

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFERAL KONUMDA OKSA-AZA GRUBU TAŞIYAN METALLİ
FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşenur Kübra ALTUNBAŞ**

Anabilim Dalı :Kimya

Programı :Anorganik Kimya

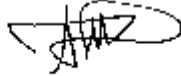
Tez Danışmanı :Prof. Dr. Yaşar GÖK

OCAK 2012

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

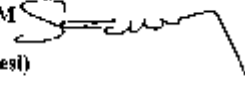
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091429008 nolu öğrencisi Ayşenur Kübra ALJUNBAŞ tarafından Prof. Dr. Yaşar GÖK yönetiminde hazırlanan 'Periferal konumda oksijen grubu taşıyan metalli komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu' başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK



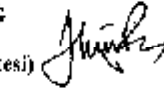
(İlmi Başkan) (Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Emin ERDEM




(Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ



(Pamukkale Üniversitesi)

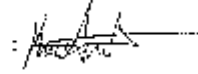
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/02/2012 tarih ve 04/122 ... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Ayşenur Kübra ALTINBAŞ

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.

Çalışmalarım sırasında yardımını berden esirgenmeyen, yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Araştırma Görevlisi Nilgün Erkal Kabay'a ve sevgili arkadaşım Yasemin Bayğu'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca finansal olarak 2011FBE002 numara ile çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2012



Ayşenur Kübra ALTUNBAŞ

Öğrenci

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	x
ABSTRACT	xı
GİRİŞ	1
1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ	1
2. MAKROSİKLİK BİLEŞİKLER	3
2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	5
2.2 Taç Eterler.....	7
2.3 Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	9
2.3.1 Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler.....	10
2.3.2 Kükürt-Azot Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler.....	11
2.3.3 Kükürt Oksijen Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler.....	12
2.3.4 Azot Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	13
3. FTALOSİYANİNLER	13
3.1 Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihçesi.....	13
3.2 Ftalosiyanın Adlandırılması.....	17
3.3 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri.....	18
3.3.1 o-Siyano Benzamitten Ftalosiyanın Sentezi.....	19
3.3.2 o-Dibromo Benzenden Ftalosiyanın Sentezi.....	20
3.3.3 Ftalokanhidrit, ftalimit veya ftalikasitten Ftalosiyanın Eldesi.....	21
3.3.4 1,3-Diiminoisindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	22
3.4. Ftalosiyanın Özellikleri.....	22
3.4.1 Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	22
3.4.2 Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	24
3.4.3 Ftalosiyanın Elektronik yapısı ve Spektral Özellikleri.....	25
3.4.4 Ftalosiyanın Agregasyon.....	26
3.4.5 Ftalosiyanın Çözünürlükleri.....	27
3.5. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri.....	28
3.6. Ftalosiyanın Uygulama Alanları.....	29
3.6.1 Boyama.....	29
3.6.2 Kimyasal Sensör Yapımı.....	30
3.6.3 Fotodinamik Terapi.....	30

3.6.4 Nükleer Kimya.....	30
3.6.5 Kromotografik Ayırma.....	31
3.6.6 Reaksiyon Katalizleme.....	31
3.6.7 Optik Veri Depolama.....	32
3.6.8 Diğer Alanlar.....	32
3.6.9 Gelecekteki Alanlar.....	32
4. ANTRAKİNON.....	33
4.1 Antrakininonun Fiziksel Özellikleri.....	34
4.2 Antrakininonun Kimyasal Özellikleri.....	34
4.3 Antrakininonun Elde Ediliş Yöntemleri.....	35
4.3.1 Antrasenin Yükseltgenmesi.....	35
4.3.2 Fridel Crafts Reaksiyonu.....	35
4.3.3 Diels-Alder Reaksiyonu.....	36
4.3.4 İndan'ın Yükseltgenmesi.....	36
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	37
5.1 Kullanılan Aletler.....	37
5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	37
5.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	38
5.3.1 Katekolden Aseton Bileşiğinin Sentezi.....	38
5.3.2 Aseton Bileşiğinin Bromlanması.....	38
5.3.3 Bromlu Maddenin Nitrillenmesi.....	39
5.3.4 Nitrillenen Maddenin Hidrolizi.....	40
5.3.5 1,8 bis-(2-(2-hidroksi-etoksi) amino)-antrakininon sentezi[2].....	40
5.3.6 1,8 bis-(2-(2-tosiloksi-etoksi) amino)-antrakininon sentezi[3].....	41
5.4 Orijinal maddelerin sentezi.....	42
5.4.1 5,28-dioxo-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodecahydro-4aH-4,6- ..methanotribenzo[e,n,q][1,4,7,10,13,19]tetraoxadiazacyclohenicosine-18,19- ..dicarbonitrile sentez[4].....	42
5.5 Kobalt Ftalosiyanın Sentezi[5].....	43
6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	45
7. KAYNAKLAR	47
8. EKLER	51
9. ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

Pc	:Ftalosiyenin
PcH₂	:Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	:Metalli Ftalosiyenin
DMF	:Dimetilformamid
MeOH	:Metanol
THF	:Tetrahidrofuran
FT-IR	:Fourier Transform Infrared
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	:İnce Tabaka Kromatografisi
UV/VIS	:Ultraviyole/Visible
e.n	:Erime Noktası
mL	:Mili Litre
mmol	:Milimol
λ_{\max}	:Maksimum Dalga Boyu
ppm	:Kimyasal Kayma Deęeri
Ts	:Tosil

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1 : Bazı Makrosiklik Bileşikler.....	4
2.2 : Makrosiklik Bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları.....	6
2.3 : Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.....	7
2.4 : Di-benzo-18-taç-6 sentezi.....	8
2.5 : Benzo-18-taç-6 ve benzo-12-taç-4.....	9
2.6 : Azot-Oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin Sentezi.....	10
2.7 : Hegzatiya-diaza bisiklo makrosikliğinin sentezi.....	11
2.8 : Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi.....	12
2.9 : Azot-kükürt-oksijen donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekler.....	13
3.1 : Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin ve Ftalosiyanın arasındaki ilişkiler.....	14
3.2 : Berezin tarafından önerilen, elektronların dağılımının gösterildiği ftalosiyanın yapısı.....	15
3.3 : Metalli ve metalsiz ftalosiyanın.....	16
3.4 : Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.....	17
3.5 : Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	19
3.6 : o-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi.....	20
3.7 : Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	21
3.8 : Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi.....	21
3.9 : 1,3-diiminoizoidolin kullanılarak ftalosiyanın sentezi.....	22
3.10: Aynı metal ftalosiyanın farklı iki solventteki UV-vis spektrumları.....	27
5.1 : Katekolden Aseton Bileşiğinin Sentezi.....	38
5.2 : Aseton Bileşiğinin Bromlanması.....	38
5.3 : Dibromlu Aseton Bileşiğinin Nitrillenmesi.....	39
5.4 : Dinitrillenen Maddenin Hidrolizi.....	40
5.5 : [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	41
5.6 : [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	41
5.7 : [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	43
5.8 : [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	44

SEMBOL LİSTESİ

δ	Kimyasal kayma
λ	Dalga Boyu

ÖZET

PERİFERAL KONUMDA OKSA-AZA GRUBU TAŞIYAN METALLİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada ilk olarak 1,8 bis-[2-(2-hidroksi-etoksi) amino]-antrakınon bileşiğine tosilleme işlemi yapılmıştır. 1,8 bis-[2-(2-tosiloksietoksi) amino]-antrakınon, 3,4-dihidroksi ftalonitril bileşiği ile reaksiyona sokularak 5,28-dioksa-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodekahidro-4aH-4,6-metantribenzo [e,n,q][1,4,7,10,13,19]-tetraoksadiazasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril bileşiği elde edilmiştir. Son olarak bu bileşiğin Kobalt Ftalosiyanini sentezlenmiştir. Elde edilen yeni maddelerin yapıları, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-vis. ve kütle spektroskopik verileri ve elemental analiz değerleri kullanarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin; Periferel, Makrosiklik bileşikler, Taç eterler, Makrosiklizasyon.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLOPHthalOCYANINES CONTAINING OXA-AZA MOIETY IN THE PERIPHERAL POSITION

In this study, firstly it was tosylationed. 1,8 bis-[2-(2-hydroxy-ethoxy) amino]-anthraquinone. 5,28-dioxo-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodecahydro-4aH-4,6-methanotribenzo-[e,n,q][1,4,7,10,13,19]-tetraoxadiazacyclohenicosine-18,19-dicarbonitrile compound was synthesized reaction of between 1,8 bis-[2-(2-tosiloxy-ethoxy) amino]-anthraquinone, 3,4-dihydroxy phthalonitrile. Finally, Cobalt phthalocyanine was synthesized. The structure of novel compounds have been investigated the combination of elemental analysis, IR, ^1H and ^{13}C -NMR, MS and UV-vis Data.

Keywords: Phthalocyanine; Macrocyclic Compounds; Macrocyclization; Crown Ether.

GENEL BİLGİLER

GİRİŞ

1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Valans bağ teorisinin geçerli olduğu eski dönemlerde bazı maddeler kimyacılar için çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler demişlerdir. Ancak günümüzde bu tür maddelere daha çok “koordinasyon bileşikleri”, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” denmektedir.

Koordinasyon kimyası son 70-80 yıldan beri hızlı bir gelişme göstermiş olup bu bilim dalının gelişme hızı günümüzde organik kimyanın gelişme hızıyla kıyaslanabilir duruma gelmiştir [1]. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [2].

Koordinasyon kimyasını valans bağ teorisinin etkisinden kurtaran ve koordinasyon bileşiklerini bugünkü modern bilim anlayışına uygun bir biçimde ele alan ilk bilim adamı Alfred Werner'dir [1]. Werner, oksidasyon sayısına eşit olmayan (birinci valens) bir grup molekülün bir atoma bağlandığını (bunları ikinci valens diye isimlendirmiştir) ifade ederek koordinasyon kimyasına yeni bir soluk getirmiştir. Bunun da ötesinde her elementin, birbirinden bağımsız olarak değişebilen birinci ve ikinci valensleri olabileceğini ileri sürmüştür. Günümüzde Werner'in iddiaları pek fazla değişmemiş, fakat ikinci valens terimi “koordinasyon sayısı” ve birinci valens terimi de “oksidasyon basamağı” terimleriyle yer değiştirmiştir [2].

Werner ve öğrencileri, ortaya attıkları postulatları desteklemek için pek çok bileşik sentezlediler. Daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun çevresinde ligantların oktahedral geometride düzenlendiğini gösterdiler ve Werner'e bu çalışmasından dolayı 1913 yılında Nobel ödülü verildi [2].

Koordinasyon kimyasının amacı, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandların etkileşimi sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini aydınlatmaktır [3]. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun özelliğine bağlı olarak farklı sayıda yüklü ya da nötr grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde oluşan maddeye “koordinasyon bileşiği” ya da “donör-akseptör kompleksi” adı verilir. Böyle bir bileşik koordinasyon bileşiği olma özelliğini bazen anyonundan $[(K_3Fe(CN)_6)]$ da olduğu gibi), bazen katyonundan $[(Cu(NH_3)_4SO_4)]$ da olduğu gibi), bazen de bileşiğin tümünden $[(Pt(NH_3)_2Cl_2)]$ de olduğu gibi) kazanır. Koordinasyon bileşiğinin bir parçası olan $[Fe(CN)_6^{-3}]$, $[Cu(NH_3)_4^{+2}]$ gibi iyonlara da kompleks iyonlar denir [1].

Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü veya nötral gruplara “ligand” denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{-2}$ gibi iyonlar; yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir.

Merkez atomuna bağlanan ligandların iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip grup içermesi halinde reaksiyon sonucu oluşan komplekste bir veya daha fazla sayıda halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye “şelat teşkil edici” denir [1].

Valans Bağ Teorisi, koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için başvurulan ilk teoridir. Bu teori; merkez atomunu valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre katyonlar ancak valans sayısı kadar bağ yapabilir. Bu yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir [2]. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan daha gerçekçi bir teori Kristal Alan Teorisidir. Bu teoriye göre metal ligant arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Kristal Alan Teorisi 1950’li yıllara kadar Valans bağ teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [5].

Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça hızlı bir gelişme süreci geçirmektedir. Sentezlenip karakterize edilen bileşikler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için de çok büyük önem arz etmektedir.

Buna örnek olarak hemoglobin molekülündeki hem'in prostetik grubu ve klorofil molekülü verilebilir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Özellikle Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayisinde, polimerizasyon endüstrisinde, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktif olarak, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [6].

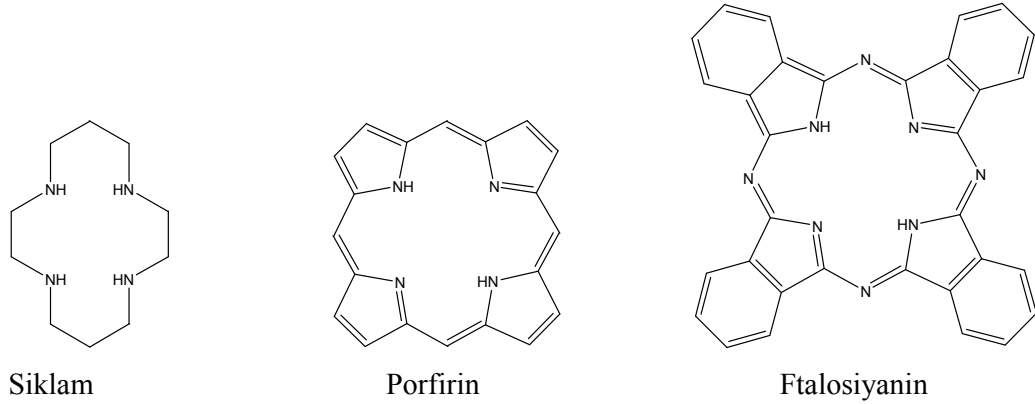
2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER

En az 9 üyeli ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilir [7]. Tipik olarak makrosiklik halka, oksijen, azot, kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi heteroatomları içerir [8]. Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yeri vardır. Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde merkezde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (oyuk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür [7]. Makrosiklik bileşikler anyon ya da katyon bağladıklarında bazı yapısal değişikliklere uğrarlar.

Porfirin, korrin halkası ve diğer makrosiklik bileşikler uzunca bir süredir bilinmelerine rağmen anyon ve katyon bağlayabilme özelliği gösteren sentetik makrosiklik bileşiklerin hazırlanması ve reaksiyonlarının incelenmesi yeni bir konudur. Bu konuyla ilgili özellikle son otuz yıldır önemli çalışmalar yapılmıştır[8].

