

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİOKSA GRUBU TAŞIYAN METALLİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gülnihal DAVULGA**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik Kimya

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK

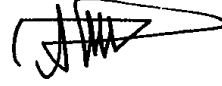
OCAK 2012

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

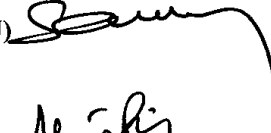
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081429010 nolu öğrencisi Gülnihal DAVULGA tarafından hazırlanan “POLİOKSA GRUBU TAŞIYAN METALLİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı:
(Jüri Başkanı)

Prof. Dr. Yaşar GÖK (PAÜ)



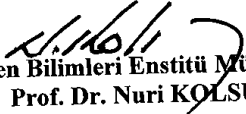
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Emin ERDEM (PAÜ)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ (PAÜ)



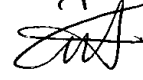
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/02/2012. tarih ve ...22/22..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitü 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 ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Gülnihal DAVULGA

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini, deneyimlerini ve sabrını esirgemeyen tez yöneticim, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK' e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Nilgün Kabay'a ve laboratuvardaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bana karşı gösterdikleri sabır ve anlayışla beni her konuda destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca finansal olarak 2011 FBE 001 nolu proje çerçevesinde çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2012

Gülnehal DAVULGA
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	viii
SUMMARY	ix
GİRİŞ	1
1. KOORDİNASYON KİMYASI	1
2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER	3
2.1. Taç Eterler.....	3
2.1.1. Taç eterlerin fiziksel özellikleri.....	5
2.1.2. Taç eterlerin kimyasal özellikleri.....	5
2.1.3. Taç eter kompleksleri.....	5
2.1.4. Taç eterlerin kullanım alanları.....	6
2.2. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	7
3. FTALOSİYANİNLER	9
3.1. Ftalosiyanın Bulunuşu ve Yapılarının Belirlenmesi.....	9
3.2. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	15
3.3. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	16
3.4. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	18
3.5. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	19
3.6. Ftalosiyanın Agregasyonu.....	21
3.7. Ftalosiyanın Elde Ediliş Yöntemleri.....	22
3.7.1. o-Siyano benzamitten ftalosiyanın sentezi.....	23
3.7.2. o-Dibromo benzenden ftalosiyanın sentezi.....	24
3.7.3. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	24
3.7.4. 1,3-Diiminoisindolinden ftalosiyanın sentezi.....	25
3.7.5. Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten ftalosiyanın eldesi.....	26
3.7.6. 1-İmino-3-Metiltiyo-izindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	26
3.8. Ftalosiyanın Reaksiyonları.....	27
3.8.1. Substitusyon reaksiyonları.....	27
3.8.2. Redoks reaksiyonları.....	29
3.8.3. Dönüşüm reaksiyonları.....	32
3.8.3.1. Alkali metal ftalosiyaninlerden.....	32
3.8.3.2. Metalsiz ftalosiyaninlerden.....	33
3.9. Ftalosiyanın Kullanım Alanları.....	33
4. ANTRAKİNON	35
4.1 Genel Bilgiler.....	35
4.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	35
4.3 Antrakininonun Elde Ediliş Yöntemleri.....	36
4.3.1. Antrasenin yükseltgenmesi.....	36
4.3.2. Fried-Crafts reaksiyonu.....	36
4.3.3. Diels-Alder reaksiyonu.....	37
4.3.4. İndanın yükseltgenmesi.....	37
5. DENEYSEL BÖLÜM	38
5.1. Kullanılan Aletler.....	38
5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	38
5.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	39
5.3.1. 2-(2-kloro-etoksi)-etil-4-metilbensülfonat sentezi [2].....	39
5.3.2. 2,2-Dimetil-1,3-benzodioksol sentezi.....	39

5.3.3. 5,6-Dibrom-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol sentezi.....	40
5.3.4. 5,6-Disiyano-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol sentezi.....	40
5.3.5. 4,5-Dihidroksi-1,2-ftalonitril sentezi [3].....	41
5.3.6. 1,8 - Bis -(2-(2-kloroetoksi) etoksi)-4a,9a- dihidroantrakinon sentezi [4].....	41
5.4. Orijinal Maddelerin Sentezi	42
5.4.1. 1,8-Bis (2-(2-iyodoetoksi) etoksi)-4a,9a-dihidroantrakinon sentezi [5].....	42
5.4.2. 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6- methanotribenzo [h,q,t] [1,4,7,10,13,16] hexaoxacyclohenicosine-18,19- dicarbonitrile sentezi [6].....	42
5.4.3. Ftalosiyanın sentezi [7].....	43
6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	45
KAYNAKLAR	47
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ.....	62

KISALTMALAR

HEM	:Fe ⁺² -protoporfirin
DNA	:Deoksiribonükleik asit
Pc	:Ftalosiyenin
PcH₂	:Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	:Metalli Ftalosiyenin
IUPAC	:International Union of Pure and Applied Chemistry
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	:Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LCAO-MO	:Linear Combinations of Atomic Orbitals-Moleculer Orbital
ESR	:Elektron Spin Rezonans
FDT	:Fotodinamik Terapi
DMF	:Dimetilformamid
THF	:Tetrahidrofuran
DBU	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-en(oktahidroprimido(1,2a)azepin)
FT-IR	:Fourier Transform Infrared
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
UV/VIS	:Ultraviyole/Visible
e.n	:Erime Noktası
mL	:Mili Litre
mmol	:Milimol
λ_{max}	:Maksimum Dalga Boyu
ppm	:Kimyasal Kayma Değeri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1 : Biyolojik yapılardaki pirrol kompleksleri.....	2
2.1 : Pedersen' in ilk taç eter sentezi.....	4
2.2 : Bazı taç eter örnekleri.....	6
2.3 : Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları.....	7
2.4 : Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.....	8
3.1 : Metal-free ftalosiyanın (PcH ₂) ve metal ftalosiyanın (PcM).....	9
3.2 : İlk ftalosiyanın sentezi.....	10
3.3 : Bakır ftalosiyanın sentezi.....	10
3.4 : Subftalosiyanın ve süperftalosiyanın.....	13
3.5 : Naftaftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın.....	14
3.6 : Ftalosiyanın serilerinin adlandırılması.....	15
3.7 : Metalloftalosiyanın kristal yapılarının şematik gösterimi.....	18
3.8 : Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	19
3.9 : Metallo ftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı.....	20
3.10 : Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	23
3.11 : o-Siyanobenzamit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	23
3.12 : o-Dibromo benzenden ftalosiyanın sentezi.....	24
3.13 : Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	25
3.14 : 1,3-diiminoisindolinden ftalosiyanın sentez.....	25
3.15 : 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi.....	26
3.16 : Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi.....	26
3.17 : İmino-3-metiltiyo-izoindolinden ftalosiyanın sentezi.....	27
3.18: Elektrofil aromatik substitusyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi.....	28
3.19 : Ftalosiyanın periferel substitusyonu.....	28
3.20 : Ftalosiyanın makrosiklik halkada substituent modifikasyon.....	29
3.21 : Ftalosiyanın merkez atomun indirgenmesi.....	30
3.22 : Ftalosiyanın substituentin indirgenmesi.....	30
3.23 : Ftalosiyanın merkez atomu üzerinde oksitleme.....	31
3.24 : Alkali-metal ftalosiyanın metalli ftalosiyana dönüşüm.....	32
3.25 : Alkali-metal ftalosiyanın metallsiz ftalosiyana dönüşümü.....	32
3.26 : Metallsiz ftalosiyanın metalli ftalosiyana dönüşümü.....	33
4.1 : Antrakınon bileşiği.....	35
4.2 : Antrasenden antrakınon eldesi.....	36
4.3 : Ftalik anhidritten antrakınon eldesi.....	36

4.4 : 1,4-naftokinondan antrakininon eldesi.....	37
4.5 : Stierinin dimerleşmesi ile antrakininon eldesi.....	37
5.1: [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	39
5.2: 2,2-Dimetil-1,3-benzodioksol bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	39
5.3: 5,6-Dibrom-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	40
5.4: 5,6-Disiyano-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	40
5.5: [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	41
5.6: [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	41
5.7: [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	42
5.8: [6] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	43
5.9: [7] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	44

SEMBOL LİSTESİ

δ	Kimyasal kayma
λ	Dalga Boyu
eV	Elektrovolt
Å	Angstrom

ÖZET

POLİOKSA GRUBU TAŞIYAN METALLİ FTALOSİYANİN SENTEZİ V KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada ilk olarak, 2-(2-kloroetoksi) etanol bileşiğine tosilleme işlemi yapılmıştır. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat, 1,8-dihidroksi antrakinin ile reaksiyona sokularak 1,8-bis(2-(2-kloroetoksi)etoksi) antrakinin bileşiği elde edilmiştir. 1,8-bis(2-(2-kloroetoksi)etoksi) antrakinin, NaI ile reaksiyona sokularak 1,8-bis(2-(2-iyodoetoksi)etoksi) antrakinin bileşiği elde edilmiştir. Bu elde edilen ürün, 4,5-dihidroksi ftalonitril ile makrosiklizasyona uğratılmıştır. Son olarak 21 üyeli olan 5,28-diokso-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-dekahidro-4H-4,6-metantribenzo [h,q,t][1,4,7,10,13,16] hekzaoksasiklohenicosin-18,19-dikarbonitril bileşiğinin kobalt ftalosiyanini sentezlenmiştir.

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

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

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLOPHTHALOCYANINES CONTAINING POLYOXA MOIETIES

In this study, firstly tosylationed 2-(2-kloro-ethoxy)ethanol. 1,8-bis(2-(2-kloro-ethoxy)-ethoxy)-anthraquinone compound was synthesized reaction of between 2-(2-kloro-ethoxy)-ethyl-4-methylbenzenesulphonate and 1,8-dihydroxy-anthraquinone. 1,8-bis(2-(2-iodo-ethoxy)-ethoxy)-anthraquinone compound was synthesized reaction of between 1,8-bis(2-(2-kloro-ethoxy)-ethoxy)-anthraquinone and NaI. This new compound was macrocyclizationed with 4,5-dihydro-phthalonitrile. Finally, cobalt phthalocyanine was synthesized 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t] [1,4,7,10,13, 16]hexaoxacyclohenicosine-18,19-dicarbonitrile which it consist of 21 member macrocyclic moiety.

The structure of new compounds were identified by using elemental analysis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS and UV-VIS data.

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

GENEL BİLGİLER

GİRİŞ

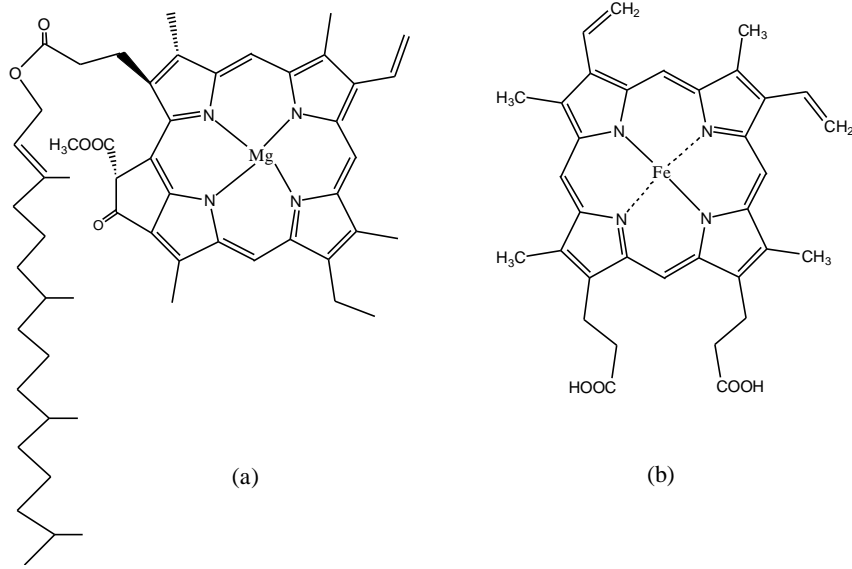
1. KOORDİNASYON KİMYASI

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır [1]. Alfred Werner (1866-1919), komplekslerin geometrik yapılarının temel özelliklerini inceleyen, stereokimya konusunda eğitim almış İsviçre’li bir kimyacıdır [2]. Koordinasyon kimyasının ilk temsilcisi Alfred Werner valans teorisinin etkisinden kurtularak adıyla anılan teorisini oluşturmuştur. Werner 1911’de teorisini ispatlayan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını ortaya koyduktan sonra bilim adamlarının dikkatini çekmeyi başarmıştır. Bu çalışmalarının sonucu olarak da Alfred Werner 1913 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

Organik ve anorganik yapılar arasında arakesit oluşturabilen koordinasyon bileşikleri genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılmasıyla oluşur. Günümüzde sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Çünkü heterohalkalı ligand ve türevleri bulunan makrosiklik bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Koordinasyon bileşikleri gıda maddelerinde, boya endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ve daha pek çok alanda kullanım alanına sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdiği çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde analitik reaktifler olarak, metal ekstraksiyonunda, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede, elektrik ve elektronik sanayide, suların

sertliğinin giderilmesinde ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [3]. 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 (Şekil 1.1). Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir [4].



Şekil 1.1: Biyolojik yapılardaki pirrol kompleksleri.

(a) Klorofilin yapısı

(b) HEM grubunun yapısı.

2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER

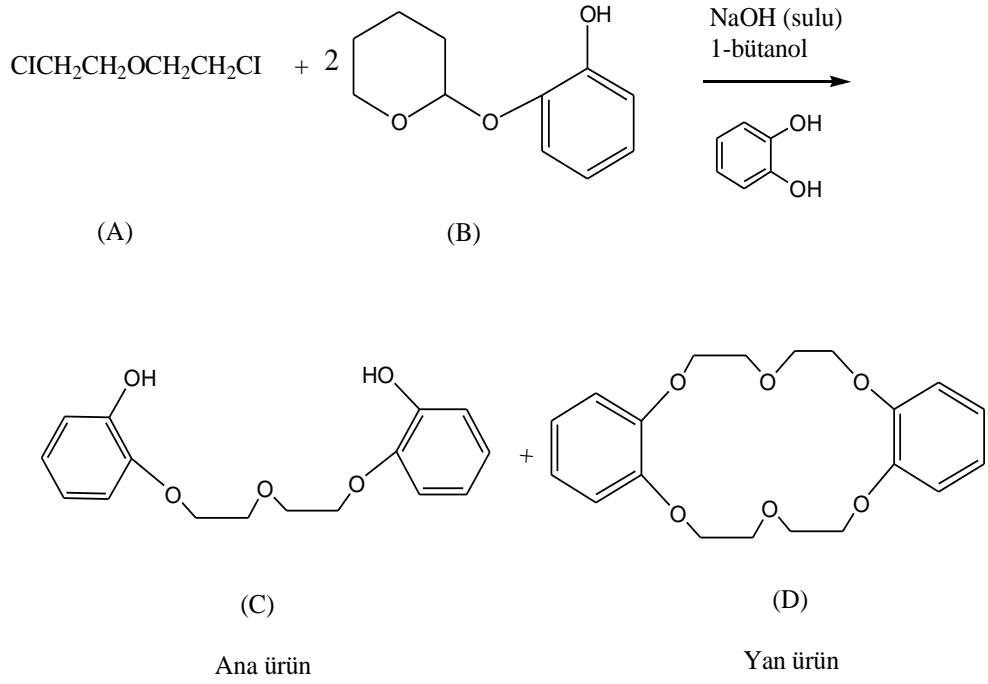
En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu (O, N, S, v.b.) halkalı bileşikler, makrosiklik bileşik olarak kabul edilmektedir. Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanın (Pc) gibi tetrapirrol türevleri de bu tür halkalı yapılardandır. Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirrol türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır [5]. Koordinasyon kimyasında makrosiklik yapıli bileşikler 20. yüzyılın başlarından beri üzerinde çalışılmaktadır. Bunlara örnek olarak porfirinler, benzer yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ve azot ihtiva eden siklam türü bileşikler gösterilebilir [6].

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].

2.1. Taç Eterler

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 2.1) ve 33 tane çeşitli büyüklükte makrosiklik polieter bileşiği ile bunları alkali metal kompleksleri yayınlanmıştır. Pedersen, bu çalışmasıyla 1987'de Nobel Kimya ödülünü almıştır [7].

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



Şekil

2.1: 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-heksoksosiklooktadeka-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.

Daha sonra J. M. Lehn iki boyutlu taç eterlerin azotlu türlerinden (aza eterlerden) hareketle üç boyutlu türlere geçti ve bunlara kriptant denildi. Kriptantlar, iki noktanın en az üç köprü ile birleşmesinden oluşmaktadır [8]. Değişik heteroatomlar

ihativa 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. Taç eterler ise, heterotom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır [9].

