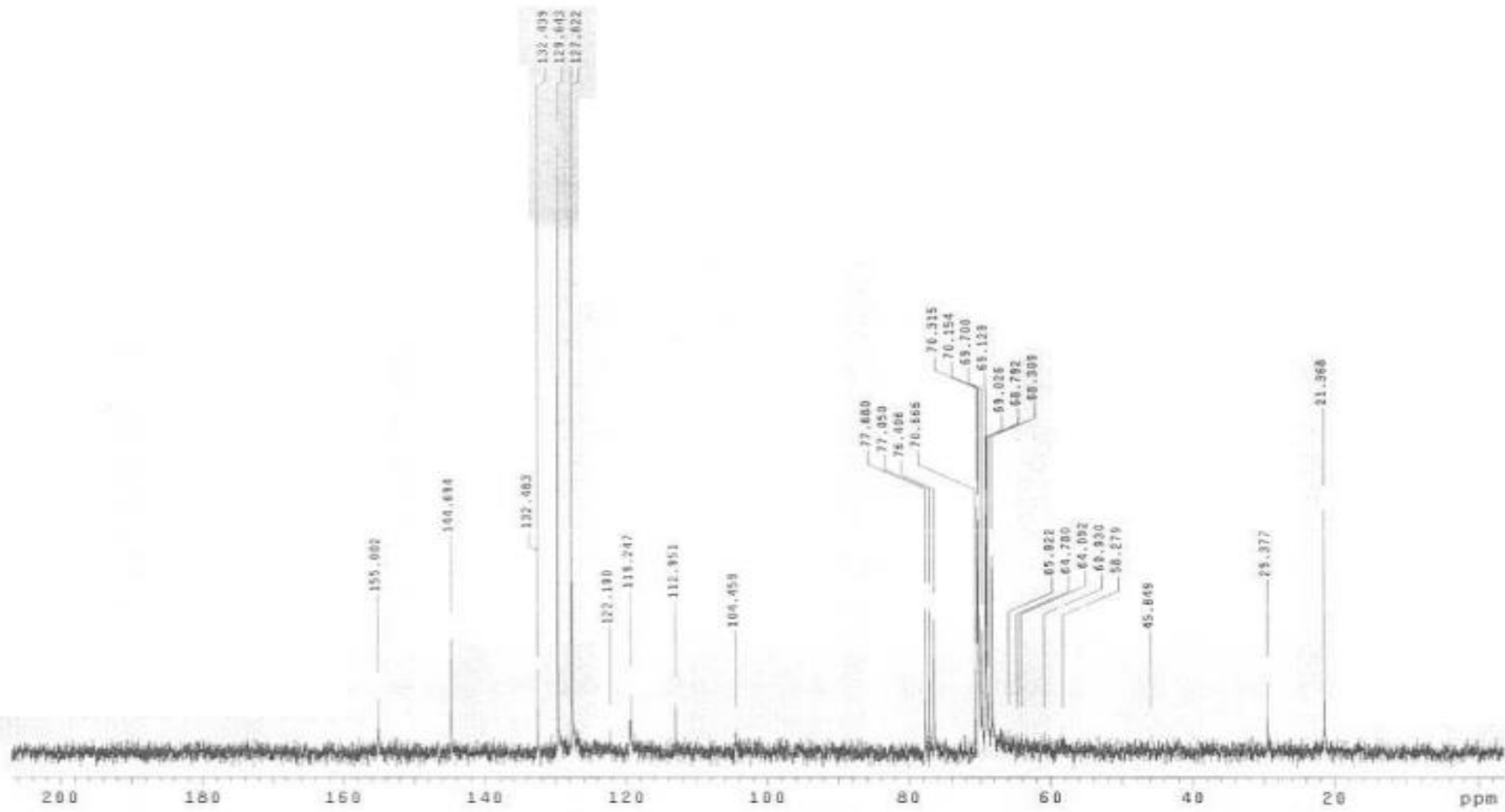




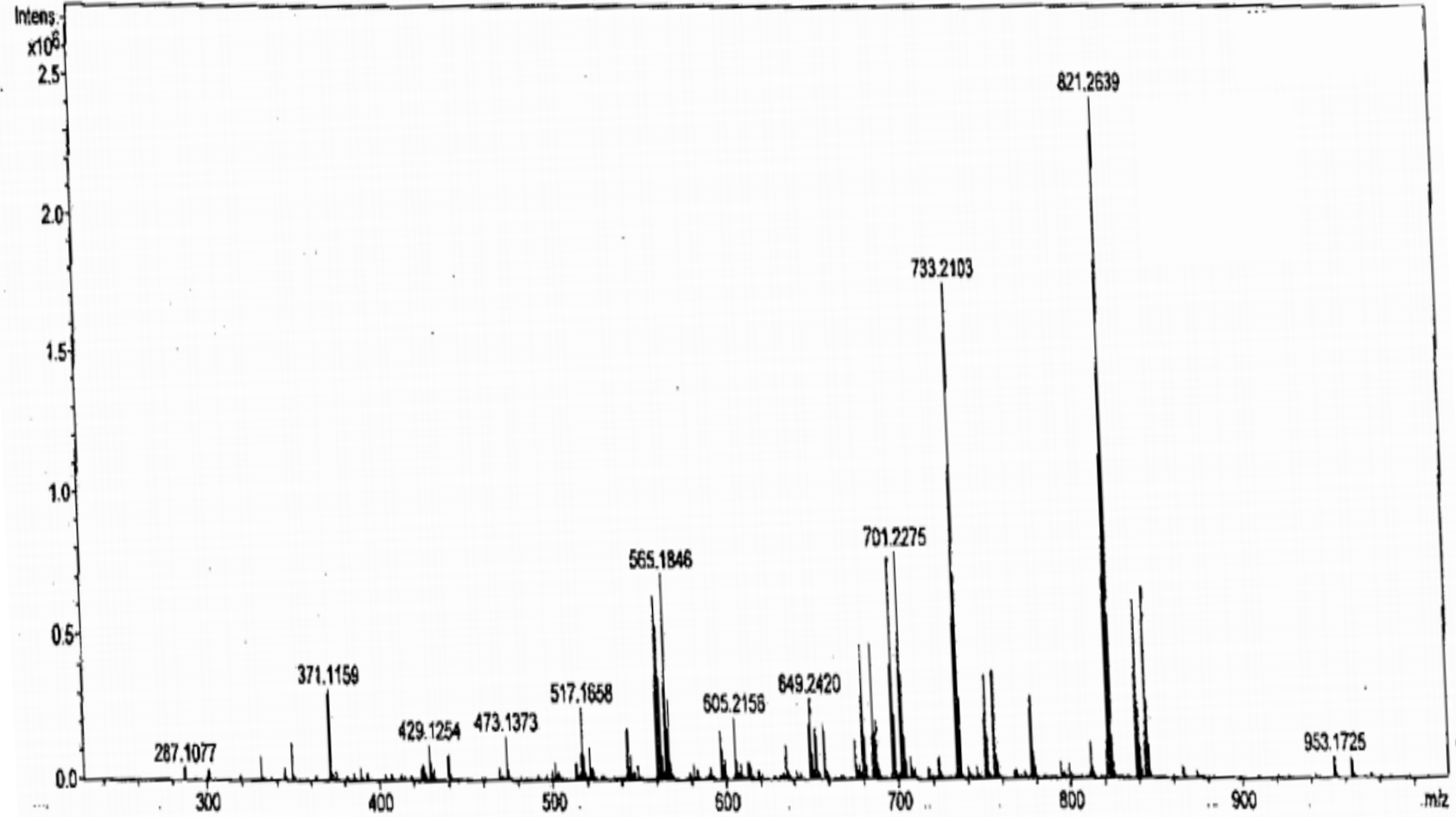
Şekil A.1 : 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sulfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyano-benzen [3] bileşiminin IR spektrumu.