Makrosiklik bileşikler yalnızca porfirin ve korrin halkasından ibaret değildir. Bunların dışında da çok önemli makrosiklik yapılar mevcuttur. Örneğin; ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, spherandlar, homo- ve hetero taç eterler ve daha birçok bileşik grubu bu sınıfta yer alır. Önemli makrosiklik yapılardan olan homo- ve hetero taç eterler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali

metal katyonlarına karşı kuvvetli afinite gösterirler. Bu sebeple biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [9].



Şekil 2.1 : Bazı makrosiklik bileşikler.

Tıpkı basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi Makrosiklik ligandlarda metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir kavite (oyuk) mevcuttur. Bu kavitenin büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısı ile orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman on iki -on yedi üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman on beş-yirmibir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman onsekiz – yirmi beş üyeli makrosiklikler meydana gelir [10].

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali, geçiş metalleriyle ya da diğer iyonlarla kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi”ne uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihli etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asitlerin ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [11].

Sentetik makrosiklikler üzerine yazılan çok az sayıdaki rapor, 1960 öncesine aittir. Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları, 1950'lerde bazı makrosiklik ligantların sentezini rapor etmişlerdir. Tri- ve tetradentat ligantlar olarak da adlandırılan bu ligantların bir kısmı porfirinler ve ftalosiyaninlerle ilgilidir [8]. Bu yeni makrosiklik bileşiklerin bakır, nikel ve kobalt kompleksleri rapor edilmiştir. Siklamın sentezi ilk olarak 1936 yılında rapor edilmesine rağmen siklamın kobalt ve nikel kompleksleri 1960'ların ortalarına kadar elde edilememiştir [12,13].

Curtis 1960' lı yılların başında Schrauzer, Umland ve Thieirg 1962 yılında yeni sentetik makrosiklik komplekslerin sentezleriyle ilgili bir dizi çalışmalar yapmışlardır [14]. Çalışılan bileşiklerin çeşitliliği ve sahası kısıtlı olmasına rağmen 1964'den sonra makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyası hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. Makrosiklik bileşiklerin, önemli doğal bileşiklere model olabileceği gerçeği bu gelişmede önemli bir etkidir.

Pedersen'in 1967 yılında taç eterlerin sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor etmesinden sonra [7], bu tür bileşiklerin farklı anorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmıştır [10]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek birçok taç eter türeviden sentezlendi. Bunlardan bazıları kriptantlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyaninlerdir.

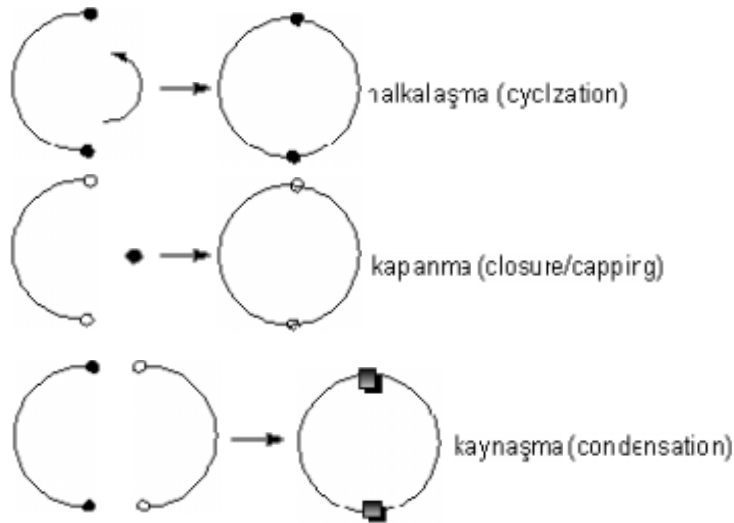
Son yıllarda en çok ilgi çeken alanlardan birisi de konak-konuk kimyasıdır. Konak, konuk, kompleks terimleri, ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [15]. Konak-konuk kimyası; uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerle kompleks yapabilecek özellikteki organik veya anorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Daha önceleri konak-konuk arasındaki etkileşimlerin sadece kovalent karakterli olduğu düşünülmesine rağmen Cram ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalar neticesinde bu etkileşimlerin hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde olabileceğini belirtmişlerdir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. Konuk ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [16].

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.

- 1-)Basit halka oluşumu,
- 2-)Bir diğer molekülle birleşerek halka kapanması,
- 3-)İki veya dört, aynı anda farklı grupların kondenzasyonu [17].

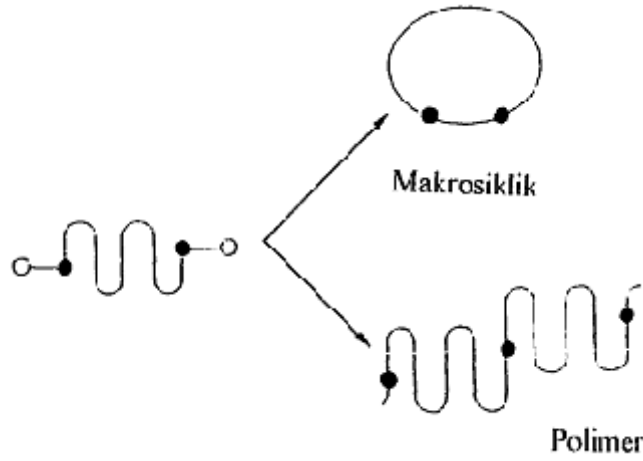


Şekil 2.2 : Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları

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 [18]. Halka oluşumu reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır.

- 1-)Zincir uzunluğu
- 2-)Zincir üyelerinin yapıları
- 3-)Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- 4-)Uç grupların tabiatları
- 5-)Reaksiyon tekniği



Şekil 2.3 : Zincirden makro halka veya polimer oluşumu

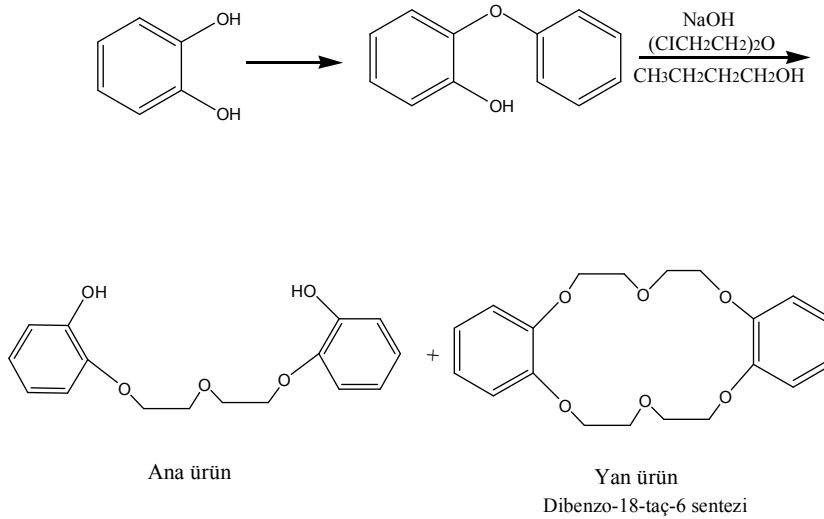
2.2 Taç eterler

Taç eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak gerçekleşmiştir. Charles Pedersen, USA'da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde kimyacı olarak çalışmaktaydı.

Pedersen, katekolün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış, iki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişiminin zor olduğunu ve ürün içinde değişmeyen katekolün az miktarının aynen kaldığını ortaya koymuştu. O zamanlar bu alanda kullanılabilecek bazı materyaller mevcuttu. n-Butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonların koparılabilceğini ve 2,2'-dikloroetil eter ile reaksiyonunu takiben köprülü bis (fenol) bileşiğinin elde edilebileceğini belirlemiştir.

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış, yapısı açık olmayan az sayıda beyaz kristaller izole edilmiş, bu proje ile beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmıştı. Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşiğin infrared spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonların koparıldığı zaman olacağını ümit etmişti. Ancak bu şekilde bir oluşum beklenmiyordu. Pedersen tamamen de olmasa, değişen başlangıç maddelerinin yeni bir halka içeren bileşiklere dönüşme eğilimi olduğunu ve sonuçta dibenzo-18-taç-6 yapısının oluştuğunu keşfetti [19].

Lutringhaus ve Ziegler, Pedersen'in bu keşfinden yaklaşık otuz yıl evvel, Pedersen'in izole ettiği bileşiklere oldukça benzeyen bileşikler hazırladılar. Ancak onlar, bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali katyonları ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinden ziyade, halka yapıları ile ilgilendiler. Bu yeni tarz kompleksleşme reaktifinin (taç eter) yeni bir sınıf makrosiklik olduğunu ve ayrıca ilginç bir yapıya sahip olduğunu Pedersen ortaya koydu. Bu çalışmalara ilave olarak çok sayıda taç eter türevleri hazırlandı ve kompleksleşme özellikleri geniş bir şekilde incelendi.

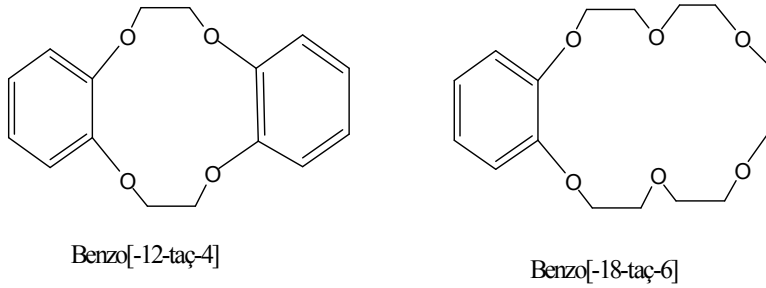


Şekil 2.4 : Dibenzo-18-taç-6 sentezi

Pedersen tarafından ilk sentezi yapılan ta eter (18-ta-6)'dır. Bu bileşik 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetoksi) eterden, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter hazırlarken ortamda bulunan az miktarda katekolden yan ürün olarak elde edildi.

Ta eterlerin adlandırılması Pedersen tarafından yapılmış olup, adlandırmada Pedersen'in izlediği sıra şöyledir [20]:

- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Ta adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı,



Şekil 2.5 : Benzo-18-ta-6 ve benzo-12-ta-4

Ta eterler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özellikleri olan makrosikliklerdir. Bu bileşiklerin yapısı incelendiğinde hidrofil karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçevenin olduğu görülür. İç oyukta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, katyon ve hatta nötral moleküllerle bağ yapma eğilimindedir. Bağ oluşumu sırasında çeşitli yapısal değişimlere uğradıklarını belirtmek gerekir [21].

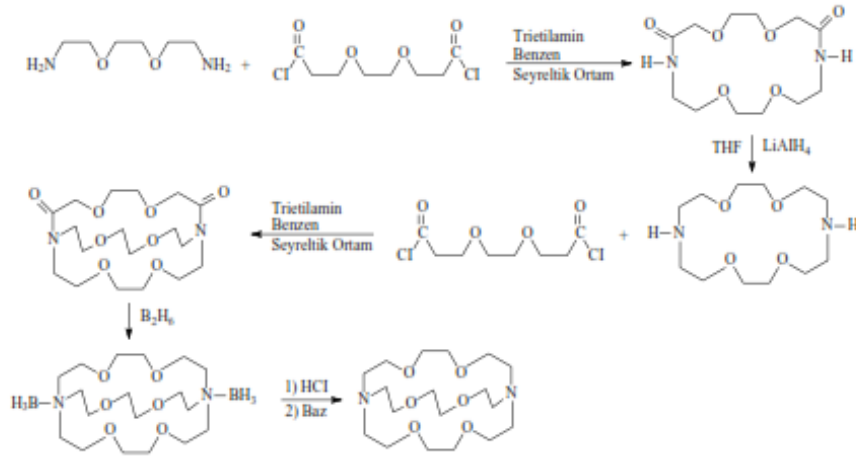
2.3 Karışık Donörlü Makrosiklikler

Bu makrosiklikler, içerdikleri donör atomlarının türlerine göre: azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-azot donör atomları içeren makrosiklikler,

kükürt-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler ve azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler gibi alt başlıklarda ele alınabilir.

2.3.1 Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Bazı Makrosiklikler

Hem azot, hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir [22]. Diazapolimakrosikliklerin sentezi, taç eterlerin sentezine göre daha zor ve yorucudur.

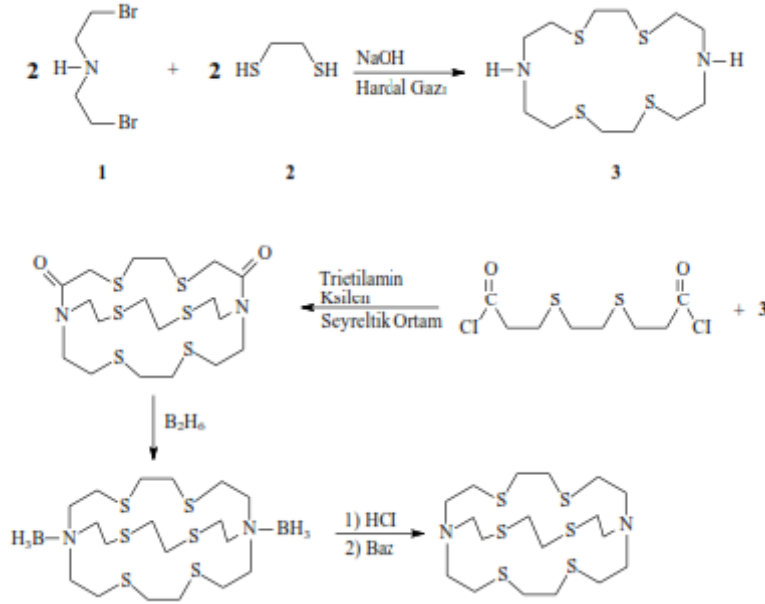


Şekil 2.6 : Azot-Oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik Bileşiğinin sentezi

önce 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolildiklorür, trietilamin ve benzen mevcudiyetinde seyreltik ortamda reaksiyona sokularak monosiklik diazapoliter elde edilir. Elde edilen dilaktam THF’li ortamda LiAlH₄’le indirgenir. Daha sonra sentezlenen diamino makrosiklik, 1 mol triglikolildiklorürle reaksiyona sokulmuş, daha sonra diamit türevi, diboran ile muamele edilerek indirgenir. 6 M HCl ile karıştırılarak dihidroklorür tuzu oluşturulur. Bu tuz suda çözülür ve bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilir. Böylece bileşik saf halde elde edilmiştir. Bu yöntem kullanılarak farklı sayıda eterik oksijen ihtiva eden kriptand-[1.1.1]’den kriptand-[3.3.3]’e kadar pek çok kriptand sentezlenmiştir[23]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.6)’da verilmiştir.