2.1.1. Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Etilen oksitin oligomerleşmesi ile oluşan taç eterler renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar veya erime noktası çok düşük olan katılardır. Taç eterler oldukça higroskopiktirler. Organik çözücülerin çoğunda çözünür. Çokça aromatik halka bulunduran taç eterler renksiz, daha az higroskopik, kristal yapılu bileşiklerdir. Oda sıcaklığında suda, alkollerde ve bilinen diğer çözücülerde daha az çözünürler [10]. Piridin ve formik asit gibi çözücülerde oldukça iyi çözünürler.

Siklik köprülü taç eterler etilen oksit oligomerlerinden hidrokarbonlarda çok daha iyi çözünürlerken, suda daha az çözünürler. Bazı taç eterler alkali veya toprak alkali kanyonlarla oluşturdukları kompleksler ile çözünürlükleri artırılabilir.

2.1.2. Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri

Basit yapılu dialkil eterler, alifatik ve alisiklik taç eterler kararlıdırlar. Aromatik taç eterler anisol veya veratrol gibi tepki gösterirler. Yani taç eterler nitrolanmış veya halojenlenmiş olabilir veya formaldehitle tepkime verirler. Dibenzo-18-crown-6 bileşiği bozunmaksızın 380°C’de destillenebilir.

Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Aza türevleri kuvvetli bazdırlar ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluştururlar [11].

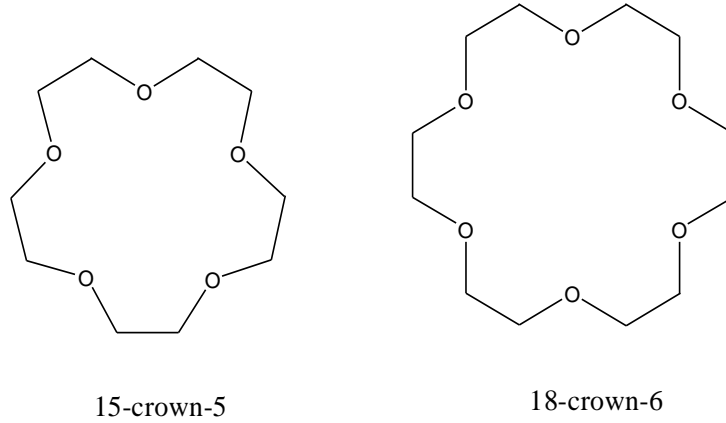
2.1.3. Taç Eter Kompleksleri

Taç eterlerin en dikkate değer özelliği alkali, toprak alkali ve amonyum iyonları ile çok kararlı kompleksler oluşturabilmeleridir [12]. Metal iyonlu taç eterlerin kristal kompleksleri bilinen bir çözücüde iki maddenin karışımıyla elde edilmiştir. Bu kompleksler metalsiz taç eterlerden daha yüksek erime noktasına sahiptir. Komplekslerin stokiyometrisi taç eter : tuz= 1:1, 2:1 veya 1:2 şeklinde alınıp kanyon çapı ve taç eterin kavitesine uygunluğu tespit edilir [13-14].

Azot ve kükürt içeren taç eterlerde alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin kararlılığı azalmaktadır. Fakat buna karşılık Ag^+ veya ağır metal iyonları ile olan komplekslerin kararlılığı artmaktadır.

2.1.4. Taç Eterlerin Kullanım Alanları

Taç eterler, kimya teknolojisinde ve analitik kimyada iyon çifti ekstraktantı, iyon taşıyıcı, maskeleyici ajan ve sensor olarak kullanılmaktadır [15]. Taç eterler endüstri ve farmakolojik araştırmalar da çok geniş bir uygulama alanına sahip yapay makrosiklik polietilerlerdir. Bu bileşiklerin yapıları farklı sayıda etilen oksit birimlerine sahip hidrofobik halka tarafından sarılan hidrofilik bir kaviteye sahiptir [16]. 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 katyon transferi taç eterlerin en çok uygulama alanıdır [17]. Taç eterler DNA hücre bölünmesine ve DNA hasarlı bölgesini spesifik metal iyonları ile tanınmasına neden olur [18]. Bununla birlikte pek çok çalışma taç eterlerin memeli hücrelerinde DNA'ya hasar vermediğini (genotoksik) göstermiştir [19]. Süstitüe ve sübtitüe olmayan taç eterler, prokaryotik ve ökaryatik hücrelerde sitotoksik olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.2) [20].



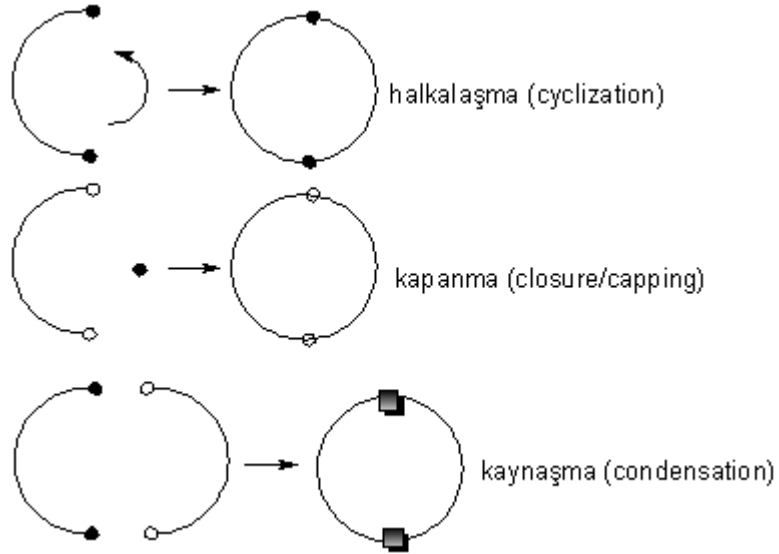
Şekil 2.2: Bazı taç eter örnekleri.

2.2. 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.

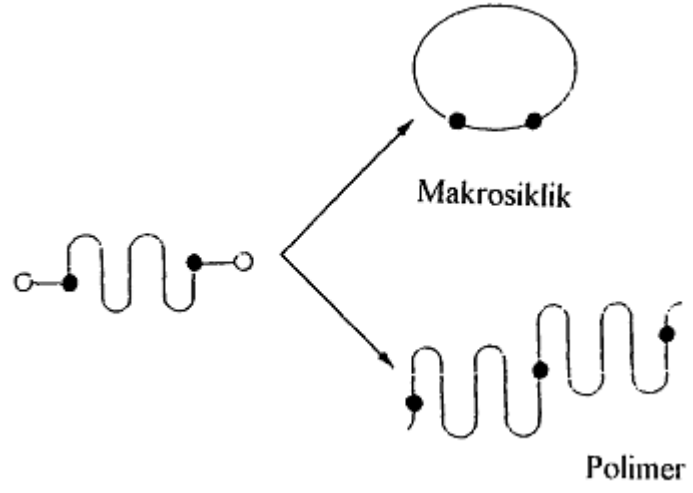
Makrosiklik bileşiklerin eldesinde birkaç yol göze çarpmaktadır (Şekil 2.3).

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



Şekil 2.3: 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 (Şekil 2.4). Halka reaksiyonlarında uygulanması gereken şartlar seyreltik çalışma veya template etkidir [6]. Halka oluşumu reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen zincir uzunluğu, kapanma reaksiyonun türü, uç gruplarının özellikleri ve deney tekniği gibi parametreler bulunmaktadır.

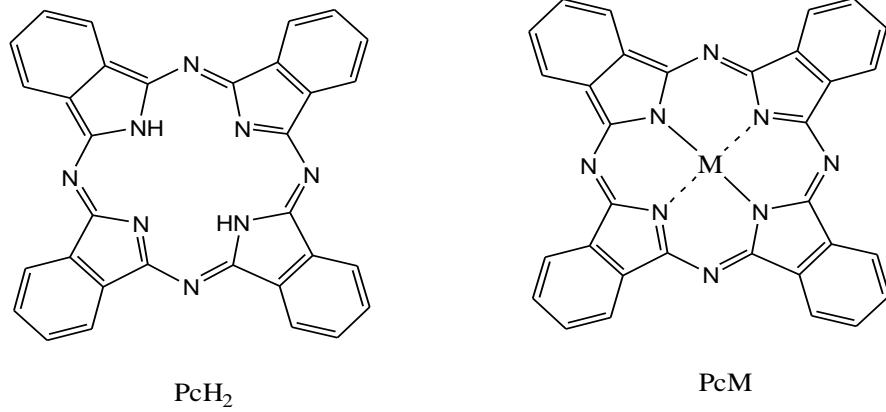


Şekil 2.4: Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.

3. FTALOSİYANİNLER

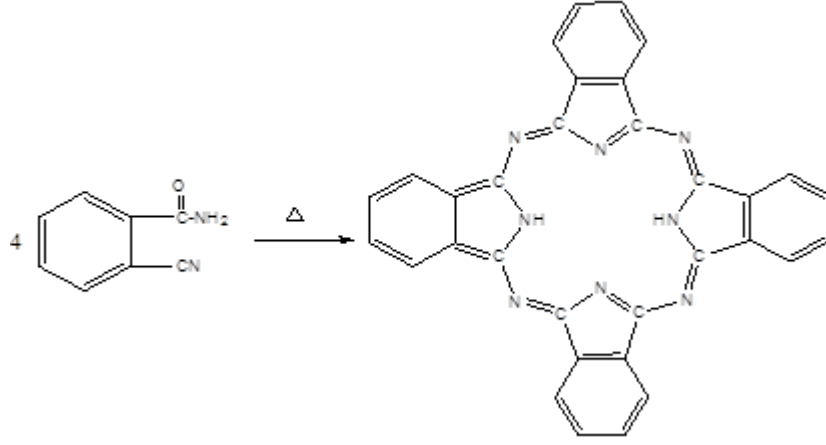
3.1. Ftalosiyanın Bulunuşu ve Yapılarının Belirlenmesi

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 diiminoizoidolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninler kısaca PcH_2 , metalo-ftalosiyaninler ise MPc formülleriyle gösterilir (Şekil 3.1).



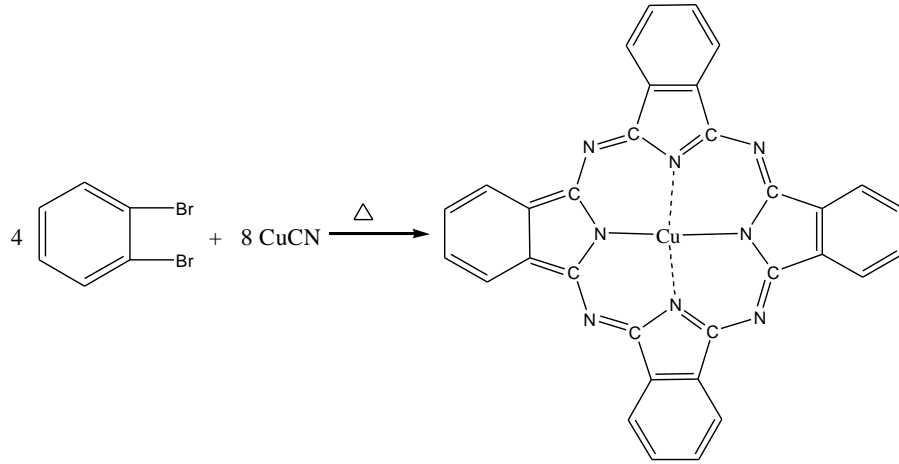
Şekil 3.1: Metal-free ftalosiyanın (PcH_2) ve metal ftalosiyanın (MPc).

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 (Şekil 3.2) [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 (Şekil 3.3) [22].



Şekil 3.3 : Bakır ftalosiyanın sentezi.

Ftalosiyanın üçüncü kez 1928'de, ftalimid üretimi esnasında demir bir reaktörde çözünmüş 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]. Ftalosiyanın birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirrol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört

iminozindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır [24]. Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyanınlerin vakumda süblimleştirmeyeyle büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen organik bileşiklerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Metalsiz ftalosiyanın kesin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur [25]. Elde edilen yapılar Linstead tarafından ileri sürülen yapıyı doğrulamış ve aromatik karakterden dolayı ftalosiyanınin π elektron sisteminin elektronik delokalizasyonunu göstermektedir.

Muller alan-emisyon mikroskopunu kullanarak ilk direkt resmini rapor etmiştir. Vakumda sıvı azot sıcaklığında tutulan ince platin elektrot üzerine süblimleşmiş CuPc molekülleri yüksek voltajda floresanlı ekran üzerinde bir şekil oluşturmuşlardır. Bu resimde molekülün “dört yapraklı yonca” şekli resimden kolaylıkla ayırt edilebilir [26].

Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

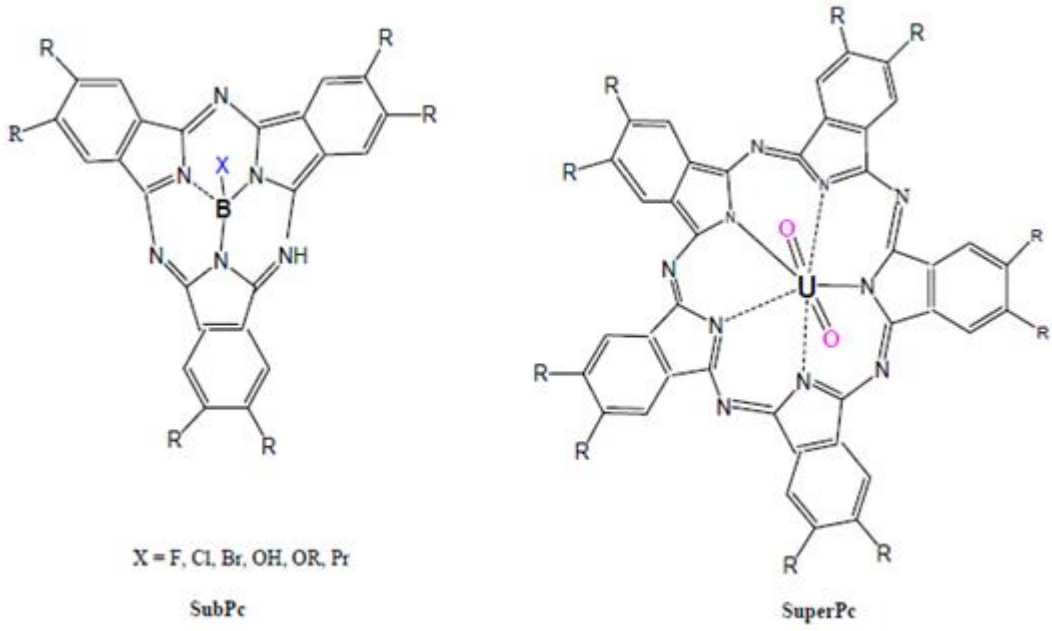
Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini belirler. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografi en güvenilir yöntemdir.

1935 yılında ilk kez üretilip piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonattır [27-28]. Geçmişten günümüze kadar metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda makale yayınlanmıştır. Ftalosiyanınlerin geniş bir uygulama alanının olması, günümüzde araştırmacıların üzerinde yoğun bir şekilde çalışmalarına neden olmaktadır [29].

Ftalosiyanınin yapısı porfirin sistemine benzemektedir. Farklılıklar dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Bu yüzden ftalosiyanınler tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılırlar. Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyanın de düzlemsel 18π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [30].

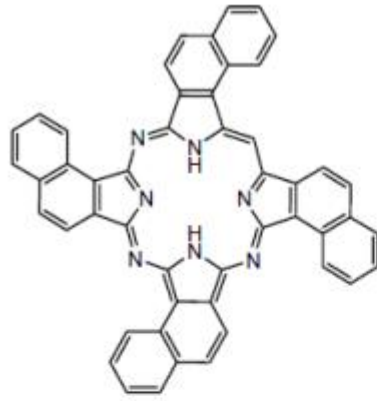
Ftalosiyanın dianyonuna metal takılması, moleküler planaritesini D_{2h} simetrisinden (metalsiz Pc), D_{4h} simetrisine çevirir (metalli Pc). Ftalosiyaninlerde diyagonal azotlar arasındaki uzaklık 396 pm iken porfirinlerde bu uzaklık 402 pm'dir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunlukları bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine neden olmuştur [31]. Örneğin FePc'de Fe-N uzaklığı 192.6 pm iken Fe-TTP'de bu uzaklık 197.2 pm'dir. Bu da metallerin, porfirinlerde planar kompleksler oluşturmaya karşılık ftalosiyaninlerde kare piramid kompleksler oluşturabilmesi anlamına gelmektedir [30].

Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyanınin merkez atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ve muhtemelen metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanınin ligandı ile koordine olabilir. Kare düzlem ftalosiyanınin koordinasyon sayısı dördür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur. Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyanınler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyanınlerdir (SuperPc) (Şekil 3.4) [32].

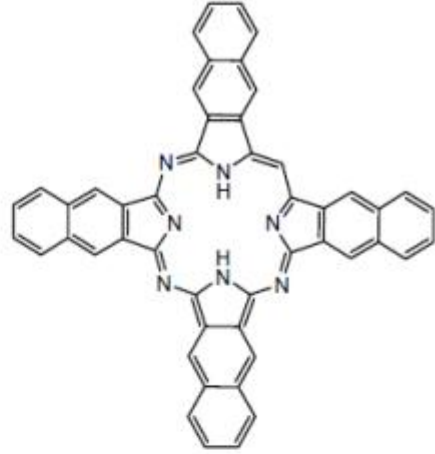


Şekil 3.4: Subftalosiyanın ve süperftalosiyanın.

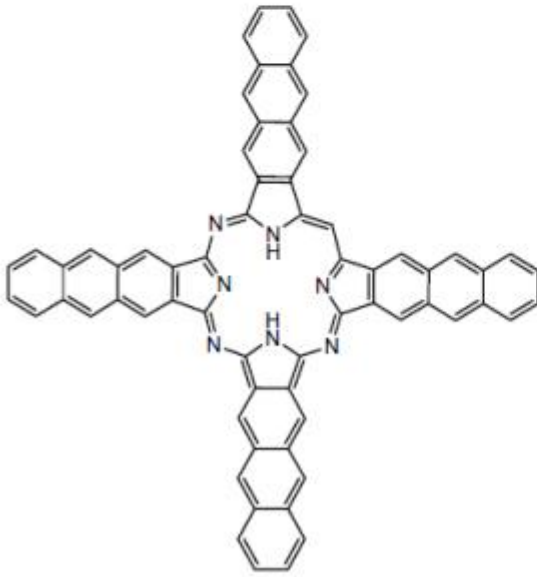
Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) gibi genişlemiş π -sistemi içeren bazı ek Pc türevleri de vardır. Bunlar da ftalosiyanın ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için iki tip makrosiklik, 1, 2-naftalosiyanın (1, 2-Nc) ve 2,3 -naftalosiyanın (2,3 -Nc) bilinmektedir (Şekil 3.5) [32].



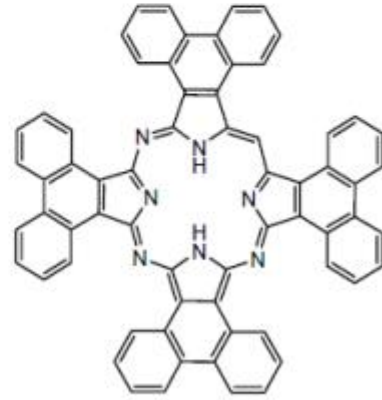
1,2-Nc(Cs izomer)



2,3-Nc



2,3-Ac

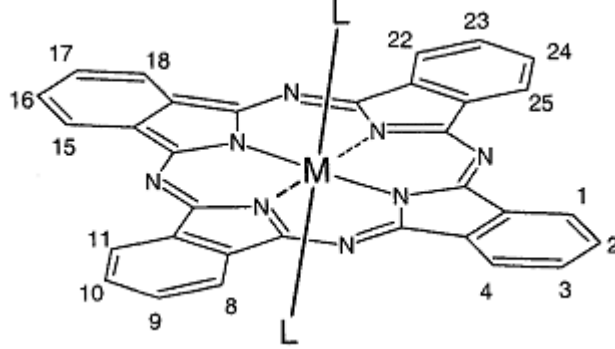


9,10-Phc

Şekil 3.5: Naftaloftalosiyenin, antrasenftalosiyenin ve fenantroftalosiyeninler.

3.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

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



- a-(L)-n : Aksiyel ligandların merkez atoma bağlanması
n&p : Sübstituentlerin konumu, nonperiferal ve periferal
S : Benzo sübstitüentler
Pc : Ftalosiyenin / naftalosiyenin / antosiyenin
M : Merkez atom

Şekil 3.6 : Ftalosiyenin serilerinin adlandırılması [33].

Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik substitüsyon için on altı 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 [30]. “t” kısaltması dört izomerden oluşan peripheral olarak tetra-substitue olmuş bir ftalosiyanini belirler. Örneğin; metallsiz tetra-terciyer-bütül ftalosiyenin “H₂Pc-tb” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış substitüentler kısaltılmış isimde “Pc”den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil ftalosiyaninatonikel(II) “NiPc-onp-C6” olarak kısaltılır. Burada C6 her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil,-C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil substitüenti gösterir. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksiyel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir.

Örneğin; bir ftalosiyenin türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksi-ftalosiyaninatosisikon(IV)dihidroksit “a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂” şeklinde kısaltılır.

3.3. Ftalosiyenin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyenin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır. Ftalosiyenin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli substituentlerin takılmasıyla birçok metali ftalosiyenin sentezlenmiştir [34].

Metal içeren ftalosiyenlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyenlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere oranla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å' dur.

Metal içeren ftalosiyenler, elektrovalent ve kovalent ftalosiyenler olarak iki bölümde toplanabilirler. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyenleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyen elde edilir. Lityum ftalosiyen diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyen oluşur.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyenin molekülü

arasındaki bağı oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyondaki substitue gruplar sayesinde [25, 35], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [36]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanimlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç olmakta veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [30].

Elektrovalent ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler.

Ftalosiyanimin molekülündeki benzen halkalarına hacimli substituentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Metalli ftalosiyanimlerde, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır.

Ftalosiyanimler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, triflorometiltiyo gibi flor içeren substituentler, fenilsulfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyanimlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [37].

Ftalosiyanimler kolaylıkla sülfolanır, fakat nitrik asitte bozduklarında nitrolanamazlar.

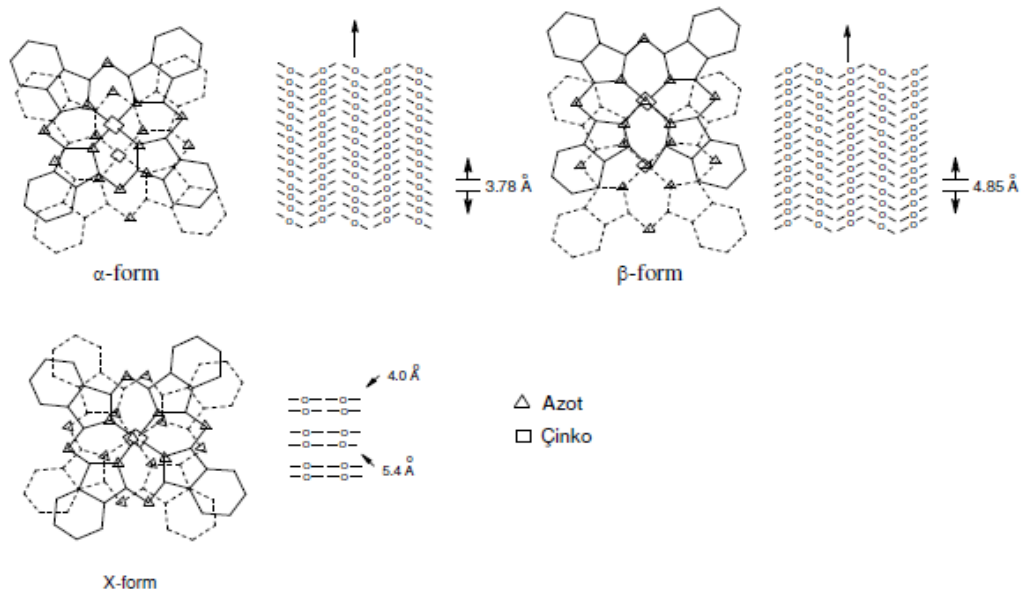
Ftalosiyanimler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyanim, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Ftalosiyanim varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik

aside dönüşebilir. Ftalosiyanın sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir [38].

3.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

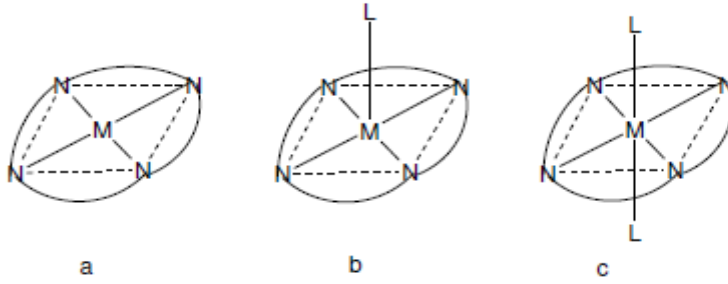
Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyaninlerin α yapısı ve β yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır. Bu yapılar X ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X formu vardır [39].

α - yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha karard 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 (Şekil 3.7) [39]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir.



Şekil 3.7: Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik gösterimi

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500° C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyeninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir. Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden, beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 3.8) [39].



Şekil 3.8: Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.

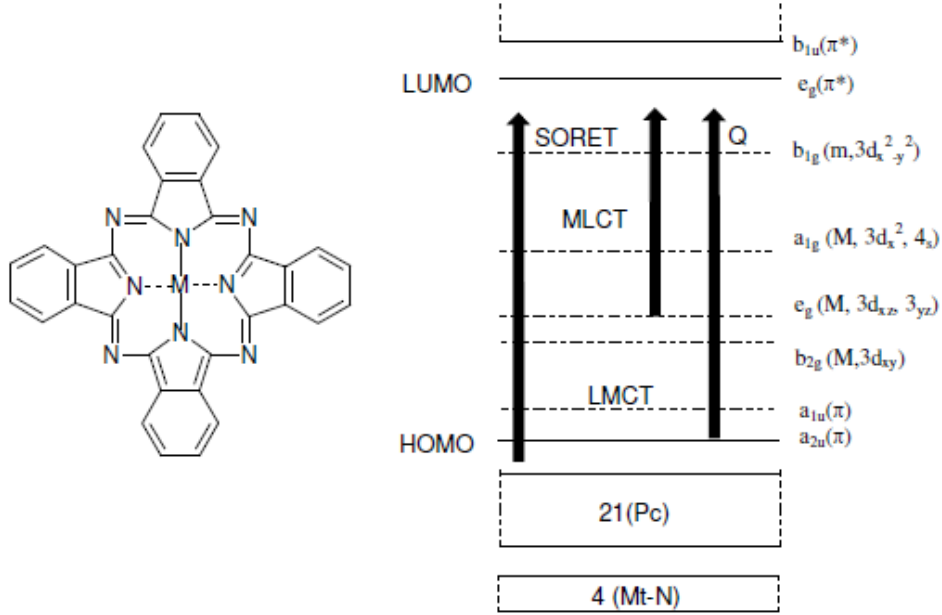
- Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu.
- Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu.
- Tetragonal, altı koordinasyonlu.

3.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyeninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [48]. π -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [39].

Metallo ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji seması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ - orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV' luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji

seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyanın Q ve Soret bandlarındaki $\pi-\pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [39].



Şekil 3.9: Metallo ftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı.

Ftalosiyanın UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [51]. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metallo ftalosiyanın ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metallsiz ftalosiyanın 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyanın ise şiddetli tek bir band verirler.

Ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyanın aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır.

Metallsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [52].

Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınlerin $^1\text{HNMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır.

Ftalosiyanınlerin IR ve far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanınin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo-ftalosiyanınlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo-ftalosiyanınlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [52]. Ftalosiyanınler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [39].

3.6. Ftalosiyanınlerin Agregasyonu

Çözelti içindeki ftalosiyanınlerin absorpsiyon spektrumları 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarındaki Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. Serbest bazı ftalosiyanınlerde Q bandının dejenerasyonu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Bu pozisyondaki bandlara merkez metal atomunun etkisi küçüktür. Bu da geçişlerinin kaynağının ftalosiyanın gibi ($\pi-\pi^*$) ligand bazlı olduğunu söyleyen teoriyi kuvvetlendirir. Bu moleküllerin maksimum floresans emisyonu çok küçük bir Stokes kayması gösterir [11].

Ftalosiyanınler su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar. Metanol, etanol, piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi ile ya da katyonik misel içine alarak disgregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyanınlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q bandı) civarındadır [40]. Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu band dimer absorpsiyonunu belirler [11]. Dimer absorpsiyonu Q bandının molar ekstraksiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan exciton teori ile açıklanabilir. Sonuç olarak dimerin singlet-

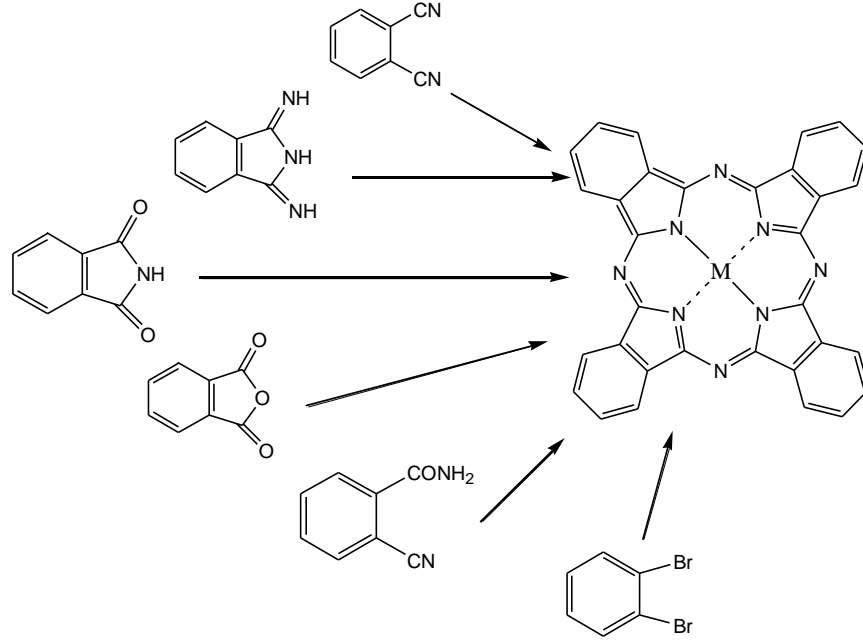
singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyona bağlı olarak maviye kayacaktır.

Ftalosiyanın dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir.

Agregasyon FDT uyarıcıları için ciddi bir problemdir. Hidrofilik gruplarla substitue olmuş ftalosiyanınler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmemeye meyillidir. Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipokromizm) ile gözlenir. İstiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinin disagregasyonu organik çözücülerle (metanol, dimetilsülfoksit, piridin) ya da uygun konsantrasyonlarda deterjanlarla yapılabilir. Bu çözücülerde çözünmeyen lipofilik sübsitüentli ftalosiyanınler için benzen gibi çözücüler kullanılabilir. Dimerik agregasyon için tahmin edilen denge sabiti 10^{-5} - 10^{-7} M⁻¹ arasındadır ve kompleksleştirici metale bağlıdır. Metallerin agregasyon sıralaması Cu>H>Fe>V>Zn>Co>Al şeklindedir [41]. Fotodinamik terapide fotosensitif maddelerin birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir. Ftalosiyanın molekülleri fotosensitif madde olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınler inaktiftir.

3.7. Ftalosiyanınlerin Elde Ediliş Yöntemleri

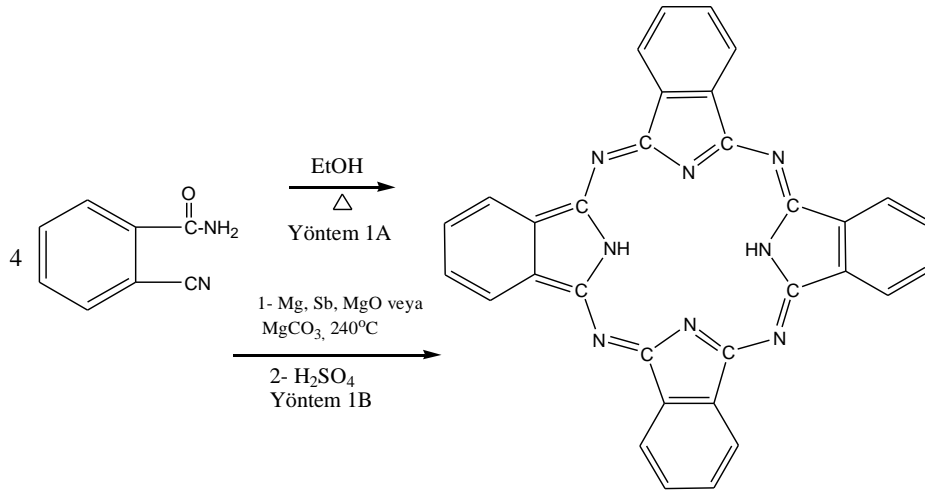
Ftalosiyanınler periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [11]. Ftalosiyanınlerin ve substitue ftalosiyanınlerin hazırlanmasında, günümüzde kullanılmakta olan o-siyano benzamit, o-bromo benzen, ftalonitril, 1,3-diiminoizoidolin, ftalimid veya ftalik anhidrit bileşiklerinden sentezlenir (Şekil 3.10). Bu yöntemler, genelde kullanıldıkları başlangıç maddeleri yönünden birbirinden ayrılırlar.