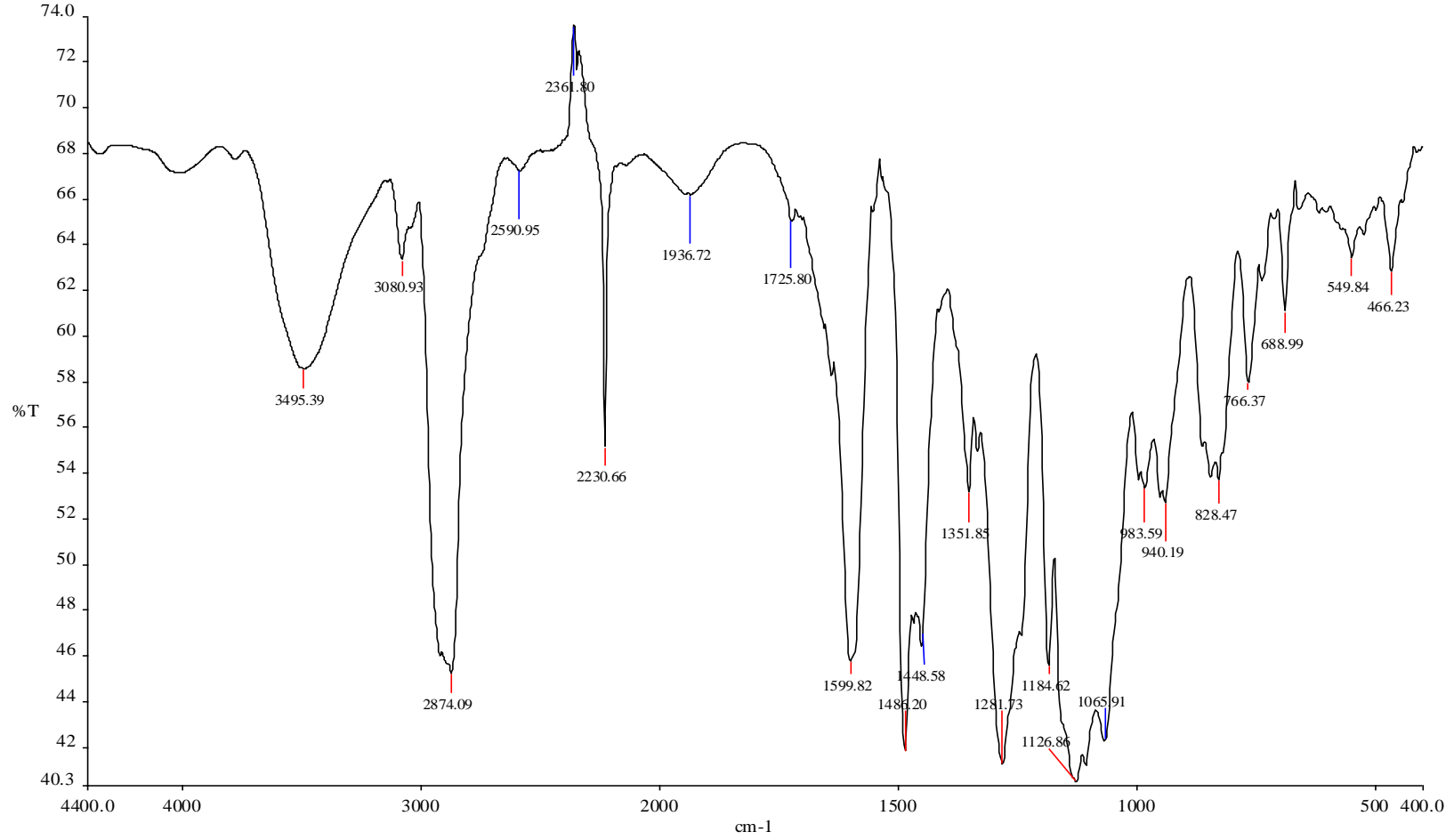
Şekil A.2 : 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sulfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen [3] bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



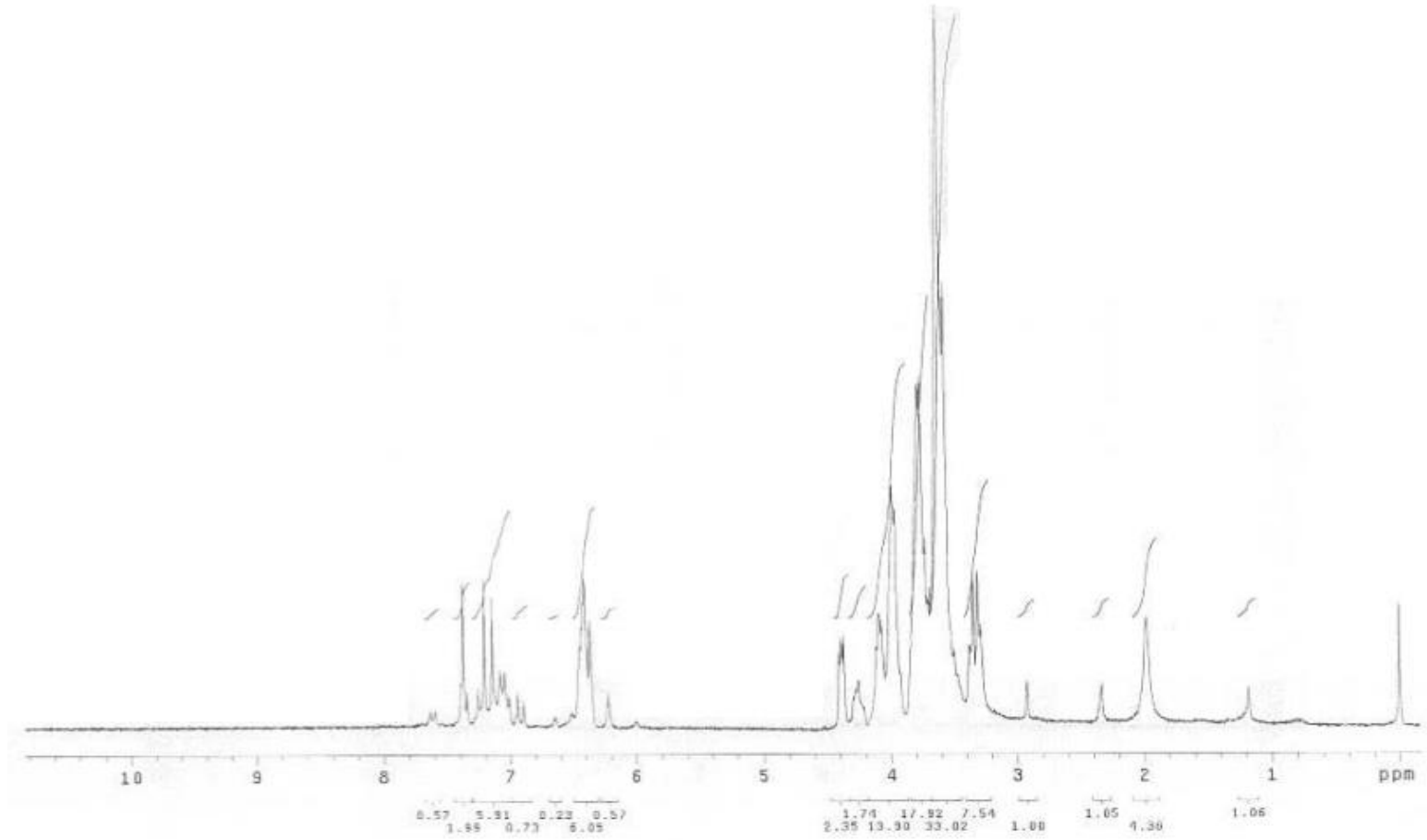