2.3.2 Kükürt-Azot Donör Atomları İçeren Bazı Makrosiklikler

Makrosiklik ve makrobisiklik bileşiklerdeki oksijen atomlarının yerine kükürt atomlarının girmesi, kadmiyum, civa ve kurşun gibi toksit ağır metallere karşı seçimliliği artırır. Bu amaçla, Lehn ve arkadaşları kükürt ihtiva eden mono- ve bisiklik bileşikler sentezlediler. Bunun için bis(2-bromoetil)amin ile etandiol 2:2 oranında sodyum hidroksit ve hardal gazı varlığında kondenzasyon reaksiyonuyla diaza-tetrtiya-18-taç-6'yı sentezlediler. Bu reaksiyonun verimi son derece düşüktür (% 5-10 civarında). Elde edilen bu ürün, seyreltik ortamda ksilen ve trietilaminli ortamda ditiyadikarboksilli asit diklorür ile reaksiyona sokuldu. Daha sonra diamit türevi diboranla indirgenerek hidroliz edildi. Bazik kolondan geçirilerek saf halde hegzatiyadiaza makrobisiklik bileşiği sentezlendi [24]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.7)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Hegzatiya-diaza bisiklo makrosikliğin sentezi

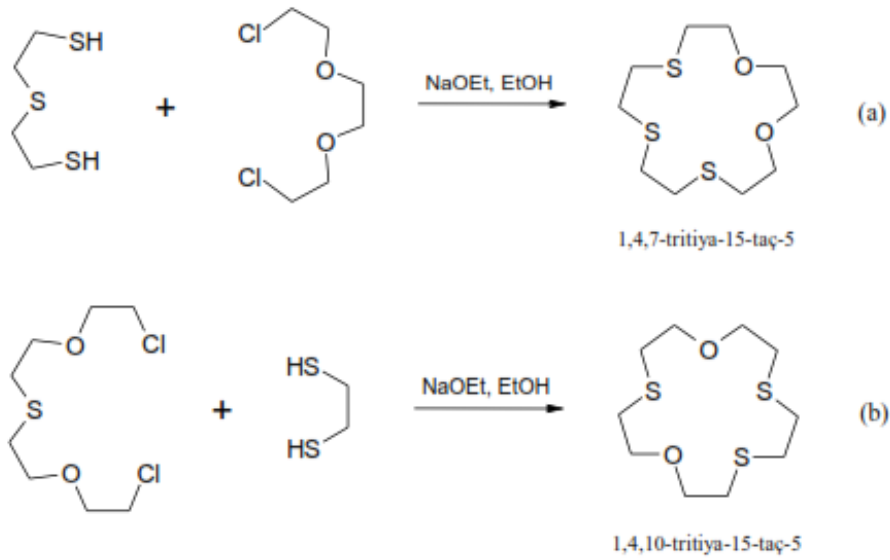
2.3.3 Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

Tiya taç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir α,ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α,ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonudur. Bradshaw ve

arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine [25] benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlemişlerdir. Bu yöntemde, uygun oligoetilenglikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokularak birçok tiyoeter türevi sentezlenmiştir [26]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (% 5-30).

a) α,ω -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan

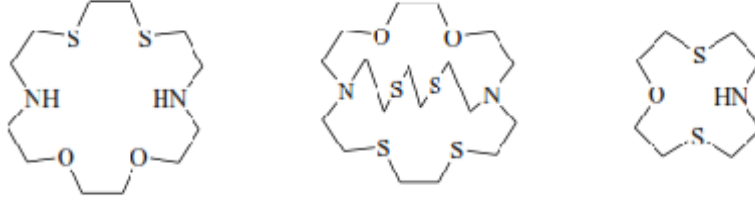
b) α,ω -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan



Şekil 2.8 : Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

2.3.4 Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Aşağıdaki (Şekil 2.9'da) birinci monosiklik ve ikinci bisiklik makrosiklikler, Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'deki metoda uyarlanarak sentezlenmiştir.



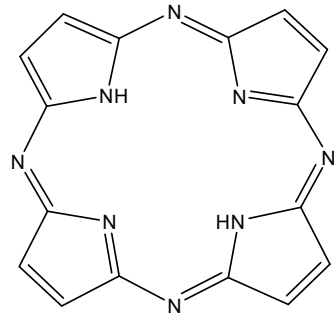
Şekil 2.9 : Azot- kükürt- oksijen donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekler

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler % 55 verimle elde edilmiştir. Daha sonraki basamakta elde edilen bu monosiklik bileşikler diasit diklorürün kondenzasyon reaksiyonuyla ara ürün (intermediat) olarak diamid bileşiği oluşturmaktadır. Diamid bileşiğinin indirgenmesiyle de % 20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelmektedir [27].

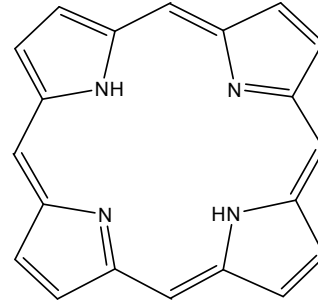
3. FTALOSİYANİNLER

3.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

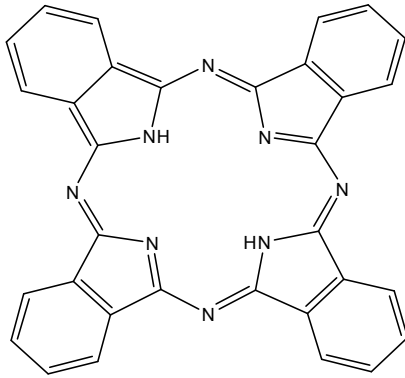
Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin (Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyaninler dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen ftalosiyaninler doğal olarak bulunmazlar (Şekil 3.1).



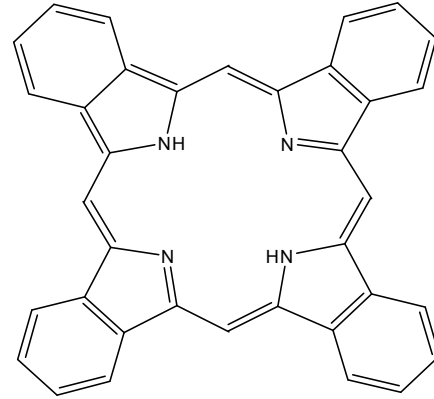
Tetraazaporphirin



Porfirin



tetraabenzotetraazaporphirin
tetraabenzoporfirazin
ftalosiyanin



Tetraabenzoporfirin

Şekil 3.1 : Porfirin, Porfirazin, Tetraabenzoporfirin ve Ftalosiyanin
Arasındaki Yapısal İlişkiler

Ftalosiyaninler ilk olarak 1907'de, bazı 1,2-disüstitüe benzenlerin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün elde etmişlerdir [28].

Benzer şekilde 1927'de Diesbach ve von der Weid Fribourg üniversitesinde orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde reaksiyonu sırasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [29].

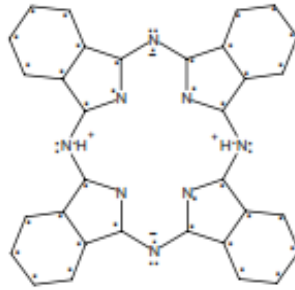
1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-

yeşil bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu, bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanınin (FePc) olarak belirlenmiştir [30].

Ftalosiyanın'in ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra, Imperial Chemical Industry tarafından desteklenen Linstead ve grubunun 1929-1933 yılları arasında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerin yapıları aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyanınler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır [31]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Fakat ilk olarak Linstead'in önerdiği ftalosiyanınlerin yapısal formülü, makrohalkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını ve C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

Ftalosiyanınin daha yeterli yapısı Şekil 3.2'de gösterildiği şekilde Berezin tarafından önerilmiştir [32]. Noktalar makrohalkanın 16 π -elektronlarını ve benzen halkasının 24 π -elektronlarını göstermektedir. H₂Pc'nin iki imino hidrojen atomunun iç iyonizasyonu ile delokalize olmuş iki elektronu vardır. Bu nedenle ftalosiyanın kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmez.



Şekil 3.2 : Berezin tarafından önerilen, elektronların (noktalar) dağılımının

Gösterildiği ftalosiyanın yapısı

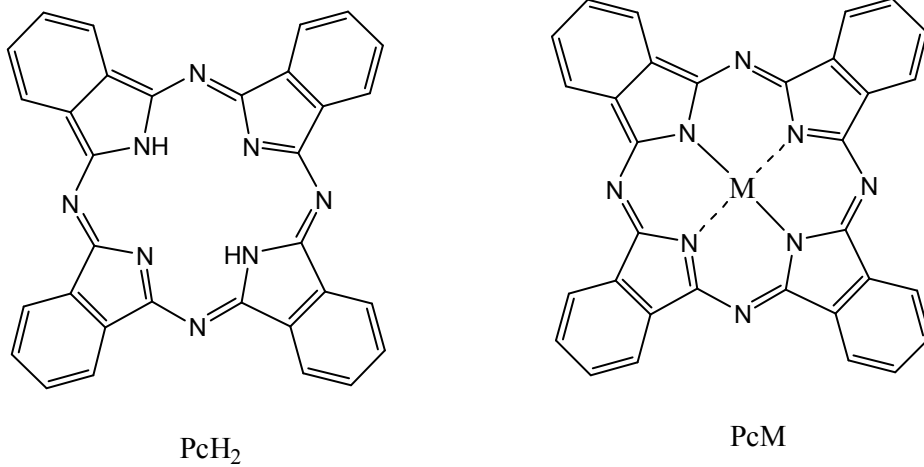
Porfirinlerin aksine tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınlerin, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmalarını yanı sıra, malzeme bilimde de uygulamaları mevcuttur [33]. Ftalosiyanınlerin birçok

kullanım alanında ilgi görmesinin sebebi, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Özellikle ftalosiyanin halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir.

Örneğin, moleküler yarı iletken olarak [34], yakıt hücrelerinde [35], non-lineer optik malzeme olarak [36], elektrofotografide [37], sıvı kristal olarak [38], elektrokromik madde olarak [39], optik veri depolamada [40], fotoelektrokimyasal hücrelerde [41], fotovoltaiik hücrelerde [42], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [43] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [44] kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninler, endüstriyel uygulamalarının çoğunda çözeltileri halinde kullanıldıkları için çözücü etkisi oldukça önemlidir. Mesela fotodinamik terapi için kullanılacak ftalosiyanin bileşiklerinin çözücü içinde agregasyon yapmaması istenir [45].

Ftalosiyaninler, birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuşlardır ve yapı X ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır.

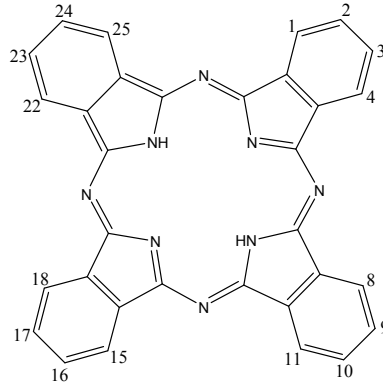


Şekil 3.3 : a) Metalsiz Ftalosiyanin (PcH₂), b) Metalli Ftalosiyanin (PcM)

Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir [46] olduğundan dolayı, bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak farklı 70'den fazla element kullanılmıştır. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı

dörttür. Ftalosiyanınların daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallere birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla aksene olarak koordine olur.

3.2 Ftalosiyanınların adlandırılması



Sekil 3.4 : Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

Metalsiz ftalosiyanınlar ‘serbest baz ftalosiyanın’, ‘dihidrojen ftalosiyanın’ (H_2Pc) ya da yalnız ‘ftalosiyanın’ (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyanınlarda (MPc) bulunan katyon ftalosiyanınından önce kullanılarak kısaltma yapılır (‘ $NiPc$ ’ gibi).

Ftalosiyanın halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Sekil 3.4’de görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel ‘p’ (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan ‘np’ (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır. ‘t’ Kısaltması dört izomere oluşan periferik olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyanınını belirler. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanın ‘ $H_2Pc-t-tb$ ’ olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde ‘ Pc ’ den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanınatonikel(II) ‘ $NiPc-onp-C_6$ ’ olarak

kısaltılır. Burada C₆ her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, - C₆ H₁₃) periferik olmayan sekiz alkil süstitüenti gösterir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksel ligand 'a' kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyanın türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24oktadodesiloksiftalosiyanınatosilisyum(IV)dihidroksit 'a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂' şeklinde kısaltılır.

3.3 Ftalosiyanınların sentez yöntemleri

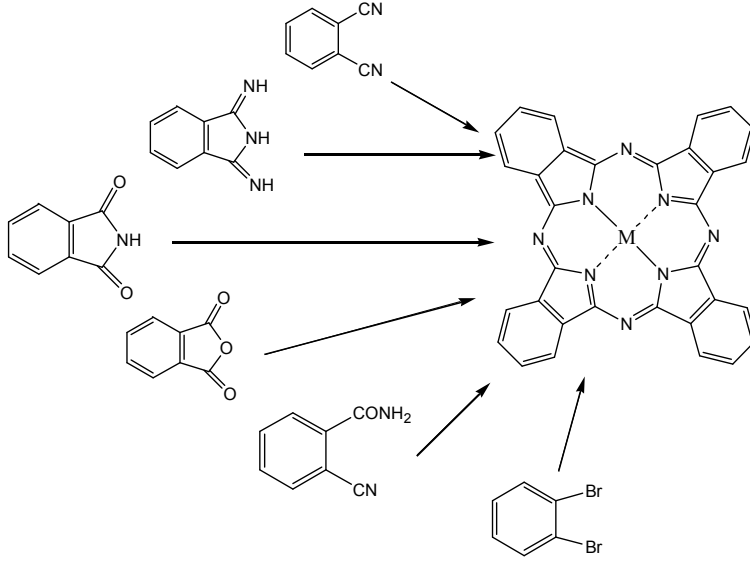
Birçok -disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyanın eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyanınların ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle solvent ile veya solventsiz gerçekleştirilir. Pentan-1ol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır.

Ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH₃ gibi bazı katalizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir.

Metalsiz ftalosiyanınları elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyanınların asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer. Li veya Na alkoksitler kullanıldığı zaman asit veya su ile muamelesinde kolaylıkla serbest baza dönüşürler. Solventsiz hazırlama 200 °C'de eriyik fazda hidrokinon gibi indirgeme ajanı ve ftalonitril ile gerçekleşir.