Şekil 3.10: Ftalosiyanın sentez yöntemleri.

3.7.1. o-Siyano benzamitten ftalosiyanın sentezi

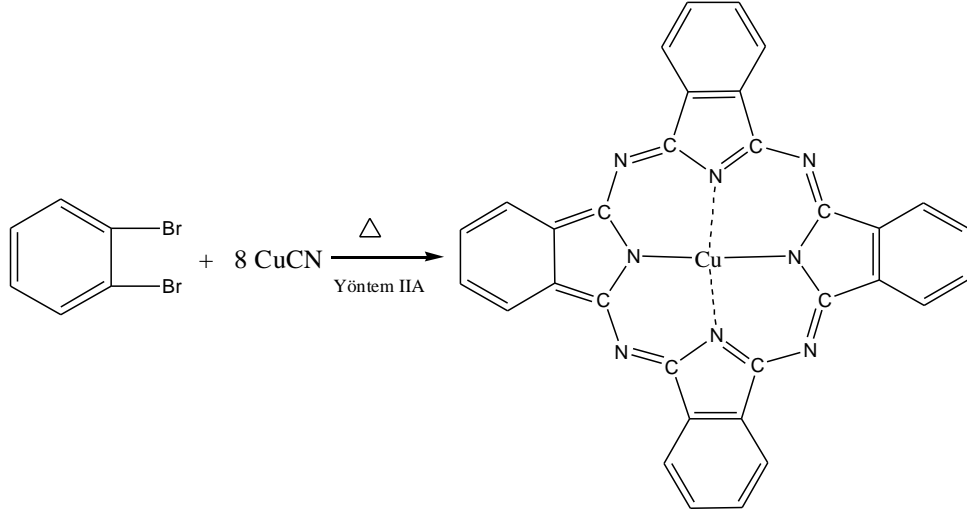
Ftalosiyanın ilk eldesi olan bu yöntemde, Tcherniac ve arkadaşları o-siyano benzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmişlerdir. Verimi düşük olan bu yöntem, o-siyano benzamidin alkol içerisinde reflaksından ibarettir (Şekil 3.6 Yöntem 1A). Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu o-siyano benzamidi magnezyum tuzları ile 240°C'de ısıtılarak % 40 gibi bir verimle metalloftalosiyanın elde etmişlerdir. Bu metalli ftalosiyanini derişik H_2SO_4 ile muamele ederek metallsiz ftalosiyanın sentezlemişlerdir [42] (Şekil 3.11 yöntem 1B).



Şekil 3.11: o-Siyano benzamit üzerinden ftalosiyanın eldesi.

3.7.2. o-Dibromo benzenden ftalosiyenin sentezi

Ftalosiyenin 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 ftalosiyenin eldesi başarılmıştır (Şekil 3.12) [43].



Şekil 3.12: o-Dibromo benzenden ftalosiyenin sentezi.

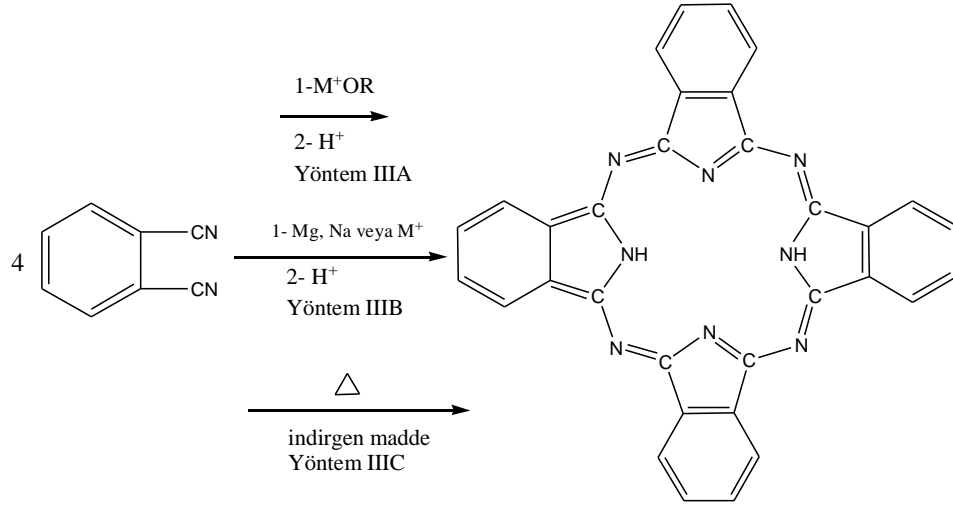
3.7.3. Ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi

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

Ftalosiyeninler ekstrem şartlara karşı kararlı olduklarından, bu metodla çok çeşitli substitüe ftalosiyeninleri 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 ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 3.13. Yöntem IIIA).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise Mg veya Na metali ile $200^\circ C$ ' de metalloftalosiyenin ve buradan da konsantre H_2SO_4 ile muamelesi ile metalin uzaklaştırılması sonucu metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (Şekil 3.13. Yöntem IIIB).

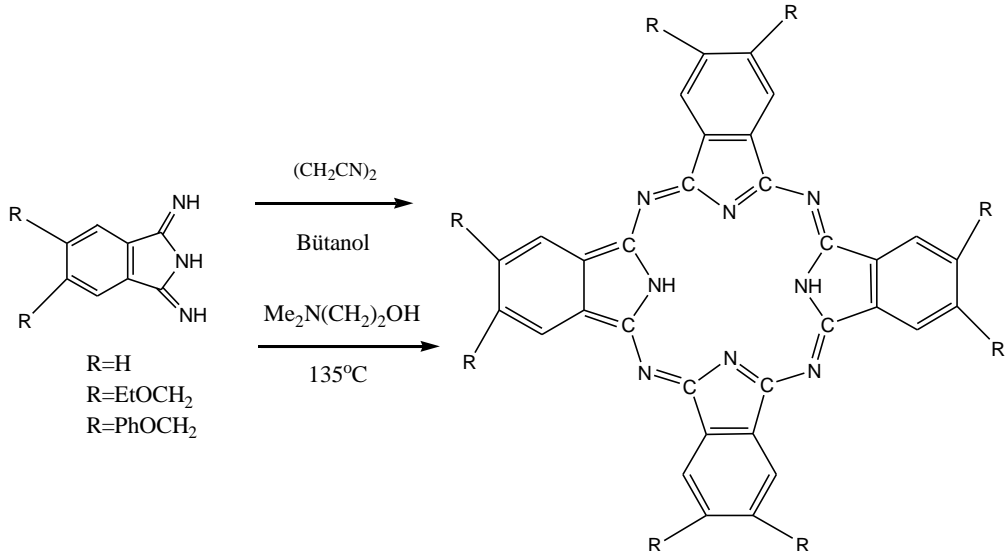
Hidrokinon, tetrahidro piridin ve ya 4,4'- dihidroksi fenil kullanılarak, substitue ftalonitril kapalı bir tüpte 180°C' de reaksiyona sokularak metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 3.13. Yöntem IIIC) [11].



Şekil 3.13: Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi.

3.7.4. 1,3-Diiminoisoindolinden ftalosiyanin sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcaklıkta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir (Şekil 3.14).



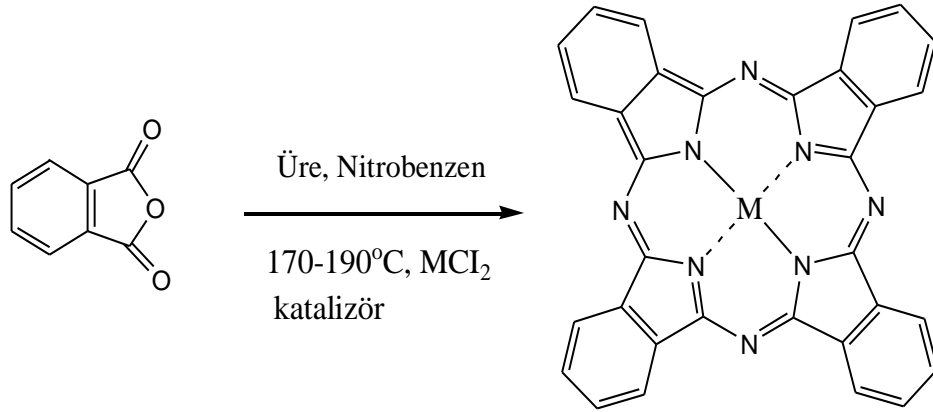
Şekil 3.14 : 1,3-diiminoisoindolinden ftalosiyanin sentezi.

5-Fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında asit akseptörü olarak ve hidrokinon gibi bir indirgeyici kullanılarak, 1,2,3-trikloroisoindolinle reaksiyonundan 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanin %7 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.15).

Şekil 3.15: 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi.

3.7.5. Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten ftalosiyanın eldesi

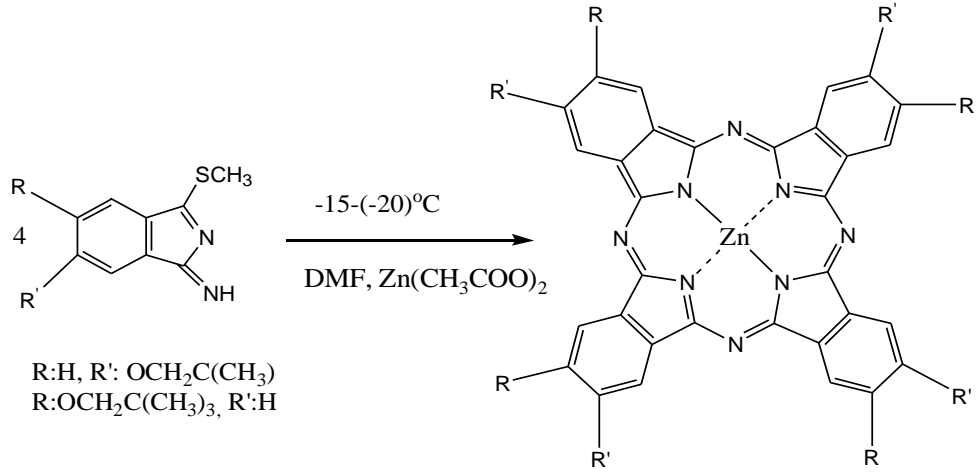
Nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücü içinde üre kullanılarak çeşitli metal tuzlarıyla metalli ve ya metallsiz substitüe ftalosiyanınler elde edilebilir. Metalin cinsine bağılı olarak (Mg, Li gibi) derişik H₂SO₄ ile muamele ederek metallsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi.

3.7.6. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolinden ftalosiyanın sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınlerin -20 °C' ye kadar varan düşük sıcaklıklarda elde edilebilecekleri ortaya konulmuştur. 1-İmino-3-metiltiyo-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°C' de gerçekleştirilirse % 5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato Zn (II) elde edilir (Şekil 3.17) [44].



Şekil 3.17: İmino-3-metiltiyo-izoindolinden ftalosiyanın sentezi.

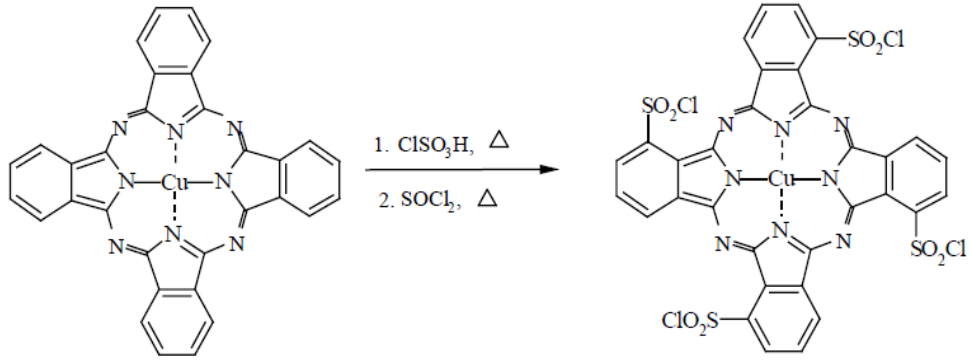
3.8. Ftalosiyanın Reaksiyonları

3.8.1. Substitusyon Reaksiyonları

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyanınler nükleofilik aromatik substitusyon, elektrofilik aromatik substitusyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin halojenleme, sulfolama ve nitrolama gibi elektrofil aromatik substitusyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir.

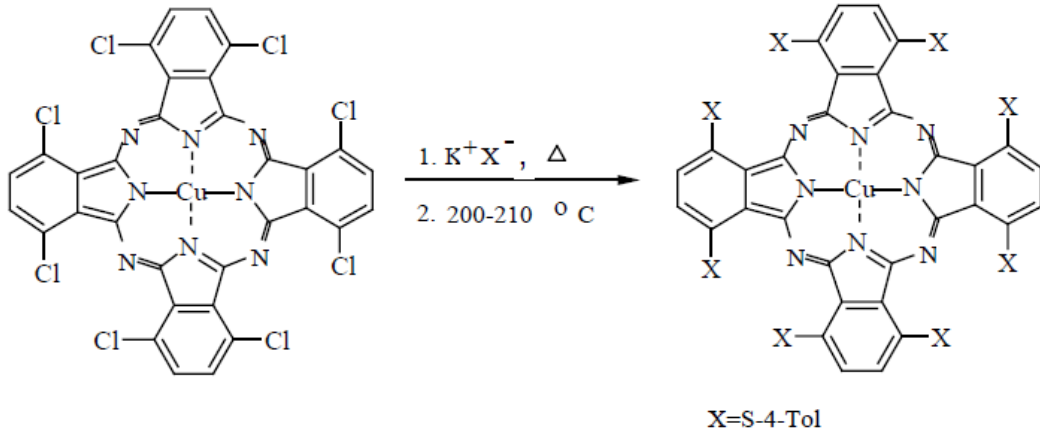
Metalsiz ftalosiyanınler merkezde 2, benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun substituentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyanın türevleri direk ve indirek olmak üzere iki yöntemle elde edilir. Ftalosiyanınin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direk yöntemde ortaya çıkan üründe substituentler gelişigüzel dağılım gösterir. İndirek yöntemde ise önce başlangıç maddesi substitusyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyanın sentezlenir. Oluşan üründe substituentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır (Şekil 3.18).



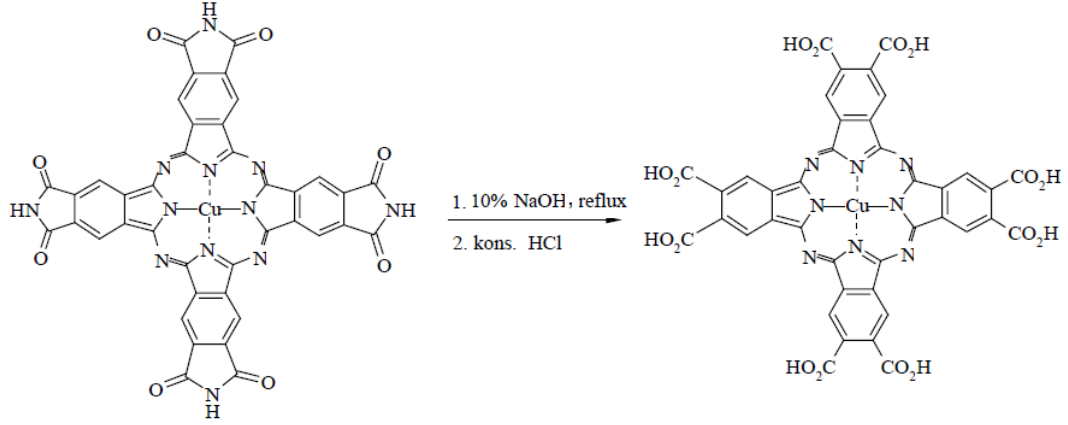
Şekil 3.18: Elektrophil aromatik substitusyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi

Ftalosiyaninlerin periferel substitusyonuna, halojenli ftalosiyaninlerde alkali alkoksid veya tiolat ile halojen atomlarının dönüşümü örnek teşkil eder (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: Ftalosiyaninlerin periferel substitusyonu

Ftalosiyaninde imid ünitelerinin hidrolitik halka açılması ile hidrolizi sonucunda oktakarboksilikasidi oluşturması ftalosiyanin makrosiklik halkasındaki substituentlerin modifikasyonuna örnek teşkil eder (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: Ftalosiyanın makrosiklik halkada substituent modifikasyonu

Substitue ftalosiyanınlar, substitue olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyanınin çözünürlüğünü değiştirmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun eklenmesi ile daha donuk ve açık yeşil renkli ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto ya da arilmerkaptto grupların eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır. Aminoftalosiyanınlar kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde kuaterner tuzu oluşturur ve halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanınin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu bileşik kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün olarak kullanılır.