Şekil A.3 : 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sulfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen [3] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



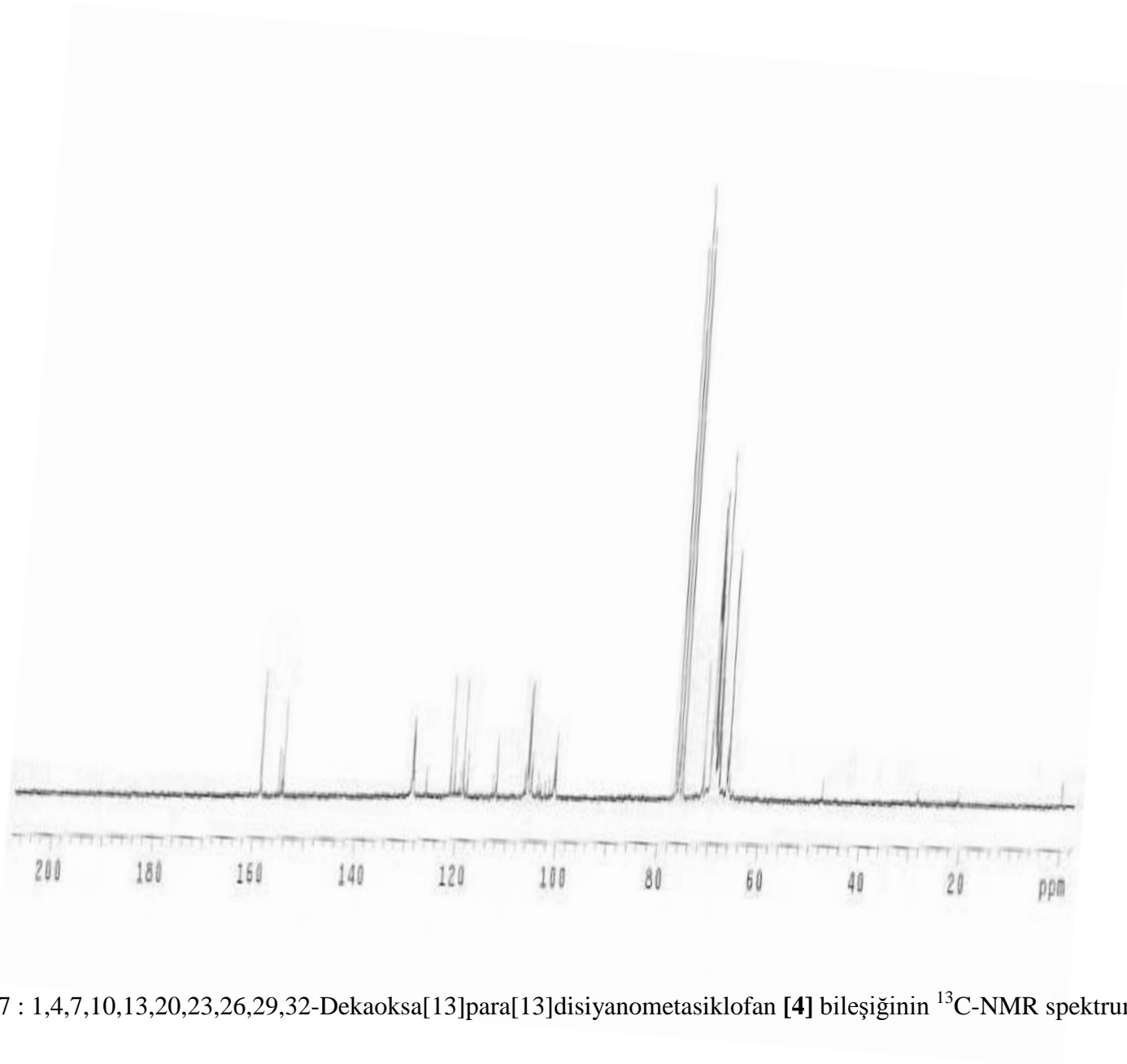
Şekil A.4 : 1,4-Bis{2-[2-(2-(2-toluen-p-sulfoniletoksi)etoksi)etoksi]}-2,3-disiyanobenzen [3] bileşiğinin kütle spektrumu.