Birçok metalli ftalosiyanın, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden veya diiminoizoindolinden direkt olarak hazırlanır. Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit bile olsa asit işleme ile uzaklaştırılmaz. Reaksiyon koşulları makrosiklik halkanın periferik pozisyonundaki süstitüentler kadar metale bağlı olarak da değişir. Bakır(II) asetat veya çinko(II) asetat gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalicanhidrit ya da ftalimid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir. Metalsiz ya da Li-ftalosiyanın ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok metalli ftalosiyanın elde

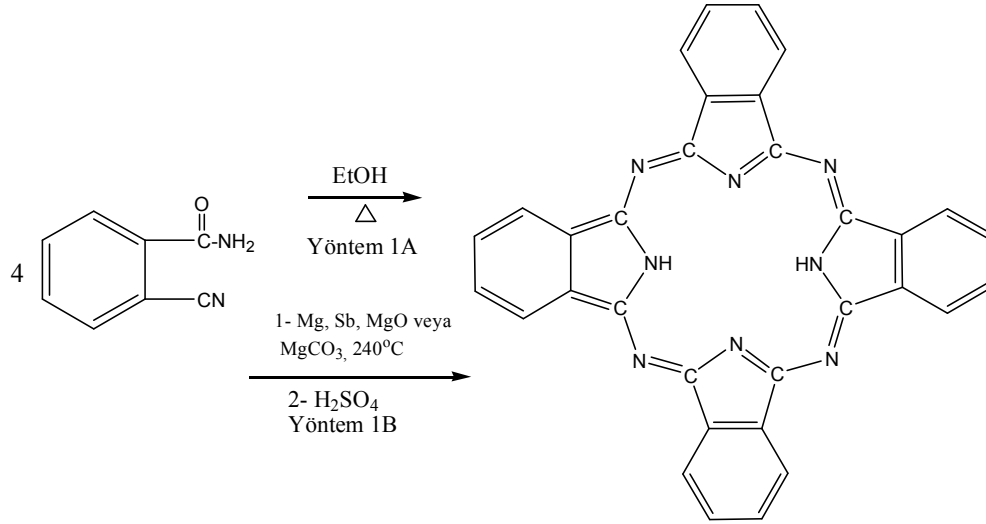
edilebilir. Metalsiz ftalosiyeninlerin birçok organik çözücünde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li-ftalosiyenin kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyenin ürünü, metal-iyon yer degistirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.



Şekil 3.5 : Ftalosiyenin sentez yöntemleri

3.3.1 *o*-Siyanobenzamid Kullanılması ile Sentezleme

Ftalosiyeninlerin ilk sentezi *o*-siyanobenzamidin etanolun kaynama sıcaklığında yoğunlaştırılmasıyla düşük verimde gerçekleştirilmiştir. (Yöntem 1A) Bu bileşiğin rengi mavidir. Linstead bu sonucu doğrulamış ve bu verimin magnezyum metali, antimon metali veya magnezyum oksit, magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzlarıyla 230 °C'nin üzerine ısıtıldığında %40'a kadar çıkabileceğini ayrıca bu metalli ftalosiyeninin soğuk derisik H₂SO₄ ile metalsiz hale geçirilebileceğini belirtmiştir[47] (Yöntem 1B)



Şekil 3.6 : o-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi

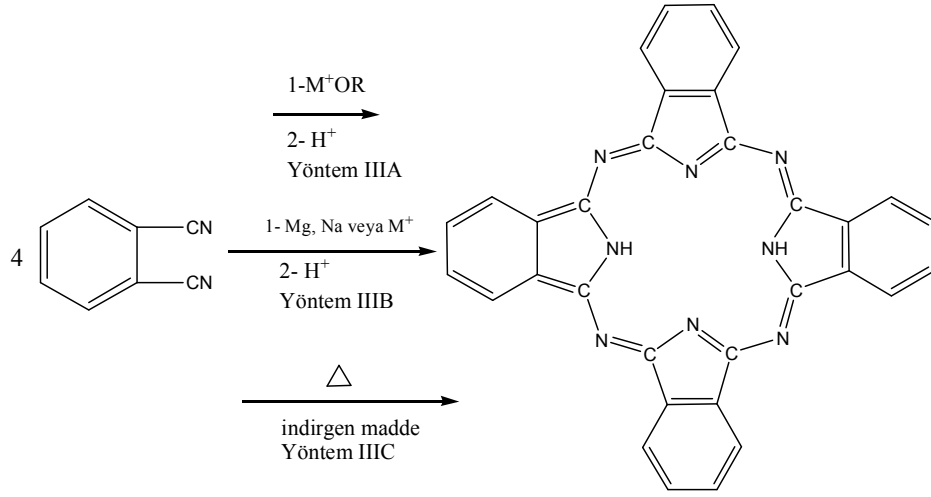
3.3.2 o-Dibromo Benzenden Ftalosiyanın Sentezi

Bu metod da, metal, metal halojenürler (MX₂) veya metaloksit kullanılır. Reaksiyon kaynama noktası yüksek bir çözücüde (TMU ve kinolin) yapılabildiği gibi, reaktantların karıştırılarak 300°C' de kızdırılmasıyla da olabilmektedir.

Ftalosiyaninler ekstrem şartlara karşı kararlı olduklarından, bu metolla 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 3.7. Yöntem IIIA).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise Mg ve ya Na metali ile 200°C' de metaloftalosiyanin ve buradanda konsantre H₂SO₄ ile muamelesi ile metalin uzaklaştırılması sonucu metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 3.7. Yöntem IIIB).

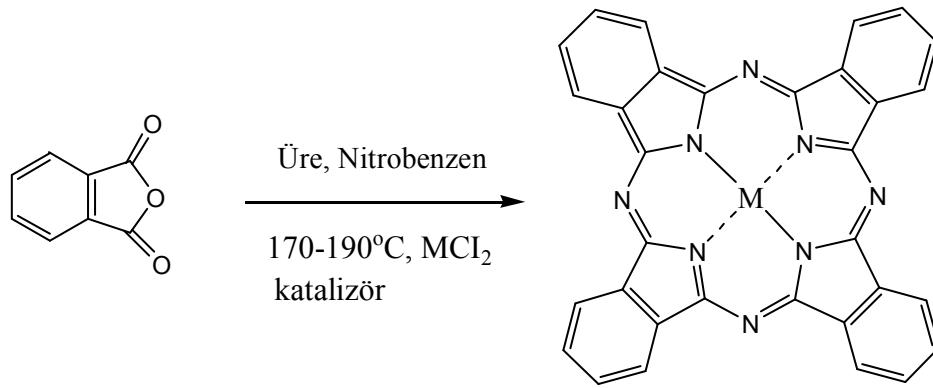
Hidrokinon, piridin ve ya 4,4'- dihidroksi benzen kullanılarak, substitüe ftalonitril kapalı bir tüpte 180°C' de reaksiyona sokularak metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 3.7. Yöntem IIIC) [47].



Şekil 3.7 : Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

3.3.3 Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten ftalosiyanın eldesi

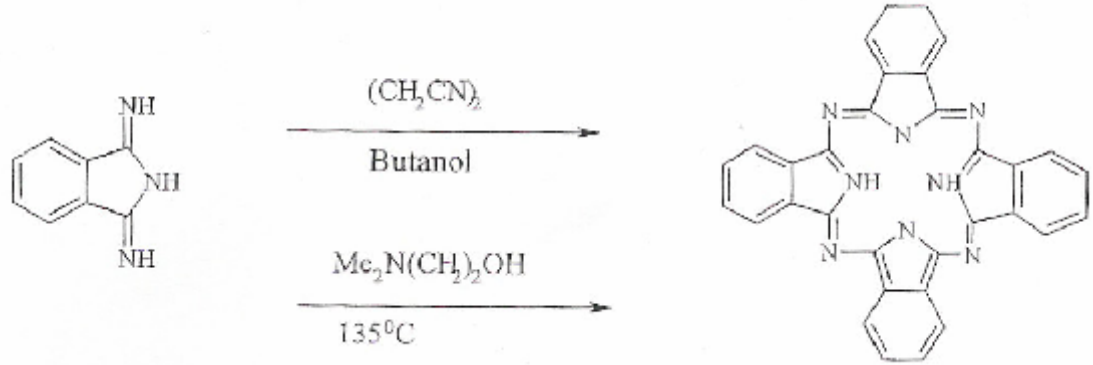
Nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücü içinde üre kullanılarak çeşitli metal tuzlarıyla metali ve ya metalsiz substitüe ftalosiyanınlar elde edilebilir. Metalin cinsine bağlı olarak (Mg, Li gibi) derişik H₂SO₄ ile muamele ederek metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi

3.3.4 1,3-Diiminoizoindolin Kullanılması ile Sentezleme

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizoindolin bileşiğinden de çeşitli ftalosiyanimler elde edilebilmektedir.



Şekil 3.9 : 1,3-diiminoizoindolin kullanılarak ftalosiyanim sentezi

Elvidge ve Linstead 1,3-diiminoizoindolini NiCl_2 ile sıcak formamidde ısıttıklarında %96 verimle metalli ftalosiyanimler elde etmişlerdir. 1,3-diiminoizoindolin bileşiği süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 ve %45 gibi verimlerle metallsiz ftalosiyanim oluşturulmuştur. Ayrıca iminoizoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde tek başına ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyanim vermiştir.

3.4 Ftalosiyanimlerin Özellikleri

3.4.1 Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanimler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid ve nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanim sentezi mümkün değildir. Ayrıca

ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır.

Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyeninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden kolayca ayrılabilir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyenin ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyeninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir. Ftalosiyeninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir.

Ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyeninler kolayca sülfonlanabilir fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyenin sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

3.4.2 Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri ve yapısı

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin ticari önem taşıyan α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında α -formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak γ formu vardır.

Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılardan β -formu α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidinin içinde çözünmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek olabilir. Daha karardlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir.

Ftalosiyenin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vs. metallerle doldurulur. Metallo ftalosiyenin molekülünün D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale

bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonik çapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzlemin dışına çıkar.

Süstitüent içermeyen ftalosiyanın moleküllerinin X-ışınları yapı analizleri π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir.

Süstitüent içermeyen ftalosiyanınlerde benzen halkaları benzoid yapılarını korurlar. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.

3.4.3 Ftalosiyanınlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanınler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyanınleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanınler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde ftalosiyanınler ise; aynı farklılıklar meydana gelmektedir.

Metalli bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli ftalosiyanınlerde π - π^* geçişleri; çözücü konsantresi ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyanınlerin kloroform içinde alınan UV-vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik ftalosiyanıninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de ise yeni bir bant meydana geldiği görülür.

Ftalosiyanınlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal

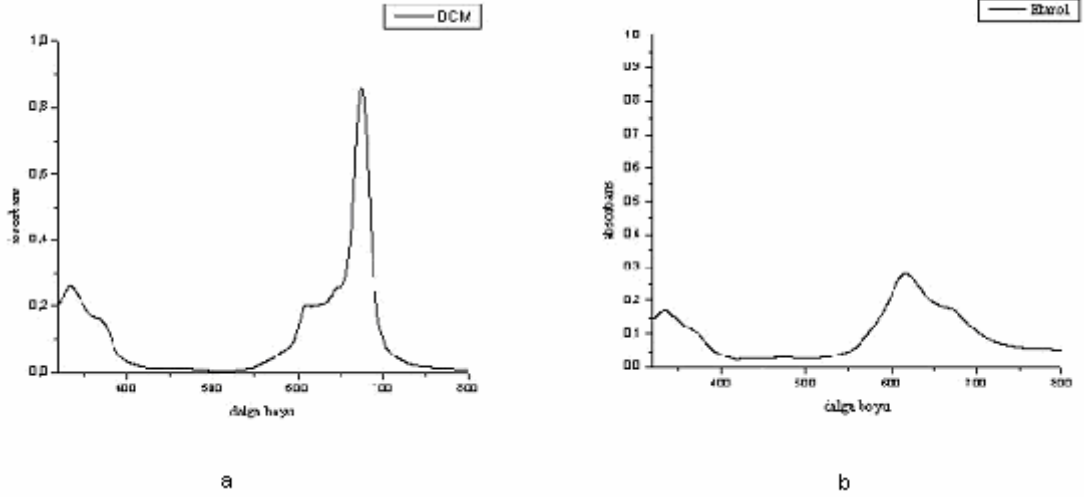
ftalosiyenin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{++}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $M= Pt^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ ve Ni^{2+} olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyenin molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M= Mn^{+2}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{++}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı üç değerli metal komplekslerinin kütle spektrumunda $[M=Al^{3+}, Mn^{3+}]$ kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir.

Oldukça ilginç özelliklere sahip nadir toprak metal ftalosiyenin komplekslerinin spektroskopik teknikler kullanarak moleküler ve elektronik yapıları hakkında daha sınırlı bilgi sahibi olunmasına karşılık, Lutesyum ftalosiyeninle ilgili çok geniş ve detaylı çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır.

3.4.4 Ftalosiyenlerde Agregasyon

Ftalosiyenler kendi yapısal özelliklerinden, çözüdüğü çözücünün özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyenlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder örneğin metalli ftalosiyenler metalsiz ftalosiyenlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler [49].

Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu>Fe>VO>Zn>Co>Al$ şeklindedir [50]. Agregasyonda çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyenlerin 675 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm' deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir (Şekil 3.11) [51].



Şekil 3.10 : Aynı metal ftalosiyaninin farklı iki solventteki UV-vis spektrumları a) NiPc UV-vis spektrumu ($2,156 \times 10^{-7}$ M, CH_2Cl_2) b) NiPc UV-vis spektrumu ($2,156 \times 10^{-7}$ M, Etanol)

3.4.5 Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe edilerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek artırılabilir [52]. Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Süstitüe olmamış metalli ftalosiyaninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşittirler. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri (Na, Li, K, Ca, Ba) içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar (alkali ve toprak alkali metallerin dışındaki metal atomlarını içerenler) bazı organik çözücülerde (kloronaftalen ve kinolin gibi) çözünürler.

Genelde tetra ve oktasüstitüe ftalosiyaninler araştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyaninlerin okta süstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [53]. Bu davranışın başlıca nedeni tetra süstitüe ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [54] ve simetrik

oktasübstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler.

Genel olarak çözünürlükleri yüksek olan ftalosiyeninlerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan çözünür ftalosiyeninlerin ticari değerleri daha fazladır.

3.5 Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerle bunların metali türevlerinde saflaştırma işlemi, süblimasyonla veya derişik sülfürik asitte ya da derişik nitrik asitte çözölüp süzüldükten sonra, buzlu suda çöktürme ile yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri karalılıklara bağıdır. Süstitüe ftalosiyeninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

Ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- a) Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyeninleri konsantre hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve sonrasında çözücünün uzaklaştırılması,
- d) Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uzaklaştırılması,
- e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkama,
- f) İnce tabaka kromatografisi (TLC),
- g) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC),

h) Süblimasyon yöntemi,

i) Jel-geçirgenlik yöntemi.

İyi çözünen ftalosiyanimler için en iyi saflaştırma yöntemi ekstraksiyon olarak önerilmektedir.