Ftalosiyanınlar kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direk olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyanınların nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi yol, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücünde metal tuzu ile ısıtılmasıdır [45].

3.8.2. Redoks Reaksiyonları

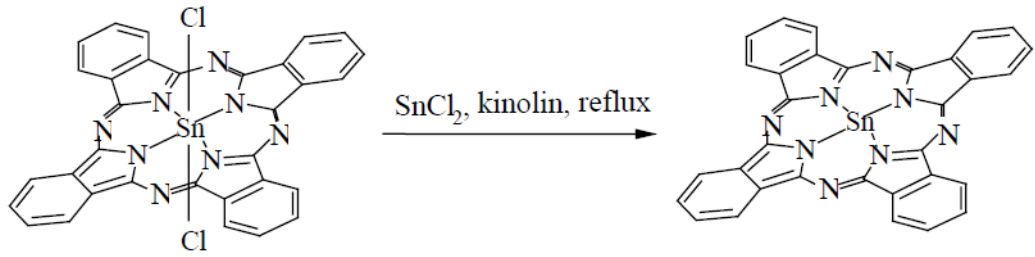
Redoks reaksiyonlarında ftalosiyanın kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenir. Redoks reaksiyonlarındaki bu davranışları, redoks potansiyeli enerji durumunun belirlenmesi, indirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyanınların preparatif kimyaya kazandırılması ve aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması bakımından önem kazanmaktadır [45].

Redoks ürünleri manyetik suseptibilite, elektronspin rezonans (ESR), elektronik spektrumları ile karakterize edilebilmektedir.

Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini indirgeyebilmektedir. Tetrahidrofuran (THF) içinde sodyum veya lityum, ya da sodyum naftalen veya dilyumstilben ile metalli ftalosiyaninler indirgenebilmektedir.

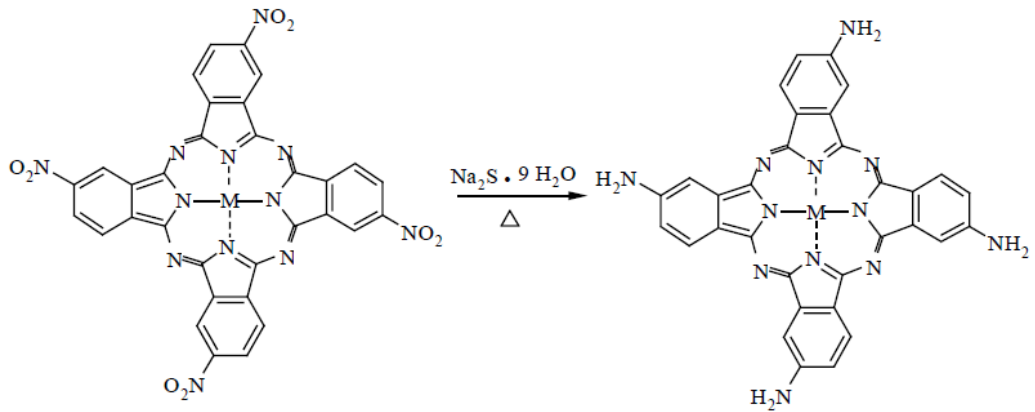
CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)- ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc)-, ikinci ürün ise (Pc)- ligandının 3d₁₀ kompleksi olan Cu(I)'dir.

Merkez atomun indirgenmesine SnPc oluşumu örnek teşkil eder (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: Ftalosiyaninlerde merkez atomun indirgenmesi

Ftalonitrilin kondenzasyonu ile makrosiklik halkaya yerleşen nitro gruplarının indirgenmesi ile amino – substitue ftalosiyaninlerin elde edilmesi makrosiklik halkadaki substituentlerin indirgenmesine örnek teşkil eder(Şekil 3.22).



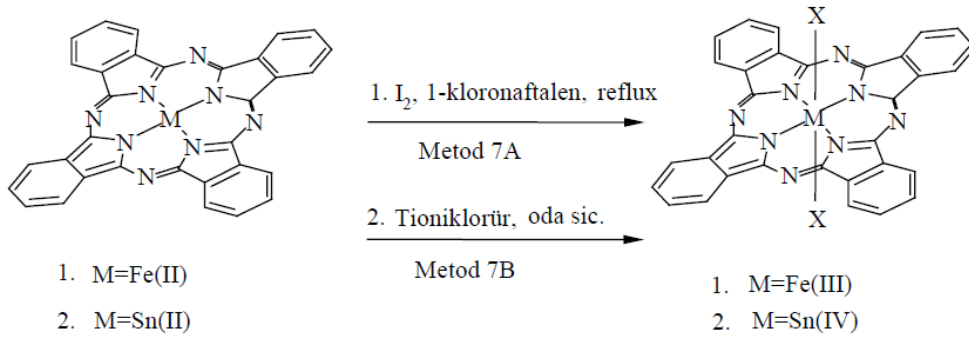
Şekil 3.22: Ftalosiyaninlerde substituent indirgenmesi

Kimyasal oksidasyon, oksijen, tanyoniklorür veya halojenlerle gerçekleşir. Metal ve ilave aksiyel ve periferel substituentlere bağlı olarak metalde ve ligandda veya sadece ligandda meydana gelir. İki olasılık arasındaki fark UV/Vis spektroskopisi ile

gözlenir. Metal oksidasyonu olduğu zaman Q-bandı hafif batokromik kayma gösterir, makrosiklik oksidasyon ftalosiyanınin absorpsiyon özelliklerinde daha büyük etkiye sahiptir [45].

ZnPc, AlPcCl, NiPc, ve MgPc komplekslerinde redüksiyon metalde değil ftalosiyanın ligandında olur. CrPc, MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinde ise hem metalde hem de ligandda redüksiyon görülür. MPc'lerin çok zor çözünmesine karşın (MPc)n- polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler.

Ftalosiyanınin geçiş metal komplekslerinin ölçülen oksidasyon değerlerine göre kolay okside olabilmeye sırası; Mn(II)>Fe(II)>Co(II)>Ni(II) şeklindedir. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanınin ligandı okside olurken, Mn(II), Fe(II) ve Co(II) halinde metal M(II) → M(III) şeklinde okside olmaktadır (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: Ftalosiyanınin merkez atomu üzerinde oksitlenme.

Ftalosiyanınin komplekslerinin kolaylıkla indirgenebilip, yükseltgenenilmeleri, ftalosiyanınin halkasındaki artan yer değiştirmeden kaynaklanır. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri vermektedir.

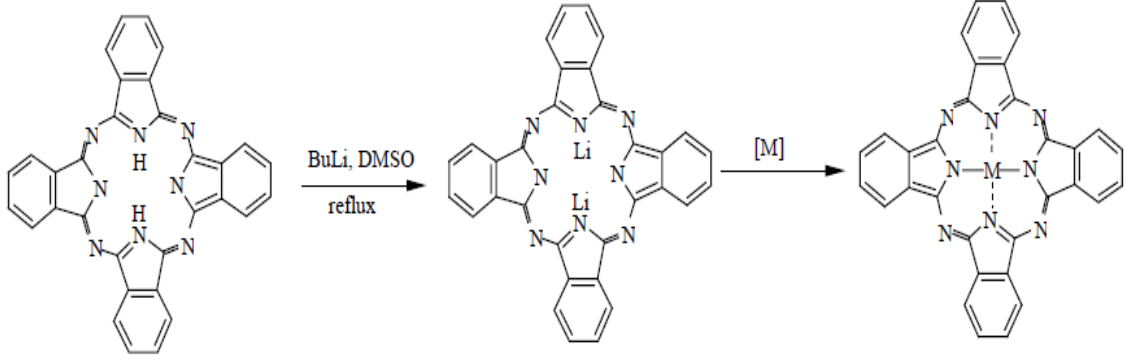
Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tespit edilmesi için yapılmaktadır. Ölçümler, genelde ftalosiyanıninlerin çözünürlüğüne göre organik çözücülerde veya suda yapılmaktadır. Metod olarak da siklik voltametri veya polarografi kullanılmaktadır.

3.8.3. Dönüşüm Reaksiyonları

3.8.3.1. Alkali Metal Ftalosiyanimlerden

a) Alkali Metal - Metal Dönüşümü

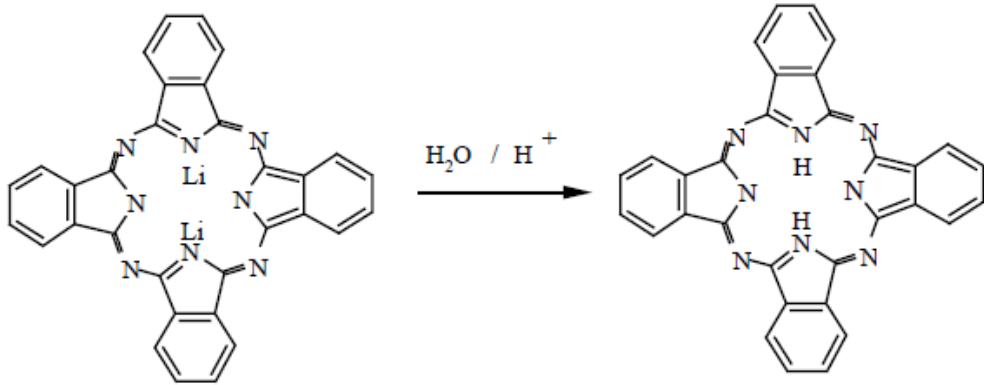
Alkali metal ftalosiyanimler yaygın olarak pentan-1-ol gibi alkol içinde Li ile muamelesiyle metallsiz ftalosiyanimden Li ftalosiyanim elde edilir. Reaksiyon karışımı istenilen metal atomu ile reflux edildiğinde metalli ftalosiyanine dönüşüm sağlanmış olur (Şekil 3.24). Dilyum ftalosiyanimde lityumun değişimi metalli veya metallsiz ftalosiyanimler elde etmek için oldukça kullanışlıdır.



Şekil 3.24: Alkali-metal ftalosiyanimin metalli ftalosiyanine dönüşümü.

b) Alkali Metal - Hidrojen Dönüşümü

Dilyum ftalosiyanimlerin metallsiz ftalosiyanimlere dönüşümü hidroliz ile olur (Şekil 3.25).

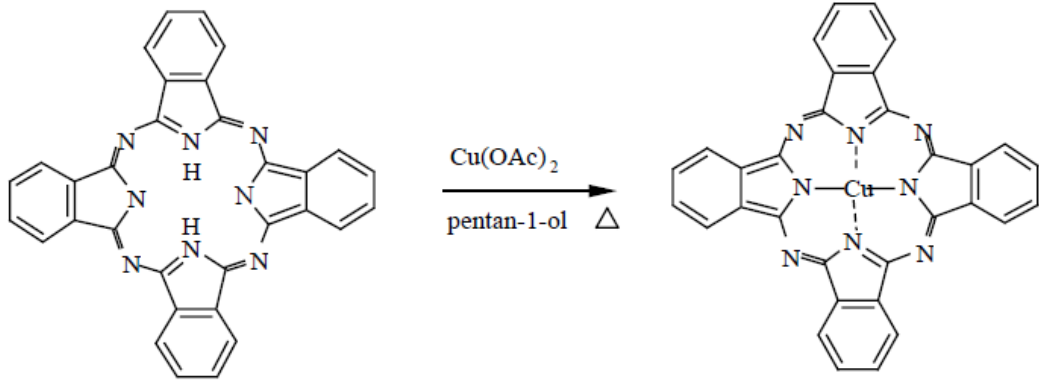


Şekil 3.25: Alkali-metal ftalosiyanimlerin metallsiz ftalosiyanimlere dönüşümü.

3.8.3.2. Metallsiz Ftalosiyeninlerden

Hidrojen – Metal Dönüşümü

Hidrojen metal dönüşümü ile metallsiz ftalosiyeninlerden metalli ftalosiyenin elde edilebilir (Şekil 3.26).



Şekil 3.26: Metallsiz ftalosiyenin metalli ftalosiyene dönüşümü.

3.9. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

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

- Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında lazer boyalarında,
- Enerji üretiminde ve fotovoltajik pil üretiminde,
- Fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında,
- Elektro katalizör olarak,
- Doğadaki atık kükürdü kontrol 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 [46-47].

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 değildirler.

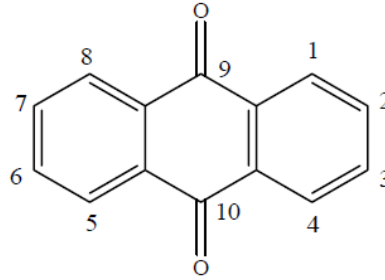
Ftalosiyanimlerin tıp alanındaki uygulamaları da oldukça geniştir. Ayrıca bazı kanser türlerinin fotodinamik terapisinde (FDT) kullanılmaktadırlar. Kanser fotodinamik terapisi, kırmızı ışığa duyarlılık gösteren neoplastik dokuların ışığa duyarlı bileşiklerin (fotosensitizerlerin) sistemli ve günün koşullarına 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 [48].

4. ANTRAKİNON

4.1. Genel Bilgiler

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 [53].

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 bazikliği arttıkça batokromik kayma artar [54]. Antrakinin 9,10-dihidro-9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10-antrasendion olarak da bilinmektedir.



Şekil 4.1: Antrakinin bileşiği.

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

4.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antrakinin soluk sarı renkli, 286 °C' da eriyen ve atmosfer basıncında 379-381°C' de kaynayan kristal yapılı bir katıdır. Alifatik alkoller ya da bilinen hidrokarbonlar içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır. Antrakinin en iyi asetik asitten ya da yüksek kaynama noktasına sahip olan nitrobenzenden ve diklorobenzen veya triklorobenzen kristallendirilir. Antrakininin metanol içerisinde soğurma

absorpsiyon yaptığı dalga boyları 250 nm ($\epsilon = 4,98$), 270 nm ($\epsilon = 4,5$), 325 nm ($\epsilon = 4,02$) dir.

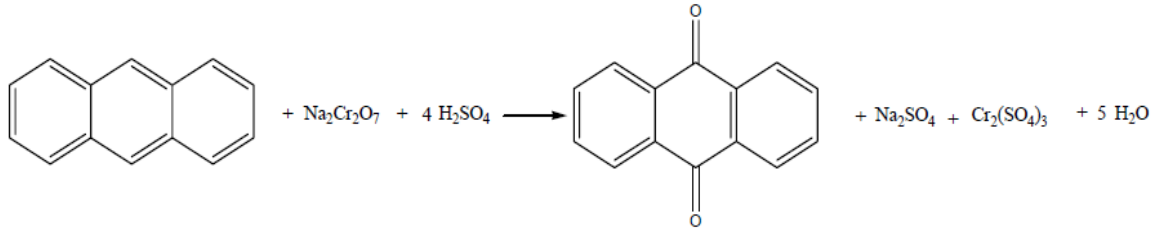
Antrakininonun çinko ve amonyak ile indirgenmesi sonucu iyi bir verimle ve yüksek saflıkta antrasen elde edilir. Antrakininonların özellikleri sıradan kinon veya gerçek ketonlarla çok az benzerlik gösterir. Ayrıca antrakininonlar ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı oldukça dayanıklıdır [53].

Antrakininon boyaları yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çok ilgi çekicidir. Ayrıca bu serideki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan boyalar sentezlemek mümkündür. Örneğin; sadece aminoantrakininonlar sarıdan maviye kadar olan tüm aralığı kapsamaktadır [55].