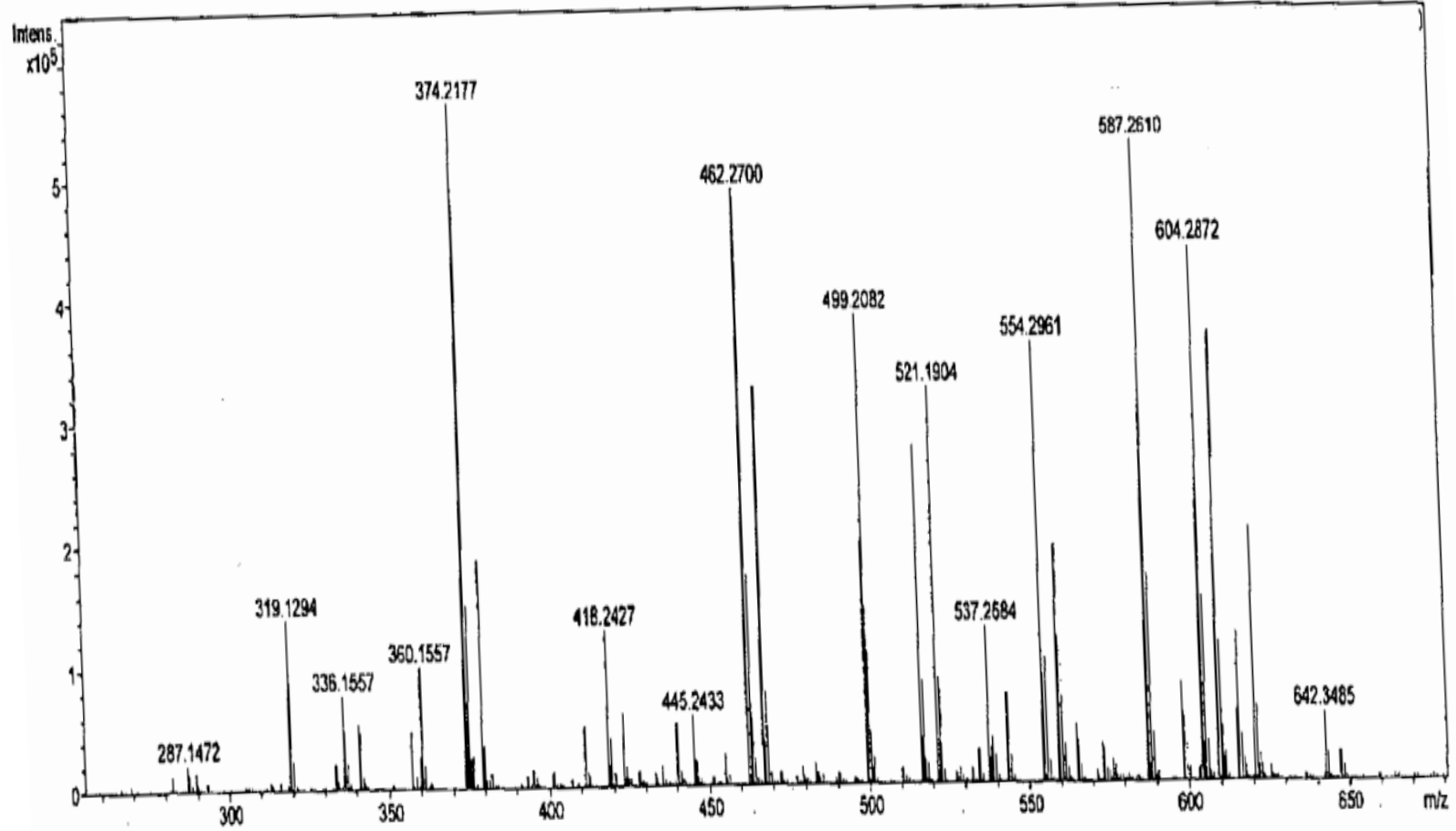
Şekil A.5 : 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]disiyanometasiklofan [4] bileşığının IR spektrumu.



Şekil A.6 : 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]disiyanometasiklofan [4] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