3.6 Uygulama Alanları

3.6.1 Boyama

Imperial Chemical Industry çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanimin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanimin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır.

Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir.

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

3.6.2 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarına karşı duyarlılıkları vardır.

3.6.3 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüye ftalosiyanim kompleksleri fotouyarıcı olarak kullanılır. Fotouyarıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur. Porfirin ve ftalosiyanimlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulduran yeni fotouyarıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotouyarıcı antikorla adreslenmektedir. Fotouyarıcı takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

3.6.4 Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanimlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu ,

^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPC'den ayrılır.

3.6.5 Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanınler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanınlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

3.6.6 Reaksiyon Katalizleme

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodların yerine MPC ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPC oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyanınler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotouyarıcı olarak da önerilmektedir. Ftalosiyanınler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyanınlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPC bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanınin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit daha sonra da karbon

monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

3.6.7 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

3.6.8 Diğer Alanlar

Metalli ftalosiyanınlar, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metallere” oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanınlar kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

3.6.9 Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanın makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunların içinde ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafülvalen vardır. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı

sağlamak için hem elektron verici hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistemin sentezi oldukça ilginç bir hedeftir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanın türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanın ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletkenenden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaiik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi son zamanlarda keşfedilen elektron çekici fullerenleri içeren kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

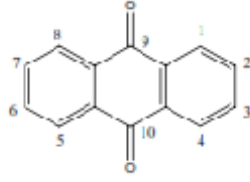
Bundan başka, ftalosiyanın malzemelerle nanometre boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanın molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

4. ANTRAKİNON

Antrakininler doğada bulunmasına rağmen 1835 yılında Laurent tarafından antrasenin nitrik asit ile yükseltgenmesi ile elde edilene kadar farklarına varılamamıştır. Antra kelimesi Yunanca' da kömür anlamına gelmektedir [55,56].

Doğal bir karşılığı olmayan azo boyalarından farklı olarak, en önemli doğal kırmızı boyaların tamamı antrakininlerdir. Antrakinin boyalarında, moleküldeki süstitüentin türü ve konumu rengi belirlemektedir. Bir kural olarak, basit antrakininlerde süstitüentin bazikliğı arttıkça batokromik kayma artar [57].

Antrakinin 9,10-dihidro-9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10 antrasendion olarak da bilinmektedir.



1, 4, 5 ve 8 konumları α , 2, 3, 6 ve 7 konumları ise β olarak tanımlanmaktadır. Antrakinonlar boyar madde üretiminde büyük bir öneme sahiptir.

4.1 Fiziksel Özellikleri

Antrakinon soluk sarı renkli, 286 °C’ da eriyen ve atmosfer basıncında 379-381 °C’ da kaynayan kristal yapılı bir katıdır. Alifatik alkoller ya da bilinen hidrokarbonlar içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır. Antrakinon en iyi asetik asitten ya da yüksek kaynama noktasına sahip olan nitrobenzenden ve diklorobenzen veya triklorobenzenen kristallendirilir. Antrakinonun metanol içerisinde soğurma absorpsiyon yaptığı dalga boyları 250 nm ($\epsilon = 4,98$), 270 nm ($\epsilon = 4,5$), 325 nm ($\epsilon = 4,02$) dir.

4.2 Kimyasal Özellikleri

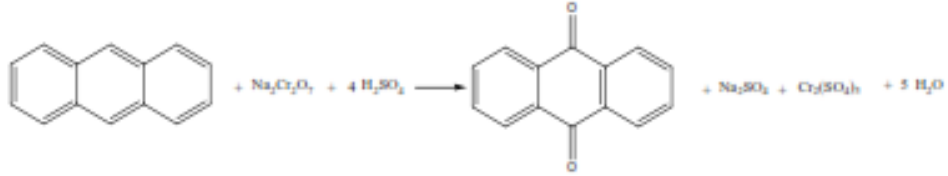
Antrakinonun çinko ve amonyak ile indirgenmesi sonucu iyi bir verimle ve yüksek saflıkta antrasen elde edilir. Antrakinonların özellikleri sıradan kinon veya gerçek ketonlarla çok az benzerlik gösterir. Ayrıca antrakinonlar ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı oldukça dayanıklıdır [56].

Antrakinon boyaları yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çok ilgi çekicidir. Ayrıca bu serideki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan boyalar sentezlemek mümkündür. Şöyle ki sadece aminoantrakinonlar sarıdan maviye kadar olan tüm aralığı kapsamaktadır [58].

4.3 Elde Ediliş Yöntemleri

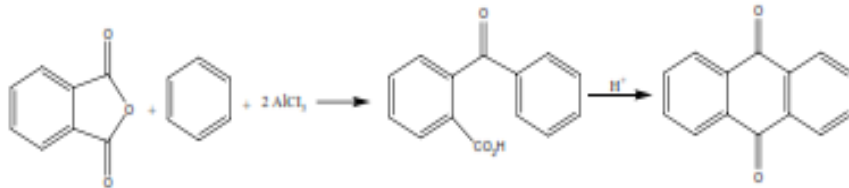
4.3.1 Antrasenin Yükseltgenmesi

Antarassenin antrakinaona yükseltgenmesi için kullanılan yükseltgenler dikromat, nitrik asit, moleküler oksijen ve ozon olarak belirtilmiştir. Bunlardan sadece dikromat prosesi endüstriyel olarak çok fazla kullanılmaktadır.



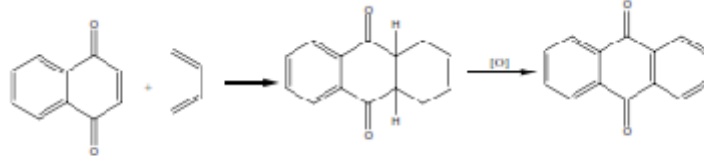
4.3.2 Fried-Crafts Reaksiyonu

Antrakinon üretiminde tercih edilen diğer bir yöntem de ftalik anhidritin alüminyum klorür varlığında benzen ile tepkimesi sonucu o-benzoilbenzoik asit elde edilmesi ve bunun asit katalizörlüğünde halka kapanmasının izlemesidir. İstenilen verimi elde etmek için her 1 mol ftalik anhidrit için 2 mol susuz alüminyum klorür kullanılmalıdır.



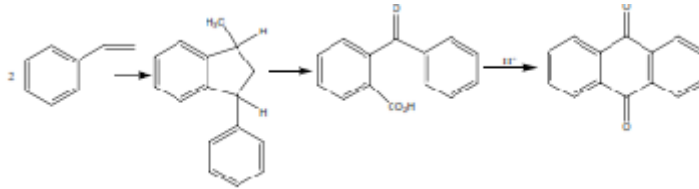
4.3.3 Diels-Alder Reaksiyonu

Antrakinin 1,4-naftokinonun az miktarda 1,3-bütadien içerisinde 100-110°C’ da etkileştirilmesi, ardından baz varlığında tetrahidroantrakininin hava ile yükseltgenmesi ile saf olarak elde edilir.



4.3.4 İndan’ın Yükseltgenmesi

Stirenin dimerleşmesi ile yüksek verimle 1-metil-3-fenilinden elde edilir. Sübstitüe indanın kimyasal ya da katalitik yükseltgenmesi, halkalaşma reaksiyonu sonucu antrakinin veren o-benzoilbenzoikasıit’ in oluşmasını sağlar.



5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Aletler

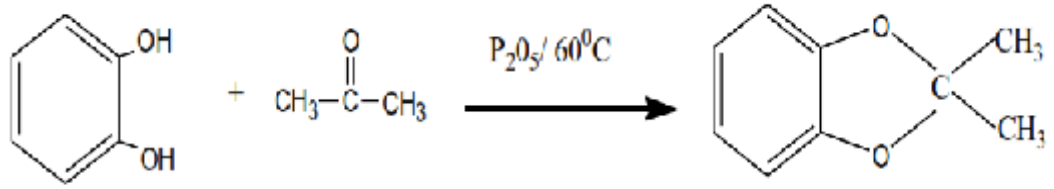
Infrared Spektrometresi	: Perkin Elmer, Spectrum BX, FT-IR
UV-Vis Spektrofotometresi	: UV-1601, UV-vis.
Spectrophotometer, Shimadzu	
NMR Spektrometresi	: VARIAN MERCURY (200 MHz)
Kütle Spektrometresi	: Mikromass Quatro LC/ULTİMA LC-MS/MS
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010

5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

1,8-Dikloroantrakinon, 2-(2-aminoethoxy)ethanol, trietilamin, 4-dimetilaminopridin, p-toluen sülfonil klorür, 3,4- dihidroksi maleonitril, Sezyum karbonat, Sodyum karbonat, Sodyum bikarbonat, Asetonitril, Diklorometan, N,N-dimetiletanolamin, Magnezyum sülfat, Dimetil formamit, silikajel, nötral alümina, mavi bant süzgeç kağıdı Merck, Fluka, Aldrich, Riedel de Haen ve Alfa Aesar firmalarından, kolon kromatografisi için kullanılan teknik çözücüler ise iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [59].

5.3. Başlangıç maddelerinin sentezi

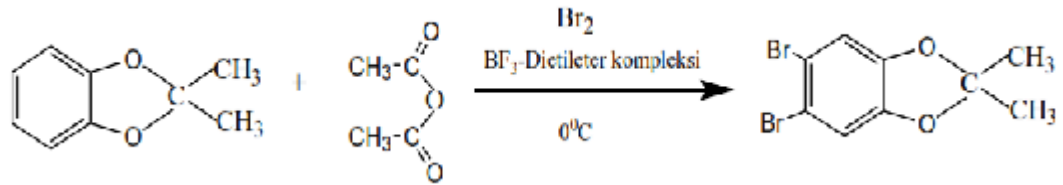
5.3.1 Katekolden Aseton Bileşiğinin Sentezi:



Şekil 5.1 : Katekolden Aseton Bileşiğinin Sentezi

250mL'lik bir balonda toluenden kristallendirilen katekolden(30g) tartıldı ve 70 °C'deki su banyosunda aseton(30mL) ile çözüldü. 10 dakika içinde sıcaklık kontrol edilerek azar azar P₂O₅ (48g) ilave edildi. Çözeltide kırmızı çamur gibi katı oluştu. Dekante edildi. Kırmızı renkli sıvı kısma %10'luk Na₂CO₃ (3g) ilave edildi ve iki faz oluştu. Kırmızı renk açılıp sarı hal aldı. Üst faz daha açık renkli alt faz daha yeşilimsi oldu. Bu iki faz birbirinden su buharı destilasyonu ile ayrıldı[60].

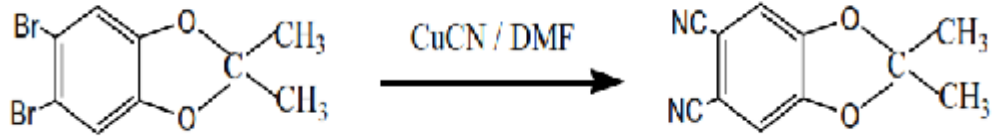
5.3.2 Aseton Bileşiğinin Bromlanması:



Şekil 5.2: Aseton Bileşiğinin Bromlanması

250mL'lik üç boyunlu bir balon alındı. Balonun ortadaki boynuna geri soğutucu ve üzerine gaz musluğu, yan boynuna termometre, diğer yan boynuna ise damlatma hunisi konuldu. Düzenek bu şekilde hazırlandıktan sonra balona aseton bileşiği (21,15g) konuldu. Üzerine taze destillenmiş asetanhidrit (67 mL) , BF₃-dietileter kompleksinden (0,4 mL) şırınga ile ilave edildi. Biraz karıştıktan sonra ayırma hunisine Br₂ (19,68 mL) konuldu. Sıcaklık 0 °C'yi geçmeyecek şekilde damlatma hunisindeki brom damlatılmaya başlandı. Damlatma 3,5 saatte tamamlandı. Bromun damladığı yerlerde sarı renkli çökelek oluştu. Damlatma bitince kırmızı renkli çözeltinin içinde sarı çökeltiler gözlemlendi. Bu karışım %10'luk Na₂CO₃ (30g) çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan kristaller gooche krozeden süzüldü [61].

5.3.3 Bromlu Maddenin Nitrillenmesi:

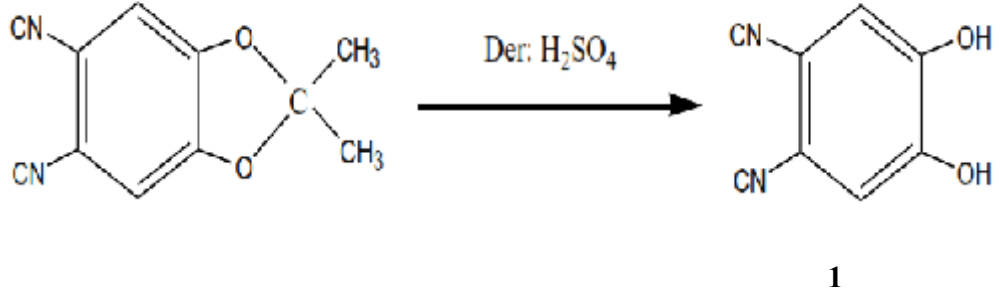


Şekil 5.3: Dibromlu Aseton Bileşiğinin Nitrillenmesi

300 mL'lik tek boyunlu bir balona bromlu madde (10,05g) , CuCN (14,58g) ve kuru DMF (120mL) konulup argon atmosferinde degaz edildi. Refluks olduktan sonra (3,5 saat) ısıtıcısı kapatıldı ve gece boyunca karıştı. Oluşan siyah çözeltiliye kloroform eklenip mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzüldü. Daha sonra 5 kez su (5x400mL) ile yıkandı ve organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. MgSO₄ ü gidermek için yeniden süzüldü ve süzüntü evapore edildi. Elde edilen yeşil katıya kolon yapıldı[62]. Sonuç olarak beyaz toz toz kristali olan nitrilli madde elde edildi.

E.n : 193 °C (0,92g; Verim %9).