4.3. Antrakininonun Elde Ediliş Yöntemleri

4.3.1. Antrasenin Yükseltgenmesi

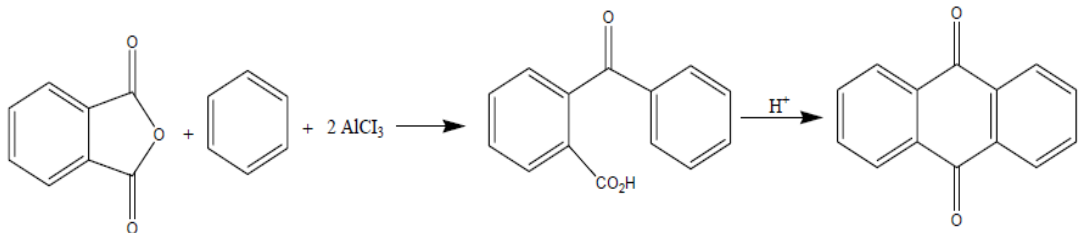
Antrasenin antrakininona yükseltgenmesi için kullanılan yükseltgenler dikromat, nitrik asit, moleküler oksijen ve ozon olarak belirtilmiştir.



Şekil4.2: Antrasenden antrakininon eldesi.

4.3.2. Friedl-Crafts Reaksiyonu

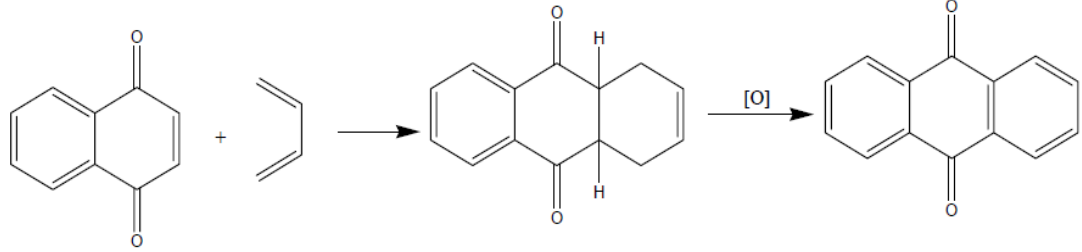
Antrakininon üretiminde tercih edilen diğer bir yöntem de ftalik anhidritin alüminyum klorür varlığında benzen ile tepkimesi sonucu o-benzoilbenzoik asit elde edilmesi ve bunun asit katalizörlüğünde halka kapanmasının izlemesidir.



Şekil 4.3: Ftalik anhidritten antrakininon eldesi.

4.3.3. Diels-Alder Reaksiyonu

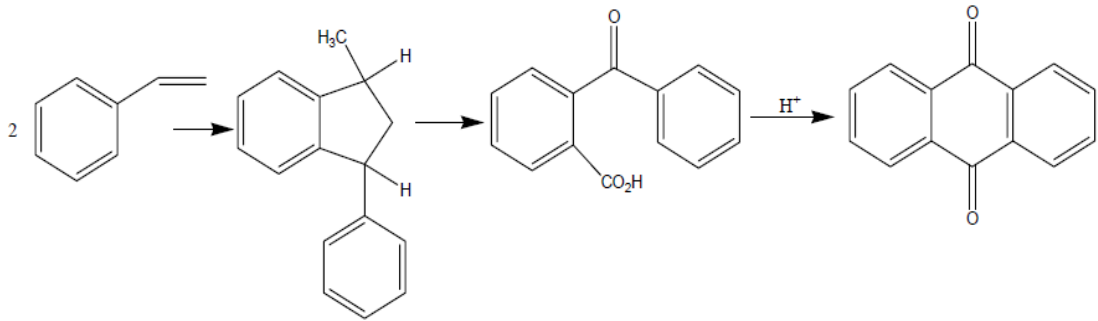
Antrakinon 1,4-naftokinonun az miktarda 1,3-bütadien içerisinde 100-110 °C’ da etkileştirilmesi, ardından baz varlığında tetrahidroantrakinonun hava ile yükseltgenmesi ile saf olarak elde edilir.



Şekil 4.4: 1,4-naftokinondan antrakinon eldesi.

4.3.4. İndan’ın Yükseltgenmesi

Strienin dimerleşmesi ile yüksek verimle 1-metil-3-fenilindan elde edilir. Sübstitüe indanın kimyasal ya da katalitik yükseltgenmesi, halkalaşma reaksiyonu sonucu antrakinon veren o-benzoilbenzoikasitin oluşmasını sağlar.



Şekil 4.5: Strienin dimerleşmesi ile antrakinon eldesi.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrometresi	: Perkin Elmer, Spectrum bx, ft-1r
UV-Vis Spektrofotometresi	: uv-1601, uv-visible spectrophotometer, shimadzu
NMR Spektrometresi	: varian mercury (200 MHz)
Kütle Spektrometresi	: Mikromass Quatro LC/ultima lc-ms/ms
Elementel Analiz	: Costech ecs 4010

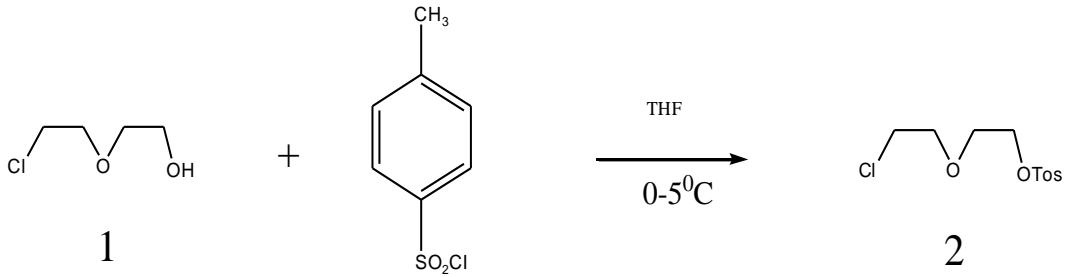
5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

2-(2-kloro etoksi) etanol, sodyum hidroksit, tetrahidrofur, p-toluen sülfonil klorür, potasyum karbonat, diklorometan, hidroklorik asit, sodyum bikarbonat, magnezyum sülfat, sodyum klorür, dimetil formamit, asetonitril, metanol, sodyum iyodür, toluen, sodyum hidroksit, 4,5-dihidroksiftalonitril, etilasetat, aseton, kloroform, asetonitril, hekzan, sezyum karbonat, dietileter, tetrabutil 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 kromatografisi için kullanılan teknik çözücüler ise iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [56].

5.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

5.3.1. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat sentezi [2]

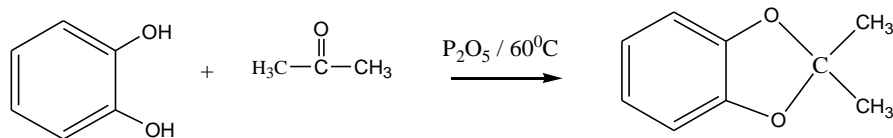
Çift cidarlı kaba, sodyum hidroksitin (4 g, 0.1 mol) sudaki (20 mL) çözeltisi ve 2-(2-kloroetoksi)etanolün (%99, 7,5 mL) THF' deki (40 mL) çözeltisi konuldu. Kriyostat -2 °C' ye getirildi, p-toluen sülfonil klorürün (12,15 g, 0.063 mol) THF' daki (20 mL) çözeltisi 0 °C altında olacak şekilde damla damla 3 saatin üzerinde reaksiyon ortamına damlatıldı. Karışım, 0-5 °C' de 3 saat karıştıktan sonra, buzun (100 g) üzerine dökülüp derin dondurucuda 1 gece bekletildi. Karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldıktan sonra kloroform (3x75 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz, saf su (2x200 mL) ile yıkandıktan sonra doygun NaCl (3x150 mL) ve su ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Evapore edildi. Verim 15,0 g (%76.94) [57].



Şekil 5.1 : [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.

5.3.2. 2,2-Dimetil-1,3-benzodioksol bileşiğinin sentezi

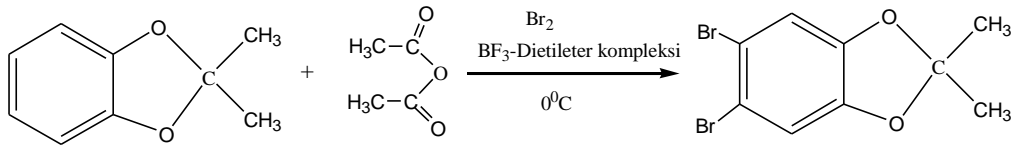
Toluenden kristallendirilen katekolün (30 g) asetonadaki (30 mL) çözeltisine zaman ve sıcaklık kontrollü olarak (10 dakika, 60°C), azar azar P₂O₅ (48 g) ilave edildi. İlave işleminden sonra çözeltide oluşan kırmızı katı dekante edilerek ayrıldı. Kalan kırmızı renkli çözeltiye %10'luk Na₂CO₃ (3g) ilave edildi ve iki faz oluşumu(açık sarı-yeşil) gözlemlendi. Bu iki faz birbirinden su buharı destilasyonu ile ayrıldı. Verim 21.15 g (% 52) [56].



Şekil 5.2 : 2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.

5.3.3. 5,6-Dibrom-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiminin sentezi

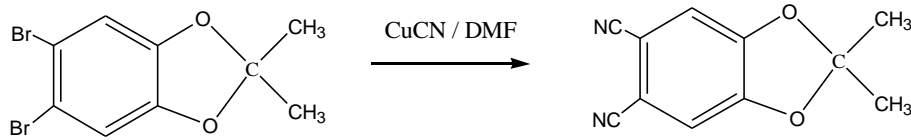
3 boyunlu bir balona 2,2-dimetil-1,3-benzodioksol (21,15 g) koyuldu. Üzerine ilk olarak taze destillenmiş asetanhidrit (67 mL), BF₃-dieterler kompleksinden (0,4 mL) şırınga pompası ile ilave edilerek karıştırıldı. Bir süre sonra damlatma hunisine alınmış olan Br₂ (19,68 mL) sıcaklık kontrolü (0°C) yapılarak reaksiyon ortamına 3,5 saatte damlatıldı. Damlatma sonunda oluşan kırmızı çözelti içerisinde sarı çökelti gözlemlendi. Bu karışım oda sıcaklığındaki %10 Na₂CO₃ (30 g) çözeltisi üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan kristaller gooch krozedden süzöldü. Verim 41.25 g (%95) [57].



Şekil 5.3 : 5,6-Dibrom-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.

5.3.4. 5,6-Disiyano-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiminin sentezi

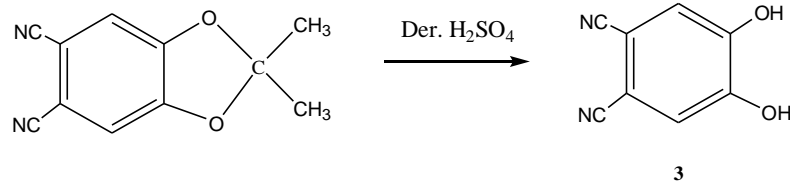
Tek boyunlu bir balona 5,6-dibrom-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol (10,05g) , CuCN (14,58g) ve kuru DMF (120mL) konulup argon atmosferinde degaz edildi.3,5 saatlik reflaksın ardından, karışım oda sıcaklığında 1 gece boyunca karıştırıldı.. Oluşan siyah çözeltiye kloroform eklenip süzöldü. Daha sonra 5 kez su (5x400mL) ile yıkandı ve organik faz MgSO₄ üzerinden kurutularak süzöldü. Süzöntü evapore edildi ve geriye kalan yeşil katı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂: Kloroform:Hekzan 95:5) [58]. Sonuç olarak beyaz toz toz kristali olan nitrilli madde elde edildi. Verim 0,92 g (% 36) e.n:193°C



Şekil 5.4 : 5,6-disiyano-2,2-dimetil-1,3-benzodioksol bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.

5.3.5. 4,5-Dihidroksi-1,2-ftalonitril bileşiminin sentezi [3]

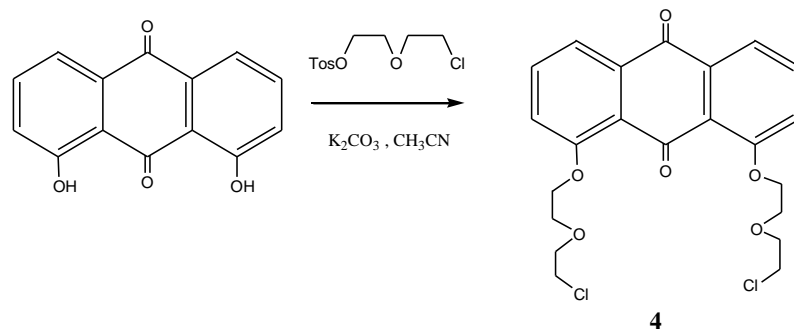
Nitrilli madde bir beherde derişik H_2SO_4 ile iyice karıştırıldı ve su ilave edildi. Buz banyosundaki behere su ilave edilince renk değişti ve ince ince kristaller oluştu. Oluşan kristaller gooche krozeden süzöldü ve kloroform ile yıkanıp kurutuldu. Verim (%85) e.n: $238^\circ C$ (boz).



şekil 5.5 : [3] bileşiminin elde ediliş reaksiyonu.

5.3.6. 1,8-Bis-(2-(2-kloroetoksi)etoksi)-4a,9a-dihidroantrakinon sentezi [4]

500 mL'lik iki boyunlu bir balona 1,8-dihidroksiantrakinonun (5,56 g, 0,023 mol) asetonitrildeki (205 mL) çözeltilisine, 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbensülfonat (15 g, 0,054 mol) ve K_2CO_3 (31,97 g, 0,23 mol) argon atmosferinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı rıflaks sıcaklığına getirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisinde etilasetat ile takip edilerek 2 gün sonunda sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Evapore edilip üzerine kloroform eklenerek 1 gece boyunca karıştırıldı. Süzölüp tekrar evapore edildi ve kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2 : Etilasetat/Hekzan 1:2). Verim 2,16 g (% 20,8) [58].



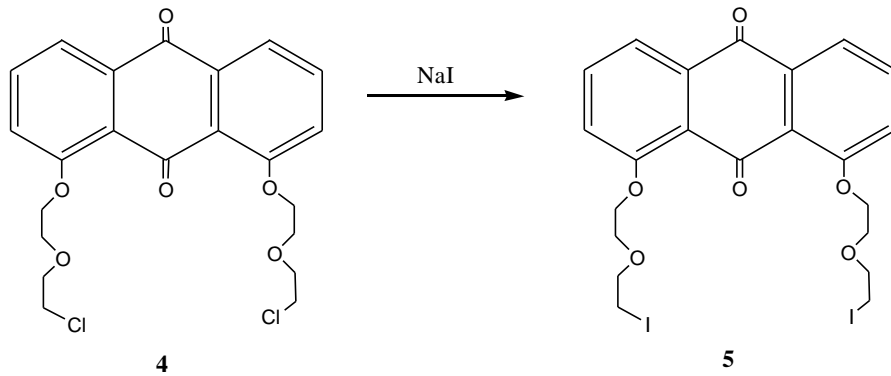
şekil 5.6: [4] bileşiminin elde ediliş reaksiyonu.

5.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

5.4.1. 1,8-Bis-[2-(2-iyodoetoksi)etoksi]-4a,9a-dihidroantrakinon sentezi [5]

100 mL'lik iki boyunlu bir balona **4** bileşiği (0,95 g, 2,09 mol) asetonunda (48 mL) Ar atmosferinde çözüldü. Ortamdan hızlıca Ar gazı geçerken balona, parçalar halinde NaI (1,26 g, 8,36 mol) eklendi. Reaksiyon riflaks sıcaklığında 4 gün karıştırılarak sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığını soğutulup süzülerek evapore edildi. Elde edilen sarı katı madde metanolden kristallendirildi. Verim 0,77 (%64). Erime noktası 92.5°C.

Elementel Analiz	: C ₂₂ H ₂₂ O ₆ I ₂
Hesaplanan (%)	: C, 41.54; H, 3.46; I, 39.94
Bulunan (%)	: C, 41.28; H, 3.75; I, 39.68
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3079 (Ar C-H), 2928-2886 (CH ₂), 1666 (C=O), 1280 (C-O)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.80 (d, 2H, Ar-H), 7.62 (t, 2H, Ar-H), 7.35 (d, 2H, Ar-H), 4.0 (t, 12H, -CH ₂ -), 3.30 (t, 4H, -CH ₂ -)
MS (m/z)	: 636.95 [M+1] ⁺ ,



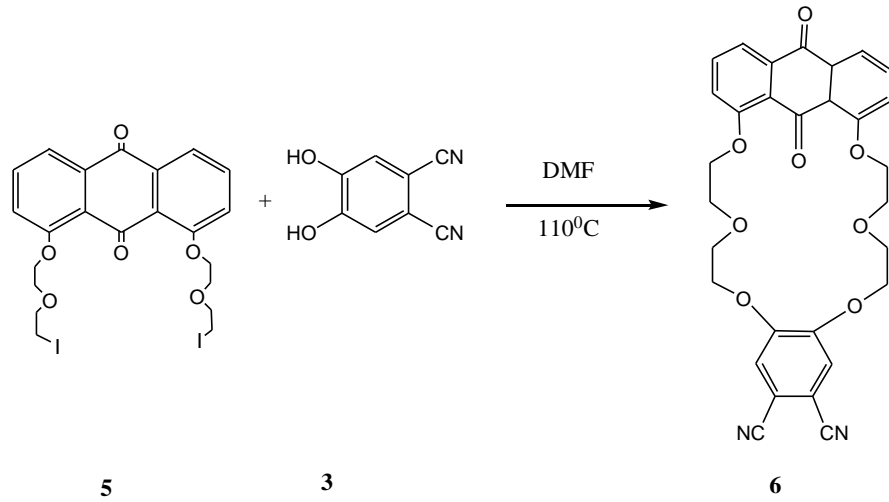
Şekil 5.7 : [5] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.