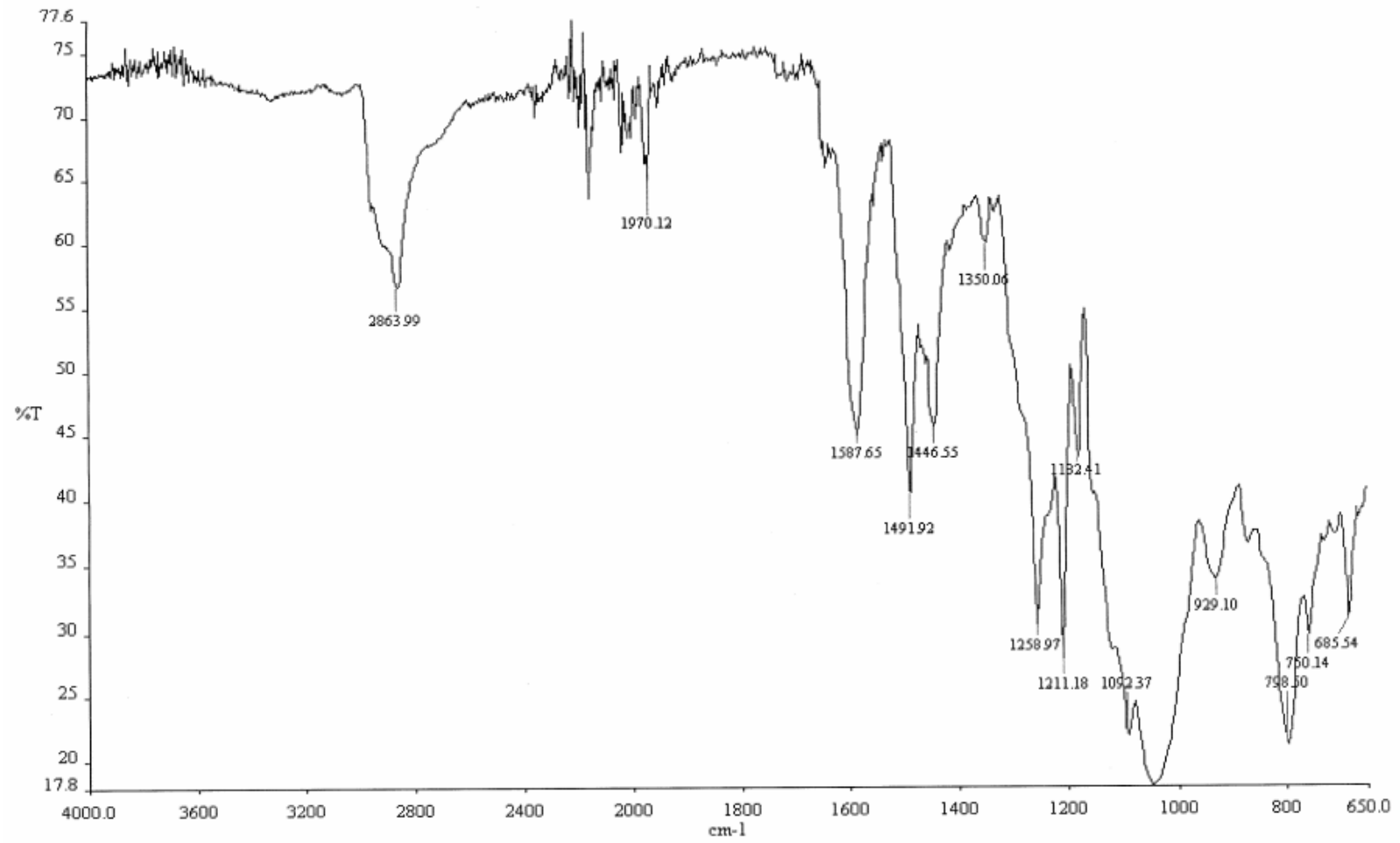


Şekil A.7 : 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]disiyanometasiklofan **[4]** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

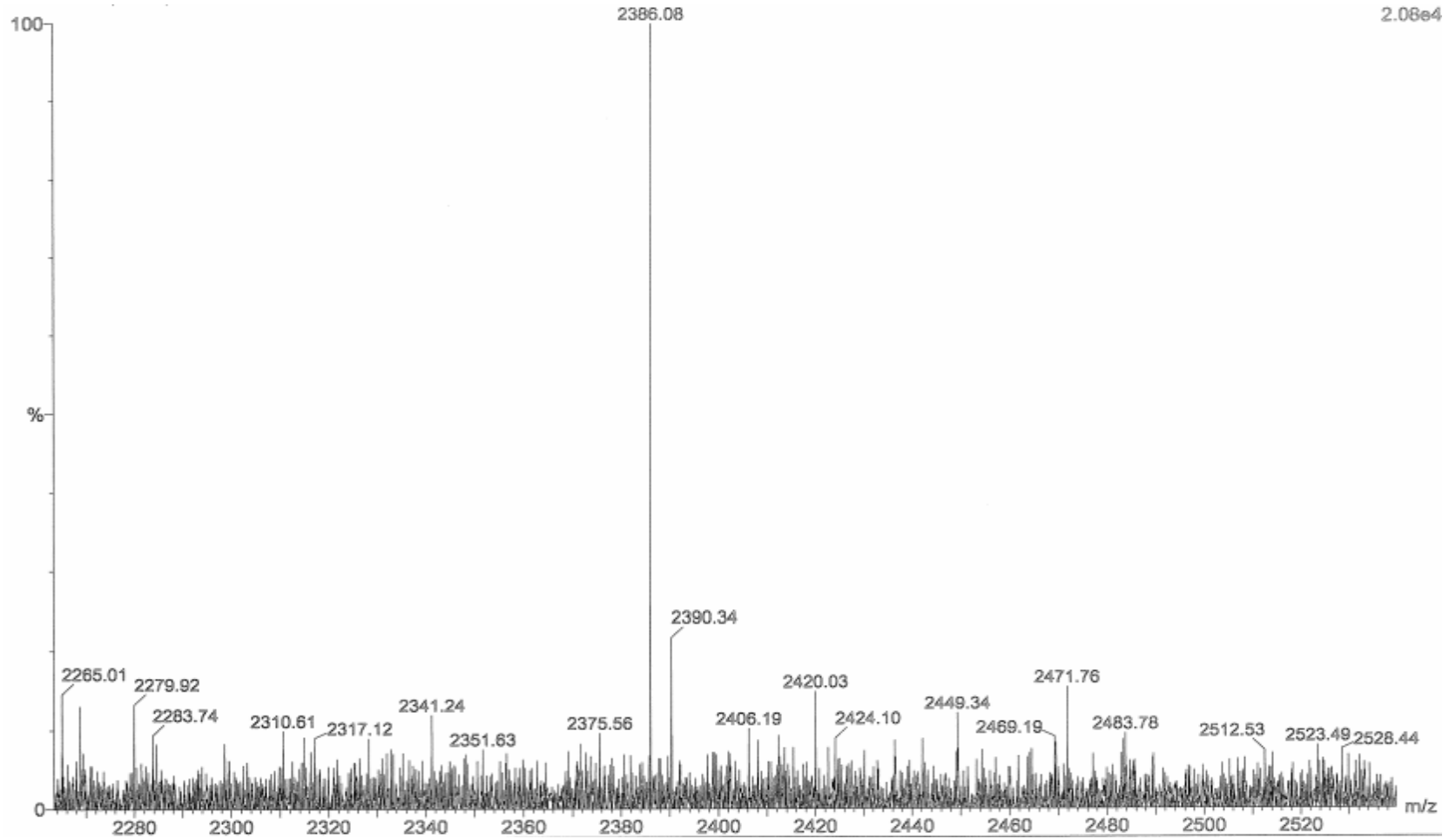