5.3.4 4,5-Dihidroksi-1,2-ftalonitril hidrolizi:

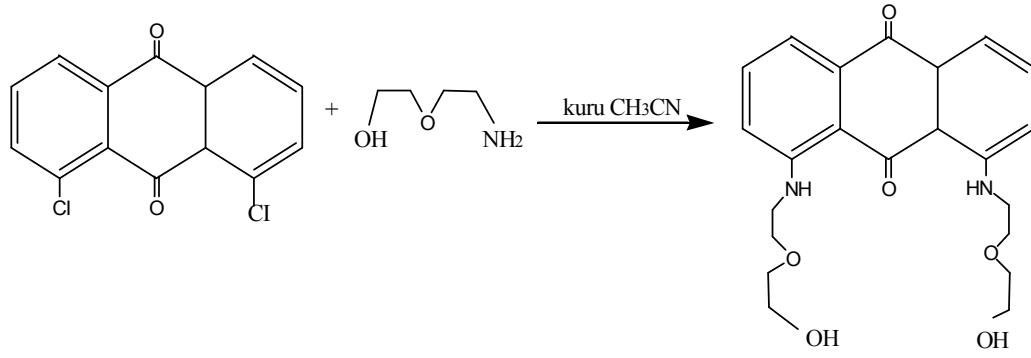


Şekil 5.4: Dinitrillenen Maddenin Hidrolizi

Nitrilli madde bir beherde derişik H_2SO_4 ile iyice karıştırıldı ve su ilave edildi. Buz banyosundaki behere su ilave edilince renk değişti ve ince ince kristaller oluştu. Oluşan kristaller gooche krozeden süzüldü ve kloroform ile yıkanıp kurutuldu.

5.3.5 1,8 bis-[2-(2-hidroksi-etoksi) amino]-antrakinin sentezi

1,8-Dikloroantrakinin (4.12g, 14mmol) argon atmosferinde 2-(2-aminoethoxy)ethanol (14.44 ml, 137.2 mmol) CH_3CN 'deki (400ml) çözeltilisine ilave edildi. Reflux sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına getirilip, evapore edildi. Geriye kalan katı CH_2Cl_2 (400 ml) ile çözüldü. Organik faz saf su (3x 80 ml) ile yıkandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve evapore edildi. Geriye kalan mor renkli katı kolon kromatografisi [SiO_2 : kloroform] ile saflaştırıldı[63] E.n : 103-105 °C (1,02g; Verim %25).

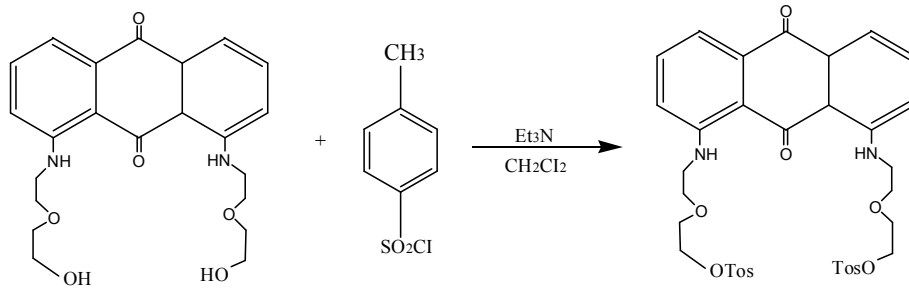


2

Şekil 5.5: [2] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

5.3.6 1,8- bis-[2-(2-tosiloksi etoksi) amino]-antrakinon sentezi

Çift cidarlı kaba, 2 nolu bileşiğin (2 g, 4.83 mmol) kloroformdaki (30 mL) çözeltisi , trietilamin (7.2 ml, 51.4 mmol) ve 4-dimetilaminopiridin (0.04g) konuldu. Kriyostat -5 °C'ye getirildi, p-toluen sülfonil klorürün (9,8 g, 52,4 mmol) CH₂Cl₂'deki (25 mL) çözeltisi 0°C altında olacak şekilde damla damla 2 saatin üzerinde reaksiyon ortamına damlatıldı. Karışım, bir gece oda sıcaklığında karıştıktan sonra, diklorometan (20 ml) eklendi. Organik faz NaHCO₃ (3 x20 ml) ile yıkandı, MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve evapore edildi [64]. Kalan mor renkli katı soxhlet ile saflaştırıldı. E.n : 116-117 °C Verim 0,19 g; (%84,76).



2

3

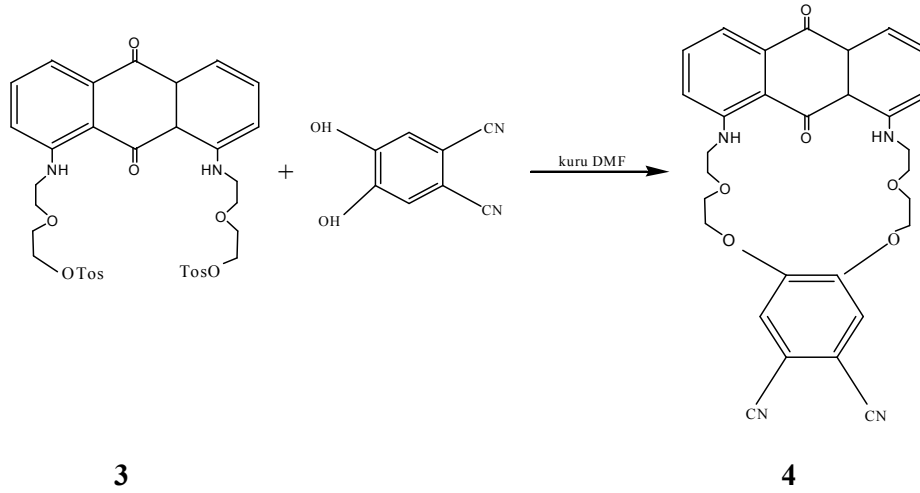
Şekil 5.6 : [3] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

5.4 Orijinal maddelerin sentezi

5.4.1 5,28-dioksa-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodekahidro-4aH-4,6-metantribenzo[e,n,q][1,4,7,10,13,19]tetraoksadiazasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril sentezi [3]

250 ml'lik iki boyunlu balona (0.45 g; 0.62 mmol) **3** nolu bileşik, (0.1 g; 0.62 mmol) 3,4-dihidroksi ftalonitril , (0.57 g; 1.75 mmol) CsCO₃ ve 40 ml DMF konuldu, sistem degaz edildi ve 75 °C 'de 10 gün ısıtıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı evapore edildi. Geriye kalan katı madde 20 mL diklorometan ile çözüldü. Karışıma % 10 luk NaCO₃ çözeltisinden 25 ml eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Fazlar ayrıldıktan sonra su fazı (3x20 mL) diklorometan ile ekstrakte edilip birleştirilen organik fazlar MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Mavi banttan süzülen çözeltinin çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan mor renkli katı kolon kromatografisi [SiO₂: Etilasetat/Hekzan (2:1)] ile saflaştırıldı. E.n : 113-114 °C Verim 0,1 g; (%22,2).

Elementel Analiz	: C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₆
Hesaplanan (%)	: C, 66.91; H, 4.83; N,10.41
Bulunan (%)	: C, 66.68; H, 5.19; N,10.78
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3045 (ArH), 2963-2867 (CH ₂), 1670 (C=O), 2229 (C≡N)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.85(m, 2H, Ar-H), 7,60 (d, 2H, Ar-H), 7.38(m, 2H, Ar-H), 4.40(s, 2H, NH), 4.0(s, 8H, -CH ₂ - O),3.20(s, 8H, -NH-(CH ₂) ₂ -O), 8.15 (m, 2H, Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 163.2, 156.2, 147.6, 137.3, 135.2, 134.7, 134.1, 133.5, 126.7, 126.0, 115.6
MS (m/z)	: 539 [M+1] ⁺ , 556 [M+H ₂ O] ⁺

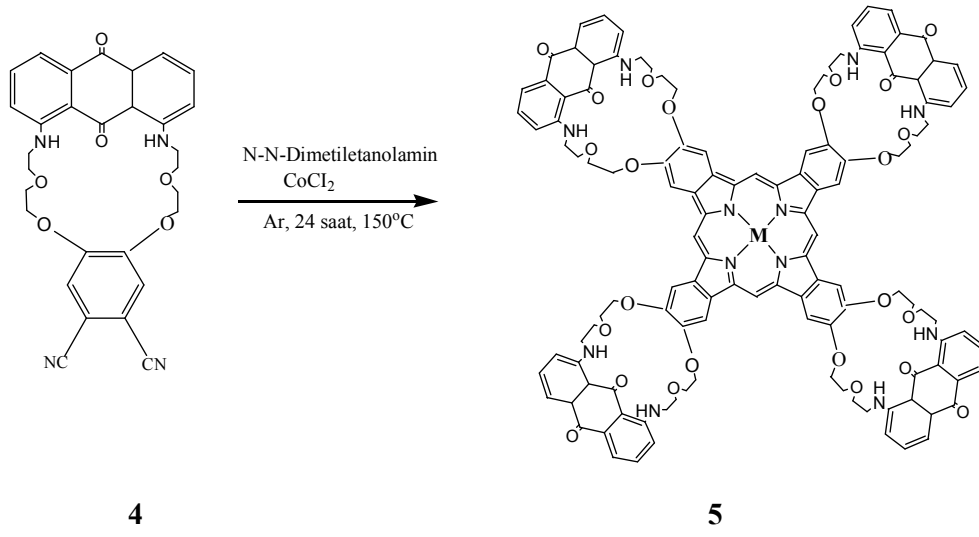


Şekil 5.7 : [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

5.5. Kobalt Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpüne; 4 no' lu bileşik (0.16g, 0.3 mmol) , susuz CoCl_2 (0.01g, 0.08mmol) konularak N,N-dimetiletanolamin (1 ml) de çözüldü. Sistem argon atmosferinde 150 °C'de 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı su, soğuk etanol ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. E.n > 300 °C Verim 0,1 g; (%18).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{120}\text{H}_{104}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Co}$
Hesaplanan (%)	: C, 65.15; H,4.7; N, 10.13
Bulunan (%)	:C, 65.52; H,4.33; N,10.45
IR (KBr tablet), (cm^{-1})	: 3058 (ArH), 2940 (CH_2), 1629 (C=N).
MS (m/z)	: 2210 $[\text{M}]^+$, 2212 $[\text{M}+2]^+$



Şekil 5.8: [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Periferal konumda aza-oksa polieter grubuna bağlı antrakinon grubu bulunduran metalloftalosiyani sentezleyebilmek için öncelik süstitüe dinitril bileşiğinin (4) sentezlenmesi gerekmektedir.

Bu bileşiği sentezleyebilmek için öncelikle; 1,8- bis [2-(2-tosiloksietoksi) amino]-antrakinon (3) ve 4,5-dihidroksi 1,2-ftalonitril (1) bileşiklerinin sentezleri literatüre göre gerçekleştirildi.

Sentezlenen yeni bileşik (3) ile ilgili spektral ve analitik veriler önerilen yapı ile uyum göstermektedir. Bu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 8.15, 7.85, 7.60$ ve 7.38 ppm değerlerinde gözlenen sinyaller antrakinon grubuna ait kimyasal kayma değerlerine karşılık gelmektedir. Makrosiklizasyonla birlikte tosil grubuna ait sinyallerin kaybolması ve benzene ait sinyalin ortaya çıkması oluşumu desteklemektedir. Poli eterik gruplara ait kimyasal kayma değerlerinde değişiklik gözlenmemesi beklenen bir sonuçtur. Yeni bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumundaki değerler başlangıç maddeleri ile uyumludur. Yeni bileşikte $\delta = 163.2$ ve 115.6 değerlerinde gözlenen C=O ve C≡N karbonlarına ait sinyallerin gözlenmesi sentezlenen bileşiğin hedeflenen bileşik olduğunu ortaya koymaktadır.

Bileşiğe ait (4) IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ait gerilme frekansları sırası ile 1672 ve 2229 cm^{-1} 'de gözlenmesine karşılık, tosil grubuna ait spesifik gerilme frekansının kaybolması da sentezin gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Öte yandan yeni bileşiğe ait elementel analiz ve kütle değerleri [$m/z = 539(\text{MH})^+$] de aynı kanıyı desteklemektedir.

Makrosiklik süstitüe dinitril bileşiğinin (4) anhidro CoCl_2 ve N,N-dimetiletanolamin (anhidro baz) ortamında siklotetramerizasyonu sonucu oluşan kobalt ftalosiyani yapısı elementel analiz, IR, MS ve UV-vis spektroskopi teknikleri ile incelendi. Kobaltın paramanyetik olması sebebiyle NMR spektrumları sağlıklı olmayacağından belirtilen tekniklerle yapısal inceleme yapıldı.

Bileşiğe ait IR spektrumunda nitril grubuna ait karakteristik (C≡N) gerilme frekansının (2229 cm^{-1}) kaybolmasına karşılık azometin grubuna ait (C=N) gerilme

frekansının 1629 cm^{-1} ortaya çıkması ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Elementel analiz ve kütle spektrum değerleri de aynı oluşumu teyid etmektedir.

Kobalt (II) ftalosiyanınin UV-vis spekturmunda 685 nm 'de belirgin şekilde ortaya çıkan tek Q bandı yapının D_{4h} simetrisinde bir metalftalosiyanın olduğunu [65] ortaya koymaktadır. Bu absorpsiyonun ftalosiyanınler için karakteristik olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığını söylemek mümkündür[66]. Bu geçişin HOMO orbitallerinden LUMO orbitaline geçişe karşılık geldiği ifade edilebilir[67]. Spektrumdaki UV bölgede ortaya çıkan diğer absorpsiyonların ($\lambda = 367$ ve 310 nm) sores bandı (B bandı) ile ilgili oldukları bilinen bir gerçektir.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Gündüz, T.**, Koordinasyon Kimyası, A. Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [2] **Kettle, S.F. A.**, Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New York, 1998.
- [3] **Bekaroğlu, Ö.**, Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [4] **Welcher, F.J.**, Organic Analytical Reagents, Vol. 1, Van Nostrand, New York, 1947.
- [5] **Smith, P. A. S.**, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
- [6] **Schauzer, G. N. ve Kohnle, J.**, **Coenzym B-Modelle**, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
- [7] **Pedersen, C. S.**, Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
- [8] **Busch, D. H.**, Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
- [9] **Liotta, C. L.**, Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1978.
- [10] **Lindoy, L. F.**, The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [11] **Tunalı, N. K., Özkar, S.**, Anorganik Kimya, Gazi Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
- [12] **Lindoy, L. F. ve Busch, D. H.**, Preparative Inorganic Reactions, Vol. 6, Interscience, New York, 1971.
- [13] **Curtis, N. F.**, Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 3-47.
- [14] **Truex, T. J. ve Holm, R. H.**, Nontemplate Synthesis of an Unsaturated Tetraaza [14] Macrocycle and Its Metal(II) Complexes, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 285-286.
- [15] **Kyba, E. P., Hegelson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D. J.**, Host-guest complexation. 1.concept and illustration, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2564-2571.
- [16] **Cram, D. J.**, The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.