5.4.2. 5,28-diokso-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-dekahidro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t][1,4,7,10,13,16]heksaoksasiklohenikosin-18,19-dikarbonitril sentezi [6]

K₂CO₃ (3,20 g, 0,023 mol), TBAI'nin (5 mg, 0,014 mmol) DMF'deki (100 mL) çözültisine Ar atmosferinde ilave edildi. Reaksiyon 110°C'de 1 saat karıştıktan sonra **5** no'lu bileşiğin (0,63 g, 0,1 mmol) DMF'deki (25 mL) çözültisi ve 4,5-

dihidroksiftalonitrilin (0,16 g, 1 mmol) DMF'deki (25 mL) çözeltisi saatte 1 mL olacak şekilde (toplam 25 saat) şırınga pompası ile reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 110⁰C 12 gün riflaks edildi. Bu sürenin sonunda, reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup evapore edildi. Kloroform (200 mL) eklenerek 1 gece boyunca karıştırıldıktan sonra süzülerek evapore edildi. Geriye kalan viskoz yağ kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [SiO₂: Kloroform/Metilalkol 98:2]. Verim 11.5 g (% 21,3.)

Elementel Analiz	:C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₈
Hesaplanan (%)	: C, 66.72; H, 4.44; N, 5.18.
Bulunan (%)	: C, 67.08; H, 4.69; N, 4.85.
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3079 (Ar C-H), 2926-2868 (CH ₂), 2204 (C≡N), 1670 (C=O).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.75 (m, 3H, Ar-H), 7.60 (m, 3H, Ar-H), 7.31 (s, 2H, Ar-H), 4.30-3.6 (m, 8H, -CH ₂ -), 2.0 (t, 8H, -CH ₂ -).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 135.56, 130.25, 84.28, 81.71, 76.63, 76.02, 53.25, 47.62.
MS (m/z)	: 540 [M] ⁺ , 563 [M+Na] ⁺



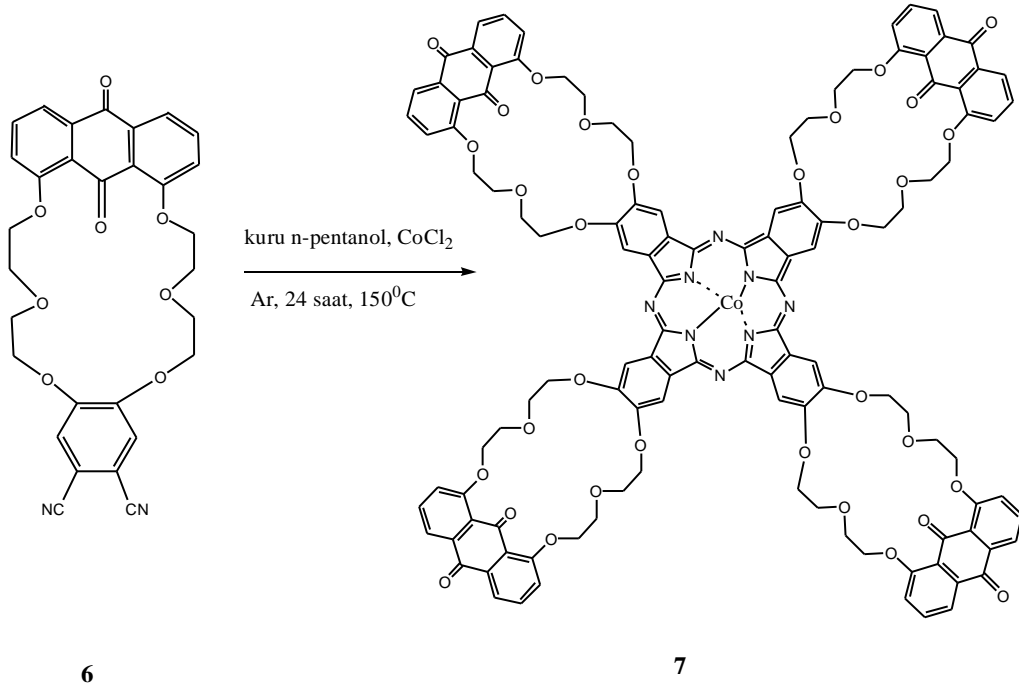
Şekil 5.8: [6] Bileşiğın elde ediliş reaksiyonu

5.4.3. Ftalosiyanın sentezi [7]

Schlenk tüpüne; 6 no' lu bileşik (0.03g, 0.055 mmol), susuz CoCl₂ (0.0147 g, 0.113 mmol) ve DBU (0.014 mL) (1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en) konularak n-pentanol (1 mL) de çözüldü. Sistem argon atmosferinde 150⁰C' de 24 saat

karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu, süzüldü. Önce su ile sonra etanol ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim:0.11 g (%9), e.n>300°C.

Elementel Analiz	:C ₁₂₀ H ₉₆ N ₈ O ₃₂ Co
Hesaplanan (%)	: C, 64.92 ; H, 4.32; N, 5.05
Bulunan (%)	: C, 65.25 ; H, 4.59; N, 5.30
IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3132 (Ar C-H), 2930-2864 (CH ₂), 1647 (C=O), 1614 (C=N)
UV-vis (kloroform), λ _{max} (logε) nm	: 690 (4.51), 645 (4.18), 370 (4.46)
MS (m/z)	: 2218 [M] ⁺ , 2219 [M+1] ⁺



Şekil 5.9 : [7] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Periferal konumda antrakinin taşıyan taç eter substitue yeni kobalt ftalosiyanini sentezlemek için iki yeni bileşiğin hazırlanması gerekmektedir. Bu bileşiklerden birisi [2-(2- iodo etoksi) etoksi]-4a,9a-dihidroantrakinin (**5**), diğeri ise; 5.28-diokso-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-dekahidro-4H-4,6-methanotribenzo [h,q,t] [1,4,7,10,13,16]-heksaoksasiklohernikosin-18,19-dikarbonitril (**6**) dir.

Antrakinin'un dikloro türevinin (**4**) asetonlu ortamda NaI ile reaksiyonu sonucu%64 verimle iyotlu türevi elde edilmiştir. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu başlangıç maddesine büyük benzerlik göstermektedir [51]. Proton NMR spektrumunda gözlenen bu durumu son derece normaldir. Sadece I-CH₂-CH₂ grubuna ait sinyallerinde kaymalar görülmektedir. Benzen sonucu IR spektrumunda da gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Bileşiğin oluşumu ile ilgili en önemli bilgi kütle spektrumunda görülmektedir. Spektrumdaki m/z : 636.95 deki moleküler iyon pikine delalet eden değer bileşiğin oluşumunu göstermektedir. Elemental analiz sonuçlarının da aynı sonucu desteklemesi yapının önerilen şekilde olduğunu teyid etmektedir.

Dinitril türevi bileşik (**6**) 4,5-dihidroksiftalonitril (**3**) ile 1,8-disubstitue antrakinin (**5**)'ün şırınga pompası yardımıyla seyreltik ortamdaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğe ait IR spektrumunda fenolik gruplara ait gerilme frekanslarının deforme olmasına karşılık C≡N gruplarına ait rezonansın 2204 cm⁻¹ ortaya çıkması makrosiklizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumunda aromatik ve alifatik gruplara ait kimyasal kayma değerleri küçük kaymalarla başlangıç maddelerine (**5**) benzer değerlerde görülmektedir. 5 nolu başlangıç maddesinden gelen δ=7,31 ppm değerindeki singlet kondenzasyonu oluşumu desteklemektedir. Bileşiğe ait ¹³C-NMR değerleri çözünürlüğün sınırlı olması sebebiyle yeterince aydınlatıcı olamamaktadır. Bileşiğe ait kütle değerleri m/z= 540 [M]⁺ ve 563 [M+Na]⁺ makrosiklizasyonun gerçekleştiğini net olarak göstermektedir.

Susuz CoCl_2 ve anhidro baz olan DBU varlığında gerçekleştirilen siklotetramerizasyon (kobalt ftalosiyanın oluşumu) sonucu ele geçen koyu yeşil renkli bileşiğin IR spektrumunda dinitril türevine ait spesifik olan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme frekanslarının deforme olmasına karşılık ftalosiyanın oluşumuyla ortaya çıkan azometin grubuna ait ($\text{C}=\text{N}$) frekansın 1614 cm^{-1} 'de görülmesi yeni oluşumu desteklemektedir. Söz konusu bileşiğin kütle spektrumunda $m/z=2218$ $[\text{M}]^+$ ve 2219 $[\text{M}+1]^+$ değerleri de yine önerilen yapıyı desteklemektedir.

Ftalosiyanın UV-VIS. spektrumunda Q bandı bölgesinde karakteristik absorpsiyonlar gözlenmiştir. Bu bölgede ortaya çıkan tek absorpsiyon [59] bileşiğin D_{4h} simetrisinde kare düzlem metal ftalosiyanın olduğunu ifade etmektedir. Bu absorpsiyonun $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklandığını ifade etmek gerekir. Yine Q bant bölgesindeki omuz ($\lambda=370, 321\text{ nm}$) ftalosiyanın yapılarındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Bekaroğlu, Ö.**, (1972). *Koordinasyon Kimyası*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [2] **Shriver, D. F., Atkins, P. W.**, (1999). *Anorganik Kimya Ders Kitabı*, Oxford University, Oxford, 179.
- [3] **Nazlı, A.**, (2007). Porfirazin Esaslı Supramoleküler Yapılar, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Kantekin, H.**, (1994). Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [5] **Gündüz, T.**, (1994). *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [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., Sleboğnik, 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] **Hiraoka, M.**, (1982). *Crown Compounds, Their Characteristics and Applications, Studies in Organic Chemistry*, Vol.12, Amsterdam, New York.
- [11] **Atilla, D.**, (2002). Yeni Benzoazaeterli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [12] **Weber, E., Vögtle, F.**, (1981). *Top. Curr. Chem.*, 98, 1.
- [13] **Pedersen, C.J.**, (1970). *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386.
- [14] **Poonia, N. S., Bajaj, A.V.**, (1979). *Chemical Reviews*, 79, 389.
- [15] **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
- [16] **Pedersen, C. J.**, (1988). The discovery of crown ethers. *Science*, 241, 156-540
- [17] **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.

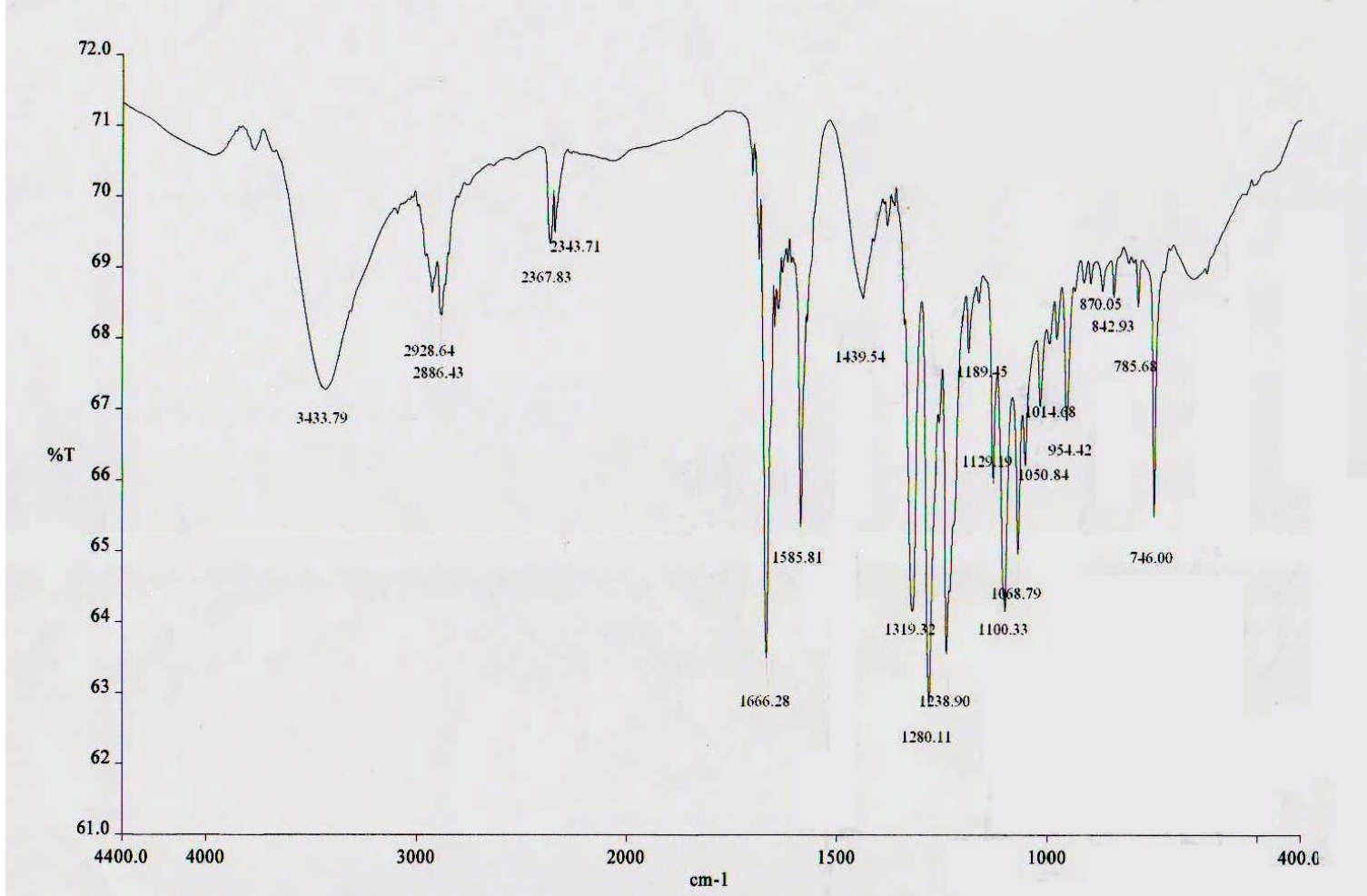
- [18] **Mephee, M. M., Kerwin, S. M.,** (2001). DNA cleavage and cytotoxicity of a series of bis(propargylic) sulfone crown ethers, *Bioorg. Med. Chem.*, 9, 2809-18.
- [19] **Arenaz, P., Bitticks, L., Pannell, K., Garcia, S.,** (1992) Genotoxic potential of crown ethers in mammalian cells: induction of sister-chromatid exchange, *Mutat res.*, 280, 10-15.
- [20] **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.
- [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] **Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G.,** (1996). Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coor. Chem. Rev.*, 147, 41-86.
- [25] **Robertson, J.M.,** (1935). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J.Chem.Soc.*, 615-621.
- [26] **Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K., Fujiyoshi, Y.** (1972). Molecular Image Resolution in Electron Microscopy", *Journal of Applied Physics*, 43, 5181-5189.
- [27] **Linstead, R. P.,** (1933). *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465-466.
- [28] **Lever, A. B. D.,** (1965). *Adv. Inorg. Chem. RadioChem.*, 7, 30.
- [29] **Yılmaz, İ.,** (1996). 16-Üyeli Diazaditia-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, *Doktora Tezi*, İ. T. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] **McKeown, N. B.,** (1998). Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*, Cambridge,
- [31] **Stillman, M.J., Nyokong, T.,** (1989). Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, 139-289.
- [32] **Wöhrle, D., Preussner, E.,** (1985). *Macromolekulare Chemie, Macromolecular ChemistanPhysics*, 186, 2189.
- [33] **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.
- [34] **Bekaroğlu, Ö.,** (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review, *Appl. Organometllic Chem.*, 10, 605-622.