Şekil A.8 : 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Dekaoksa[13]para[13]disiyanometasiklofan [4] bileşiğinin kütle spektrumu.

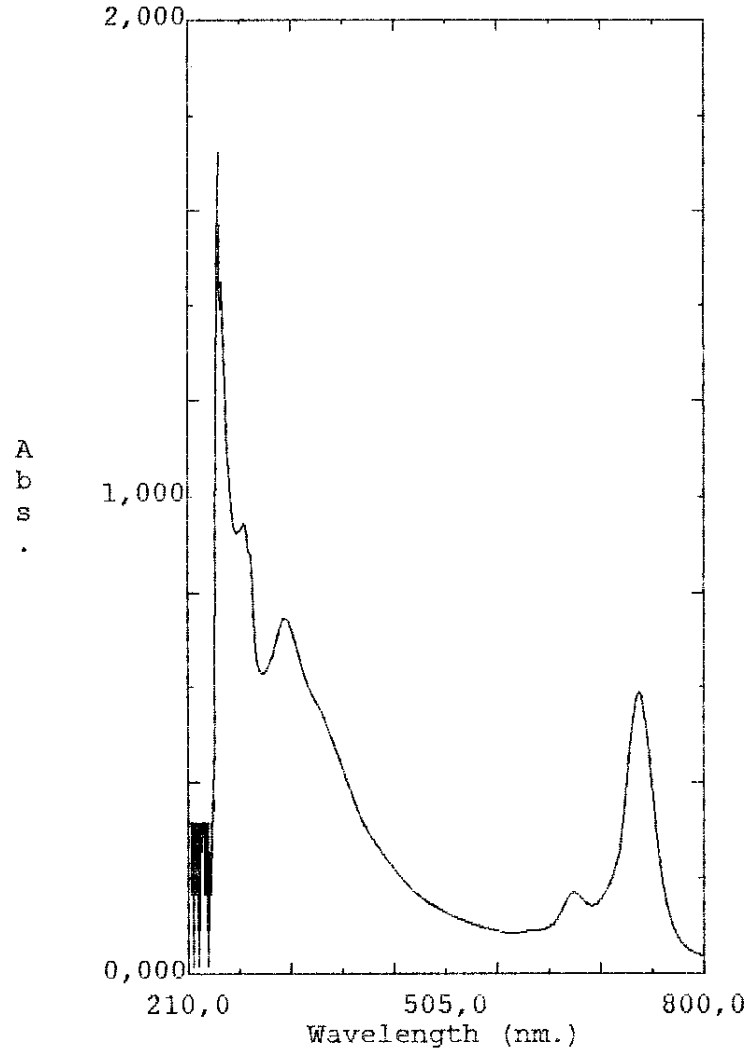




Şekil A.9 : CoPc bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A.10 : CoPc bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil A.11 : CoPc bileşiğinin UV- Vis. spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Fatma AKKUŞ  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Çiftlik, 04.11.1984  
**Adres** : Merkez Mah. 1140 Sok. No: 12 Bağbaşı / DENİZLİ  
**Lisans Üniversite** : Pamukkale Üniversitesi  
**Yayın Listesi** : -