- [17] **Katsuhiko, A., Toyoki K.**, Supramolecular Chemistry-Fundamental and Applications Advanced Textbook.
- [18] **Constable, E.C.**, Metals and Ligand Reactivity, (1990).
- [19] **Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K.**, Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, *Angew. Chem. Internat.*, Edit 11 (1972) 16-25.
- [20] **Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K.**, Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, *Angew. Chem. Internat.*, Edit 11 (1972) 16-25.
- [21] **Pedersen, C. S.**, Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7017-7036.
- [22] **Dietrich, B., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P.**, Diaza-Polyoxa-Macrocycles et Macrobi- cycles, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2885-2888.
- [23] **Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P. ve Blanzat, J.**, Syntheses Et Propriete Physiques de Systemes vDiaza-Polyoxa-Macrobicycliques, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1629-1645.
- [24] **Dietrich, B., Lehn, J.-M. ve Sauvage, J.-P.**, Oxathia-macrobicyclic Diamines and their "Cryptates", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1055-1056.
- [25] **Dann, J. R., Chiesa, P. P. ve Gates, J. W.**, Sulfur-Containing Large-Ring Compounds. The Preparation of 4,7,13,16-Tetraoxa-1,10-dithiaacyclooctadecane and Related Compounds, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1991-1995.
- [26] **Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M. ve Christensen, J.J.**, Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses. The Preparation of Thia-Crown-5,6 and 7 Compounds (1,2), *J. Heterocyclic Chem.*, 11 (1974) 45-49.
- [27] **Pelissard, D. ve Louis, R.**, Ligands Macrocycliques Pentedendates, *Tetr. Letters*, 13 (1972) 4589-4592.
- [28] **Braun A., Tcherniac J.**, *Ber. Dtsch. Chem.Ges.*, 1907, 40, 2709.
- [29] **De Diesbach H., Von der Weid E.**, *Helv. Chim. Acta*, 1927, 10, 886.
- [30] **Gregory P.**, *J.Porphyr. Phthalocyanines*, 2000, 4, 432.
- [31] (a) **Linstead R.P., Lowe A.R.**, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1031 (b) Linstead R.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 1016
- [32] **Berezin B. D.**, *Khim. Tekhnol.*, 1959, 2, 165.
- [33] **Hanack M., Lang M.**, *Chemtracts*, 1995, 8, 131.
- [34] **Simon J., Andre J.**, *Journal of Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985, 73.
- [35] **Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D.**, Mantareva V.N., Krastev K.K., *Photochem. Photobiol. B*, 1993, 21, 155.
- [36] **Nalwa H.S.**, Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.

- [37] **Gregory P.**, *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991,59.
- [38] **Van der Pol J.F.**, Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liq. Crys.*, 1989, 6, 577.
- [39] **Law K.Y.**, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 449.
- [40] **Kuder J.E.**, *Journal of Imaging Science*, 1998, 32, 51.
- [41] **Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A.**, Seymour P., *Pure App. Chem.*, 1986, 58, 1467.
- [42] **Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N.I.**, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 1745.
- [43] **Takano S., Enokida T., Kambata A.**, *Chem. Lett.*, 1984, 2037.
- [44] **Battenberg A., Breidt V.F., Vahrenkamp H.**, *Sensors & Actuators. B*, 1996, 30, 29.
- [45] (a) **Darwent J.R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.C.**, *Coord Chem.Rev.*, 1982, 44, 83. (b) **Darwent J.R.**, *Chem. Commun.*, 1980, 805.
- [46] **Lever A.B.P.**, *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965, 7.
- [47] **Atilla, D.**, Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora tezi, G.Y.T.E., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002
- [48] **De Biesbach, H., Von Der Weid, E.**, *Helv.*, 10 (1927) 886.
- [49] **Sielcken O.E., Van Tilborg, Roks M.M., Hendriks R., Drenth W. ve Nolte R.J.M.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4261.
- [50] **Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P.** *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996, 400.
- [51] **Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M. ve Sluyters J.H.**, *J.Phys. Chem.*, 97 (1993) 6069.
- [52] **Dennis K. P. ve Ng. C. R.** *Chimie* 6 (2003) 903.
- [53] **Eberhardt W. and Hanack M.**, *Synthesis*, (1997) 95.
- [54] **Hanack M. ve Lang M.**, *Adv. Mater.*, 1994: 6; 819.
- [55] **Othmer K.**, “Anthraquinone”, *Encyclopedia of chemical technology*, *JohnWiley Sons, Inc*, Zurich, 2: 701-750 (1978).
- [56] **Canbulat M.**, Bazı Antrakinon Boyar Maddelerinin Sentezlenmesi
Yüksek Lisans Tezi (2006) ANKARA
- [57] **Hunger K.**, “Industrial dyes-chemistry, properties and applications” *Wiley-VCH Verlag GmbH*, United States of America, 35-37, 178-180,201-205 (2003).
- [58] **A.V.Ivashchenko.**, “Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display”, *CRC Press*, Boca Raton, 1-11 (2002).

- [59] **Perrin, D.D., Armarego, W. L. F.**, Purification of Laboratory Chemicals Third Edition (1938).
- [60] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 54(1935) 995-1010.
- [61] Y. Of American Chemical soc. Vol. 73 P:480 1951.
- [62] **A.V. İvamov, P.A,Svinareva,L.G. Tomilava and N.S.Zefirov** Russian Chemical Bulletin,İnternatiol Edition, Vol.50, No.5 PP.919-920, May.2001.
- [63] **Do Young Han, Jun Myung Kim, Hyo Sung Jung, Young Hoon Lee, Jun Feng Zhang, Jong Seung Kim.**, Tetrahedron Letters, ES IPT-based anthraquinonylcalix[4] crown chemosensor for In⁺³ , Vol 51 (2010) 1947-1951.
- [64] **Theodore Hazarides, Andrea Barbieri Cristiana Sabatini, Francesca Barigelletti, Harry Adams, Michael D.Ward** Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 814-824.
- [65] **H.Kantekin, İ.Değirmencioğlu, Y.Gök** “Synthesis and Characterization of a Novel Dilloop Macrocycle Substituted Phthalocyanine” Acta Chim. Scand., 53(1999) 247-252.
- [66] **Y.Gök, H.Kantekin, A.Bilgin, D. Mendil, İ. Değirmencioğlu**, “Synthesis and characterization of new metal-free phthalocyanine substituted with four diazatetrathia macrobicyclic moiety” Chem. Commun. 285-286 (2001).
- [67] **N .Kabay, S.Söyleyici, Y.Gök** The Synthesis and characterization of novel metalloporphyrizone countaining crown ether linked calix[4] arene moiety” Inorg. Chem. Commun. 12, 304-307 (2009).

8. EKLER

EK A.1 : (4) Nolu bileşiğin IR spektrumu

EK A.2 : (4) Nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu

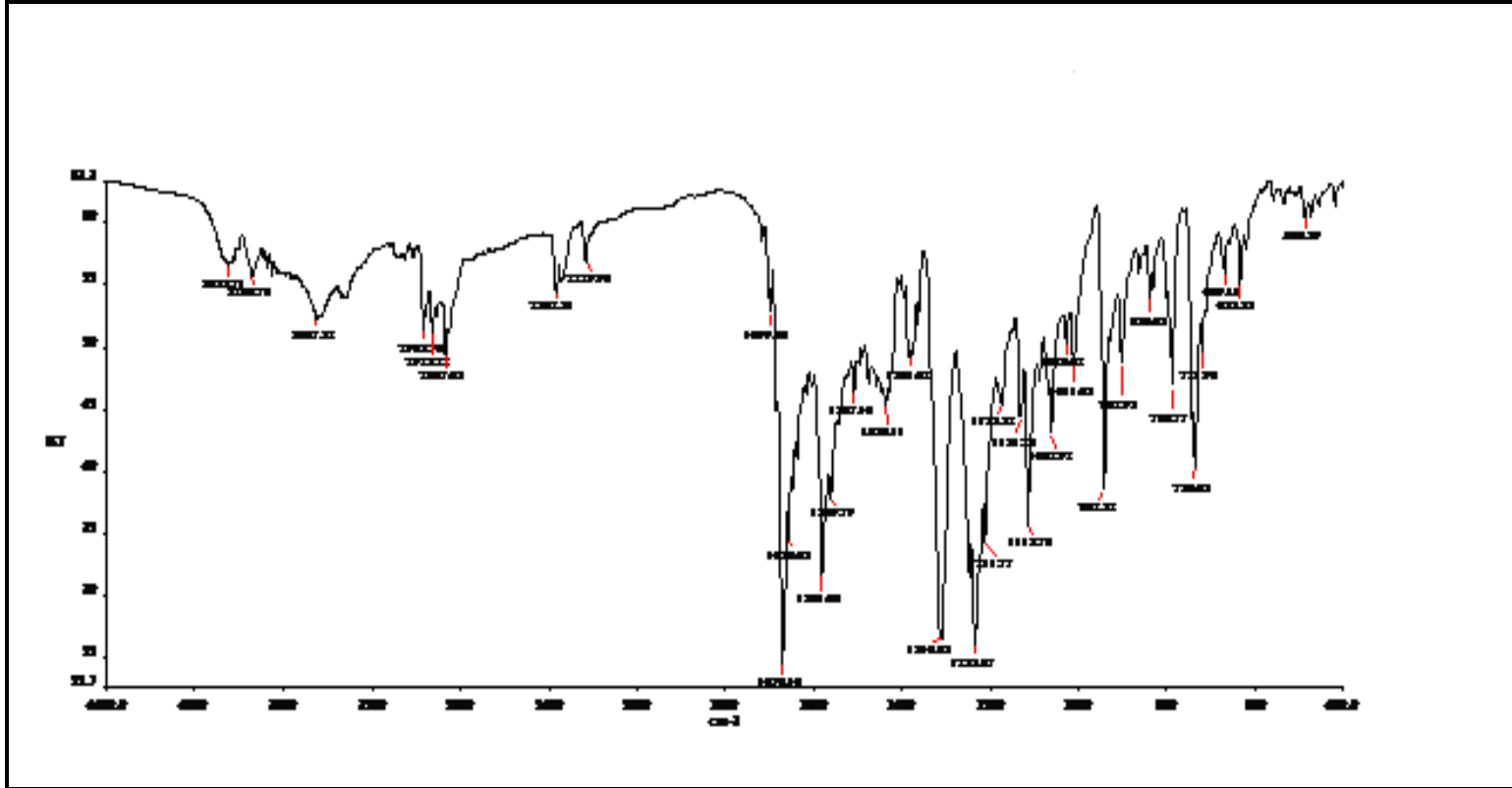
EK A.3 : (4) Nolu bileşiğin ^{13}C spektrumu

EK A.4 : (4) Nolu bileşiğin kütle spektrumu

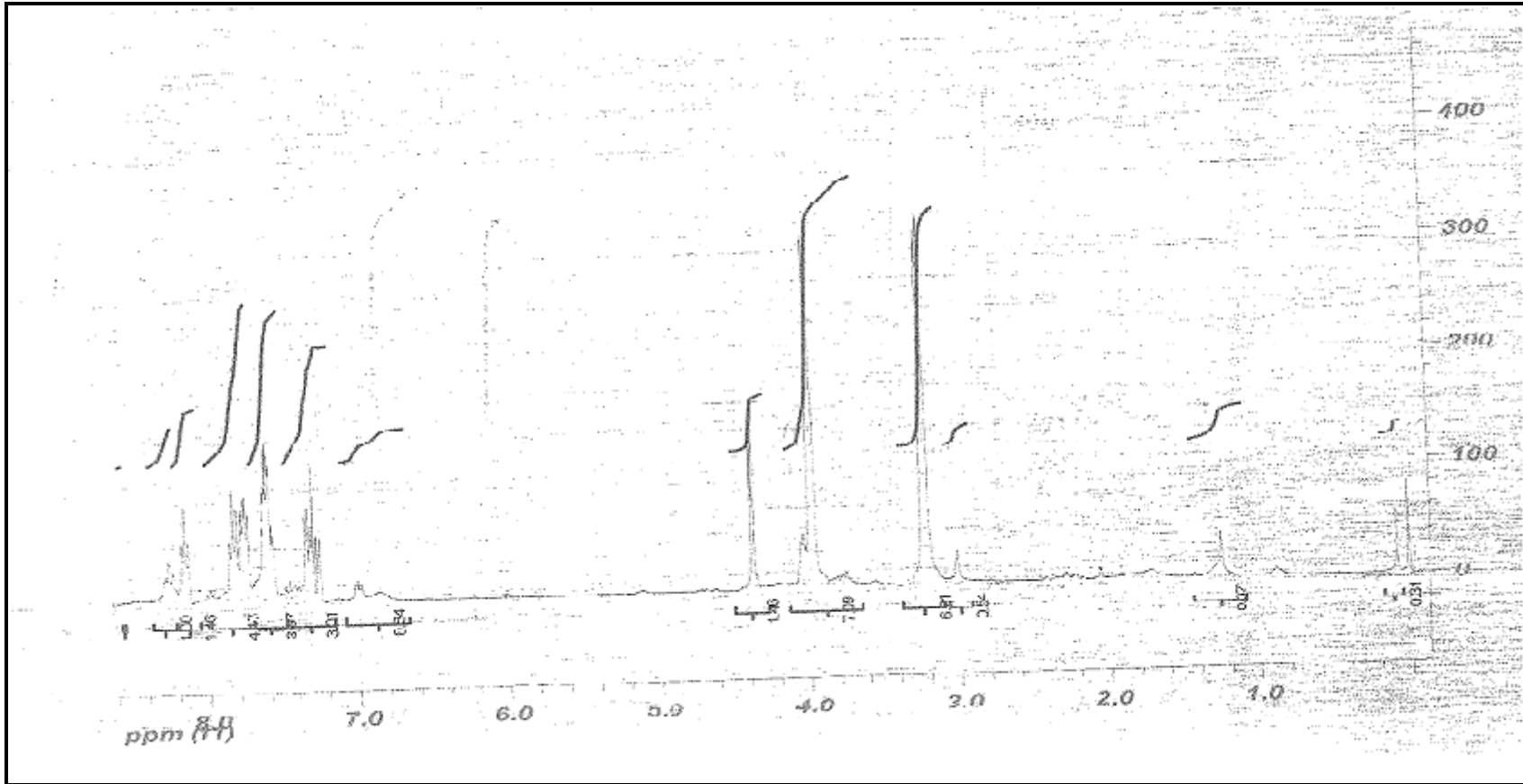
EK A.5 : (5) Nolu bileşiğin IR spektrumu

EK A.6 : (5) Nolu bileşiğin kütle spektrumu

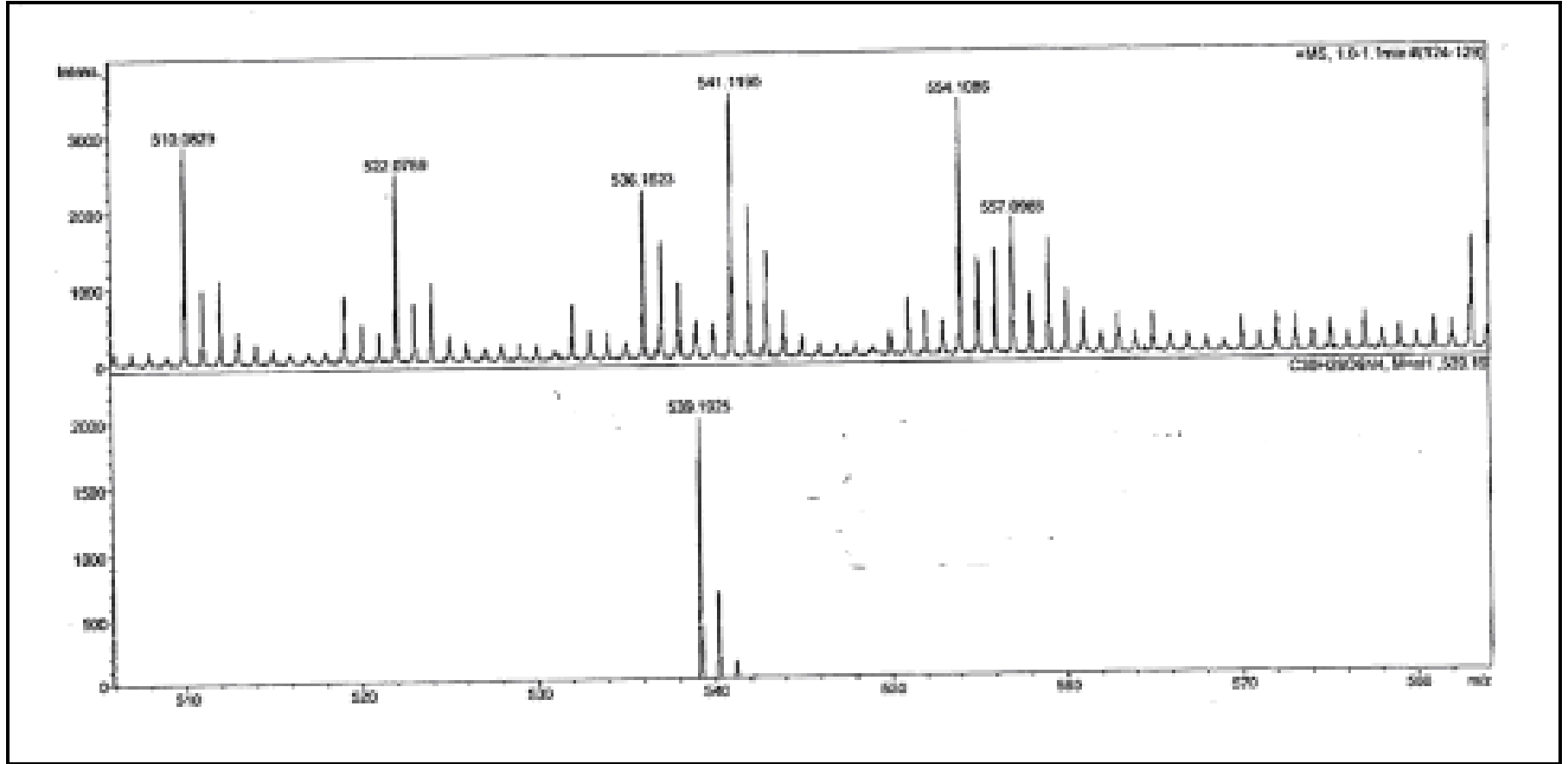
EK A.7 : (5) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu



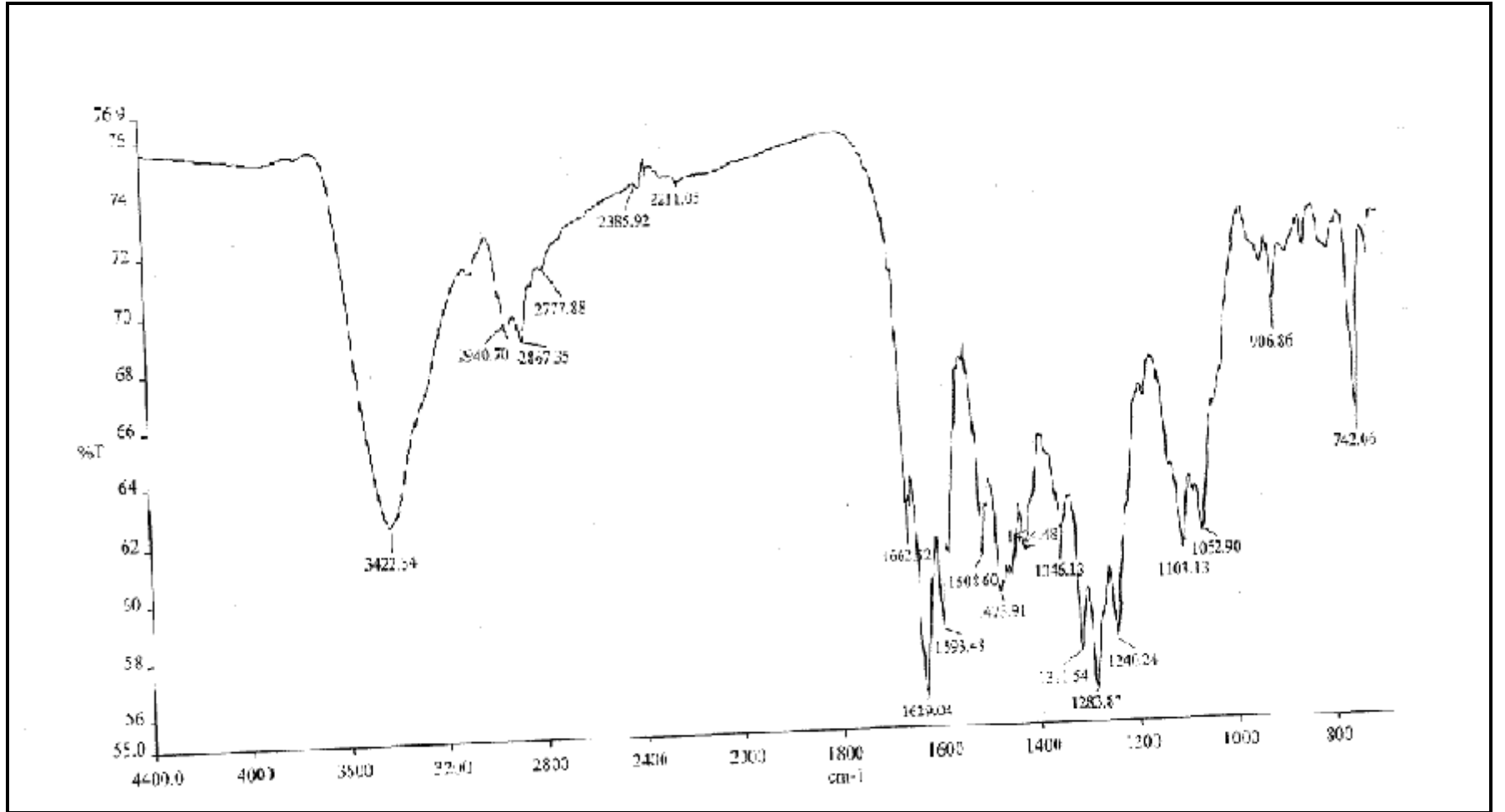
Şekil A.1 : 5,28-dioksa-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodekahidro-4aH-4,6-metantribenzo[e,n,q][1,4,7,10,13,19]tetraoksadiazasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril [4] Bileşiğinin IR Spektrumu



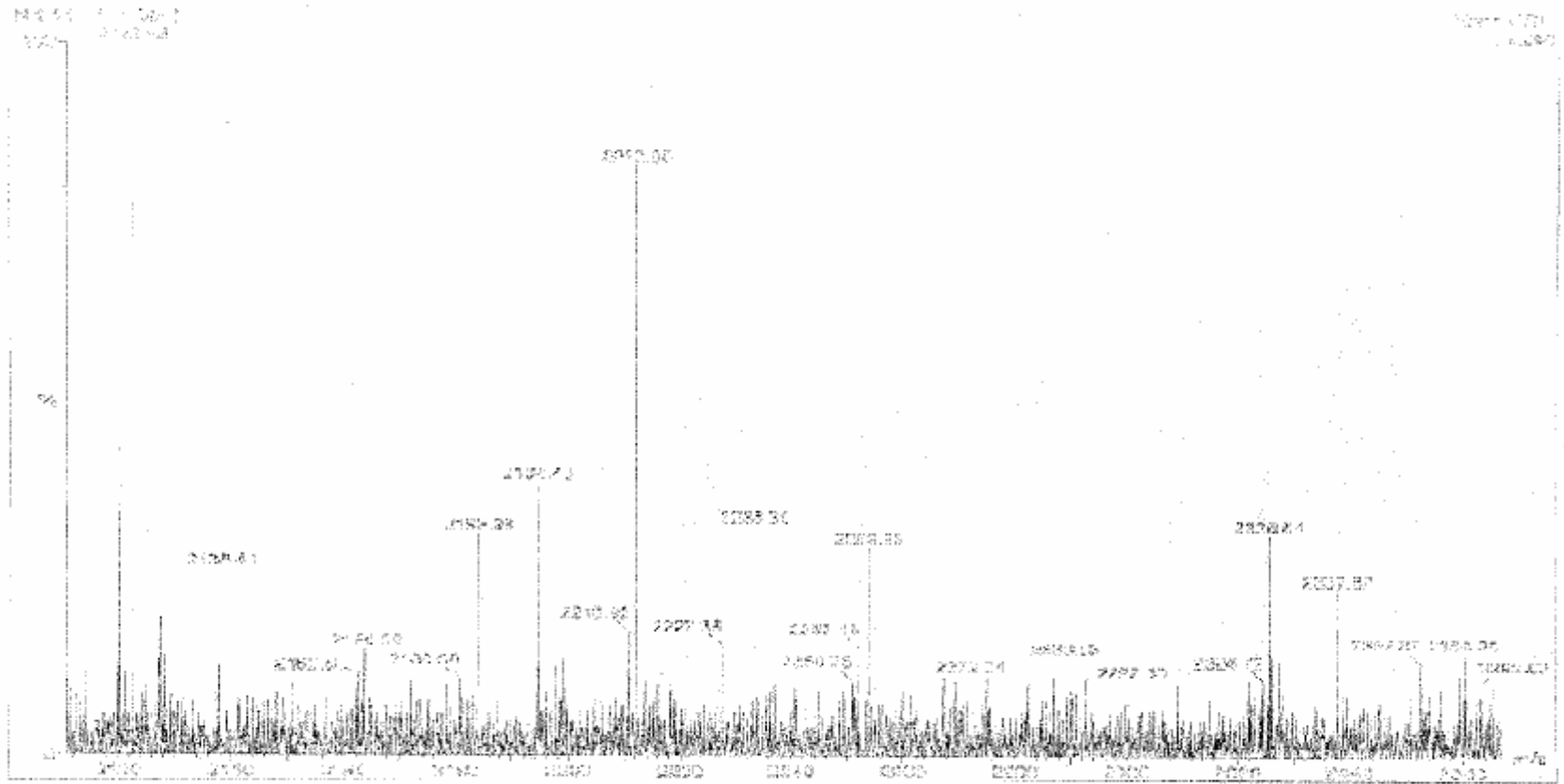
Şekil A.2 : 5,28-dioksa-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodekahidro-4aH-4,6- metantribenzo-[e,n,q][1,4,7,10,13,19]-tetraoksadiazasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril [4] Bileşiğinin ¹H- NMR Spektrumu



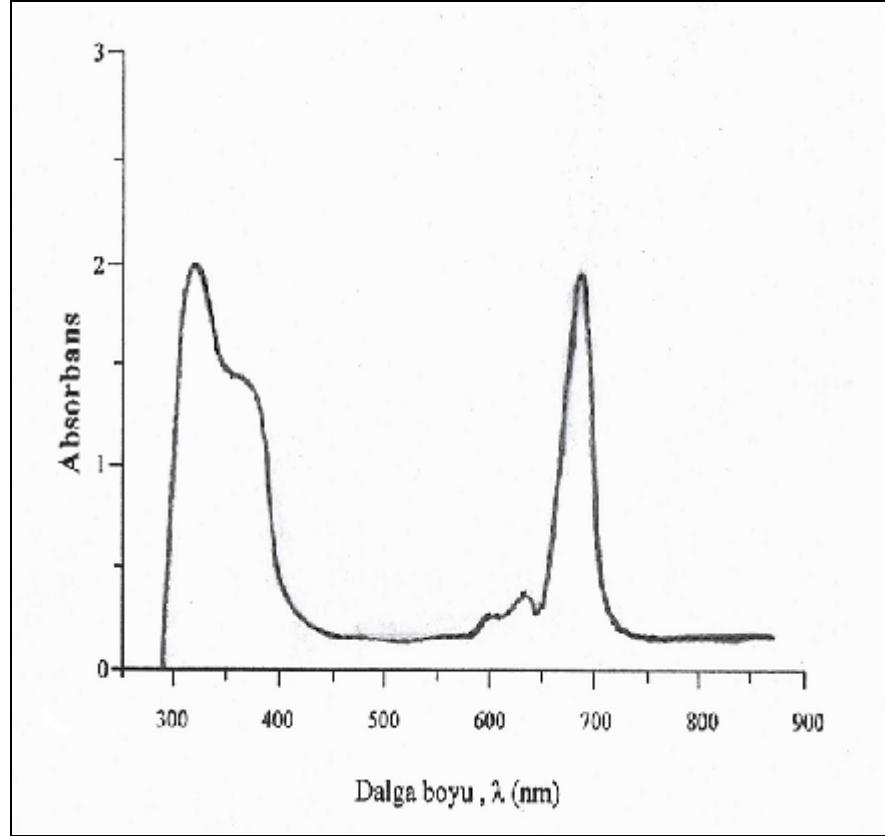
Şekil A.4 : 5,28-dioksa-4,5,10,11,12,14,15,22,23,25,26,27-dodekahidro-4aH-4,6- metantribenzo-[e,n,q][1,4,7,10,13,19]-tetraoksadiazasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril [4] Bileşğinin Kütle Spektrumu



Şekil A.5 : CoPc bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A.6 : CoPc Bileşiğinin Kütle Spektrumu



Şekil A.7 : CoPc Bileşiminin UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



- Ad Soyad** : Ayşenur Kübra ALTUNBAŞ
- Doğum Yeri ve Tarihi** : Denizli, 22.01.1988
- Adres** : Karaman Mah. 1748/2 No: 9 DENİZLİ
- Lisans Üniversitesi** : Pamukkale Üniversitesi
- Yayın Listesi** : Synthesis and characterization of novel (E,E)- dioxime and it's nickel (II) complexes containing compartmental and two-fold macrocyclic moieties (incelemede)