- [35] **Robertson, J.M.**, (1935). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”, *J.Chem.Soc.*, 1195-1209.
- [36] **Robertson, J. M., Woodward, I.** (1937). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, *J. Chem. Soc.*, , 219-230.
- [37] **Melson, G. A.**, (1979). Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York , ch. 7, 461-512.
- [38] **Günsel, A.**, (2008). Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanimlerin Sentez ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [39] **Kulaç, D.**, (2006). 4-Nitrokatekolden Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanimlerinin Sentez ve Özelliklerinin Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] **Reddi, E., Jori, G.**, (1988). *Rev. Chemical Intermediates*, 10, 241.
- [41] **Leznoff, C.C., Lever, A. B. P.**, (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 4, New York.
- [42] **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.
- [43] **De Biesbach, H., Von Der Weid, E.**, (1927). *Helv.*, 10, 886.
- [44] **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.
- [45] **Şen, P.**, (2005). Yeni Tip Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, *Yüksek Lisans Tezi*, M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **Gündüz, T.**, (1976). *Koordinasyon Kimyası*, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara.
- [47] **Kantekin, H.**, (1996). Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [48] **Smith, P. A. S.**, (1996). The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, *W.A. Benjamin*, Vol. II, Second. Ed., New York.
- [49] **Perrin, D. D., Armarego, W. L. F.**, (1938). *Purification of Laboratory Chemicals Third Edition*.
- [50] **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. Soc. Jpn.*, 63, 1260-1262.
- [51] **Mário Calvete**, *zur Erlangung des Grades eines Doktors der*

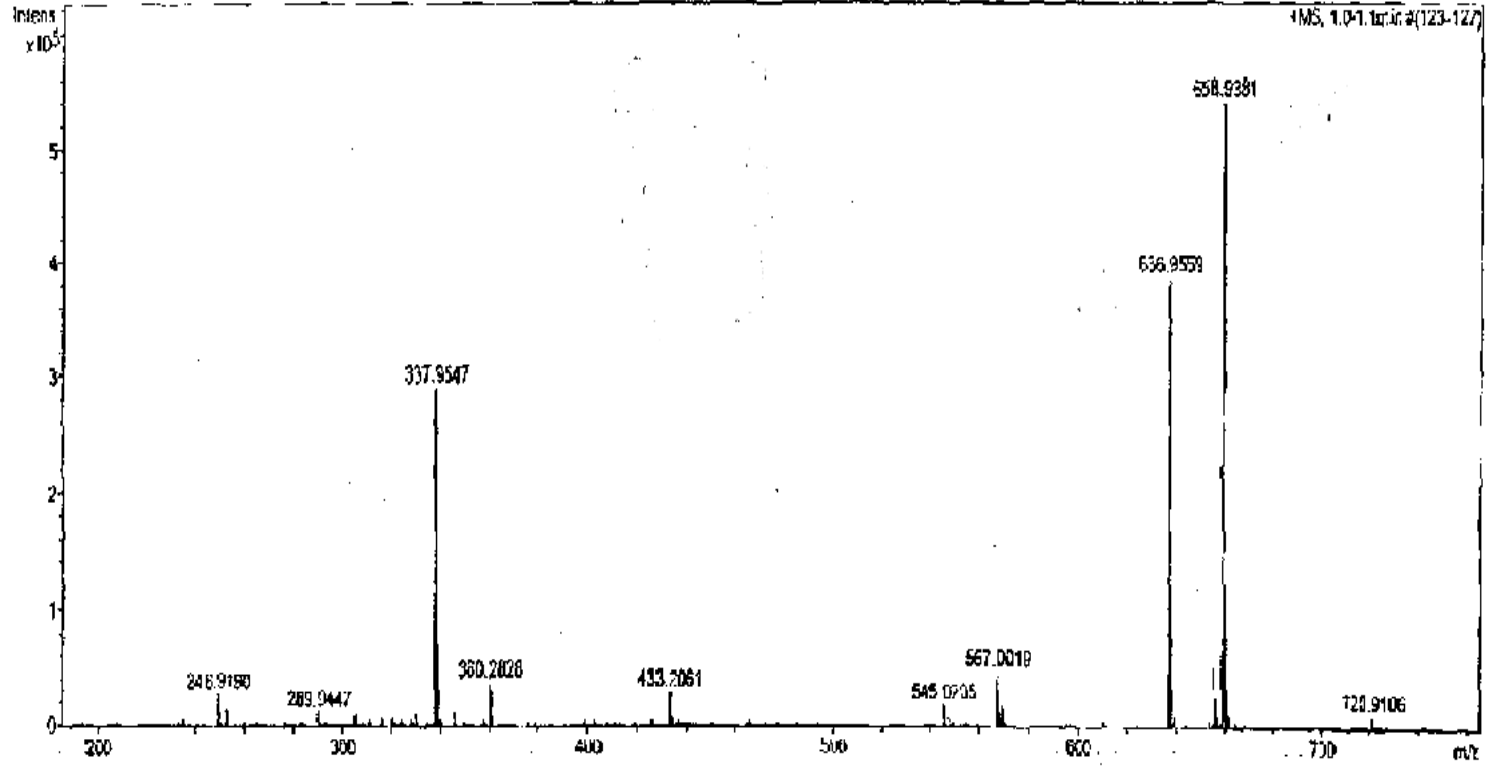
- Naturwissenschaften*, ‘Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung und Optical Limiting Eigenschaften’ der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität.
- [52] **Ceyhan, T.**, (1997). “Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyenin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [53] **Othmer K.**, (1978). “Anthraquinone”, *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley Sons, Inc, Zurich, 2, 701-750.
- [54] **Hunger, K.**, (2003). “Industrial dyes-chemistry, properties and applications” *Wiley-VCH Verlag GmbH*, United States of America, 35-37, 178-180, 201-205
- [55] **Ivashchenko, A.V.**, (2002). “Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display”, *CRC Press*, Boca Raton, 1-11
- [56] **Perrin, D. D.**, (1985). Armarego, W.L.F., “Purification Laboratory Chemicals” *Pergomon Press*, New York.
- [57] **İvamov, A. V., Svinareva P. A., Tomilava L. G. and Zefirov N. S.** (May 2001). *Russian Chemical Bulletin*, International Edition, Vol. 50, 919-920.
- [58] **Kim, H. J., Kim, S. H., Kim, J.H., Anh, L.N., Lee, J. H., Lee, C. H., Kim, J.S.**, (2009). ICT-based Cu(II)-sensing 9,10-anthraquinonecalix[4]crown, *Tetrahedron Letters*, 50, 2782-2786.
- [59] **Bilgin A., Ertem, B., Gök, Y.**, (2007). “Novel Highly Organosoluble Metal free and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1703-1712.

EKLER

EK A.1: SPEKTRUMLAR

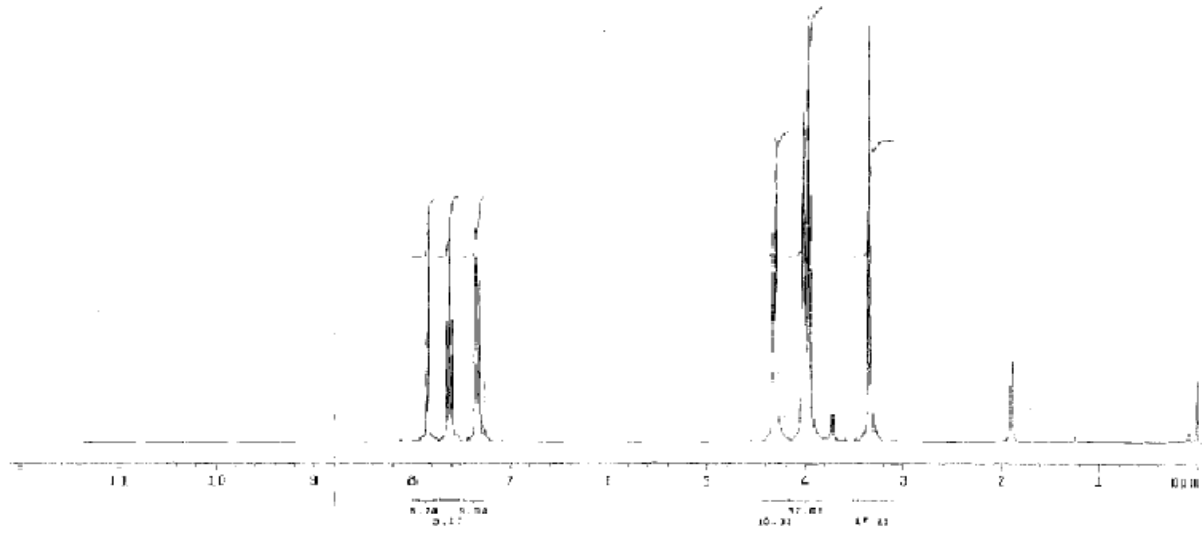


Şekil A.1 : 1,8-Bis-(2-(2-iyodoetoksi)etoksi-4a,9a-dihidroantrakinon [5] bileşiğine ait IR spektrumu.

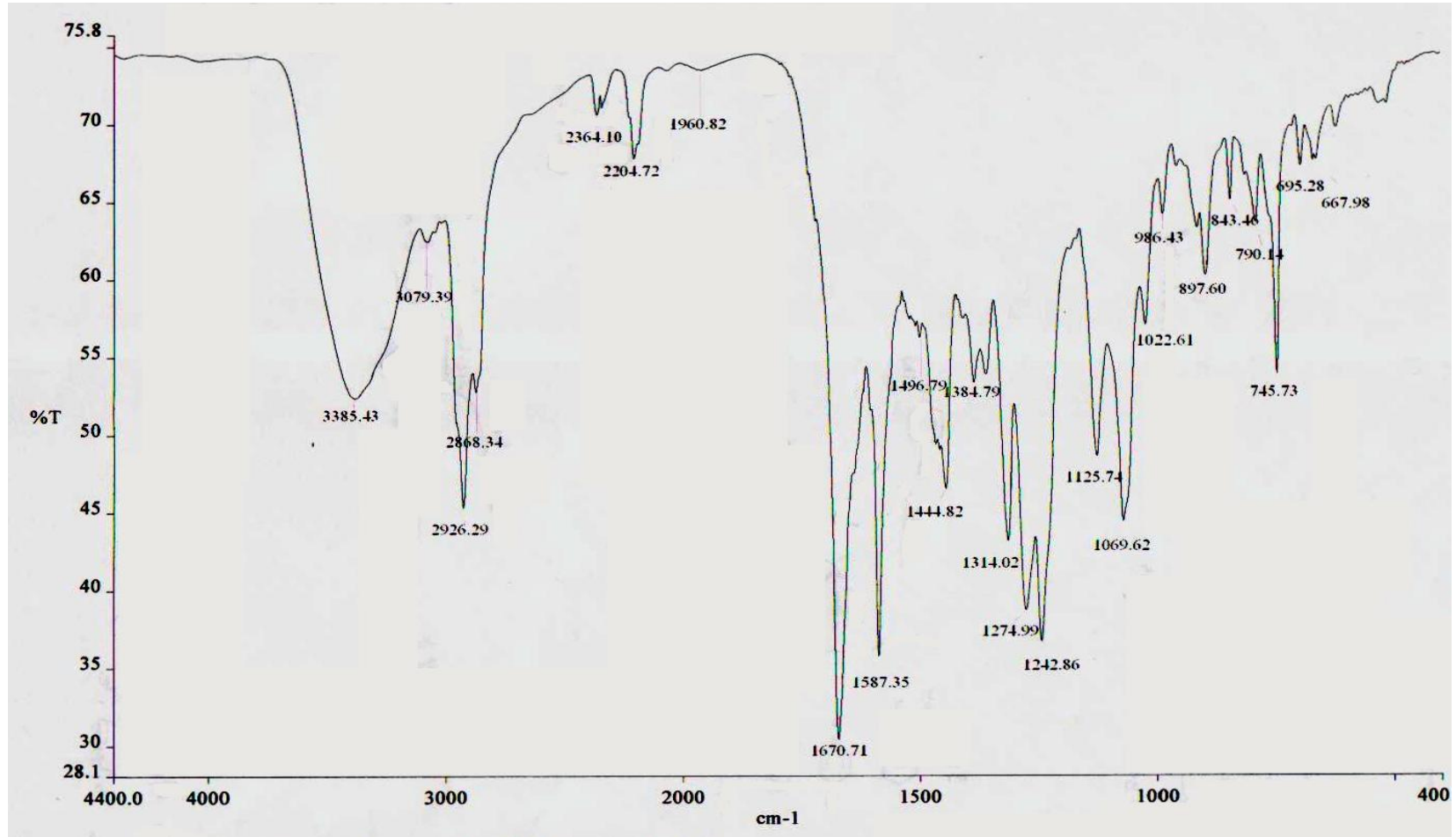


Şekil A.2 : 1,8-Bis-(2-(2-iyodoetoksi)etoksi-4a,9a-dihidroantrakinon [5] bileşiğine ait kütle spektrumu.

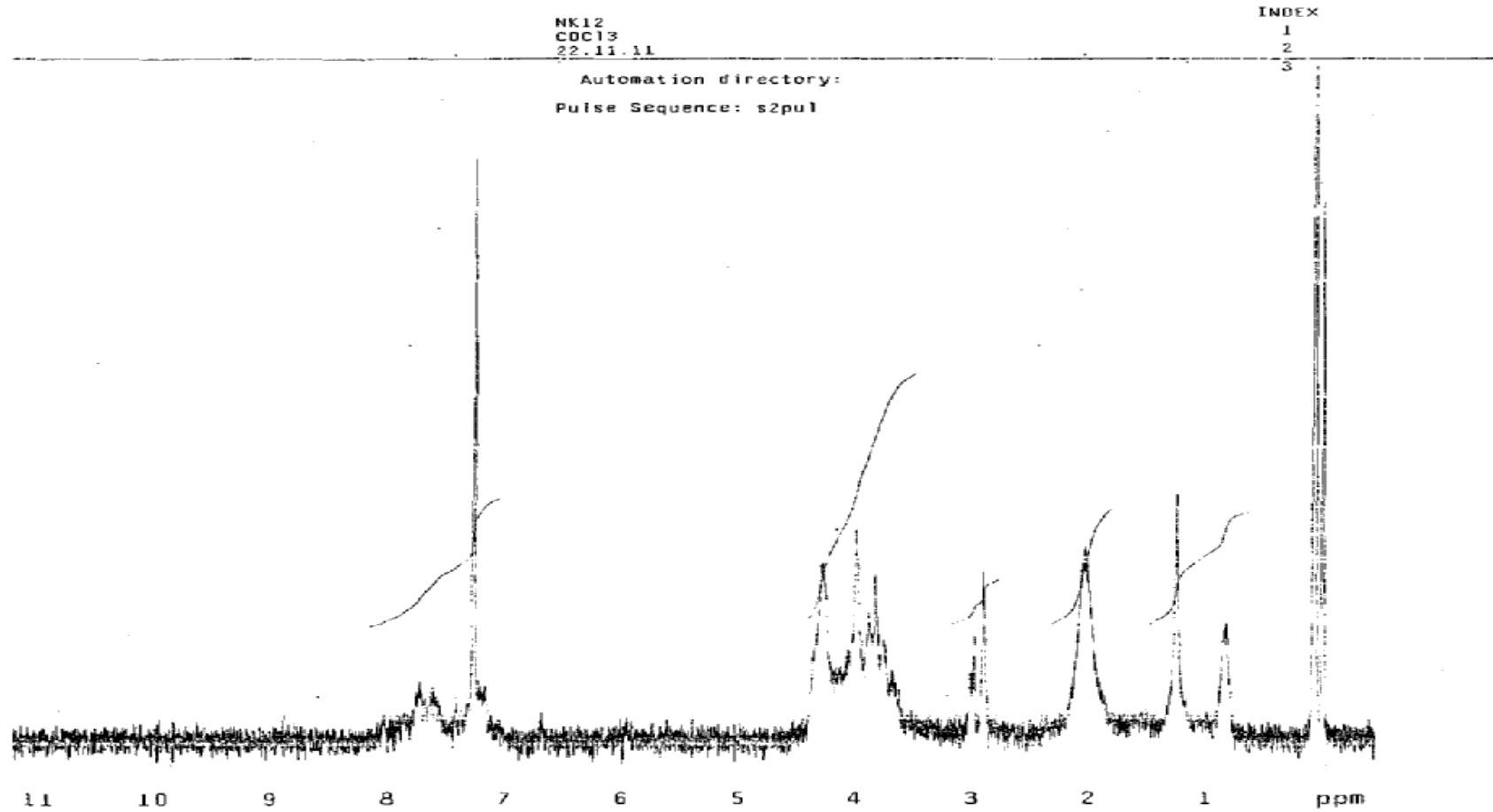
1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 1.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 0.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H).



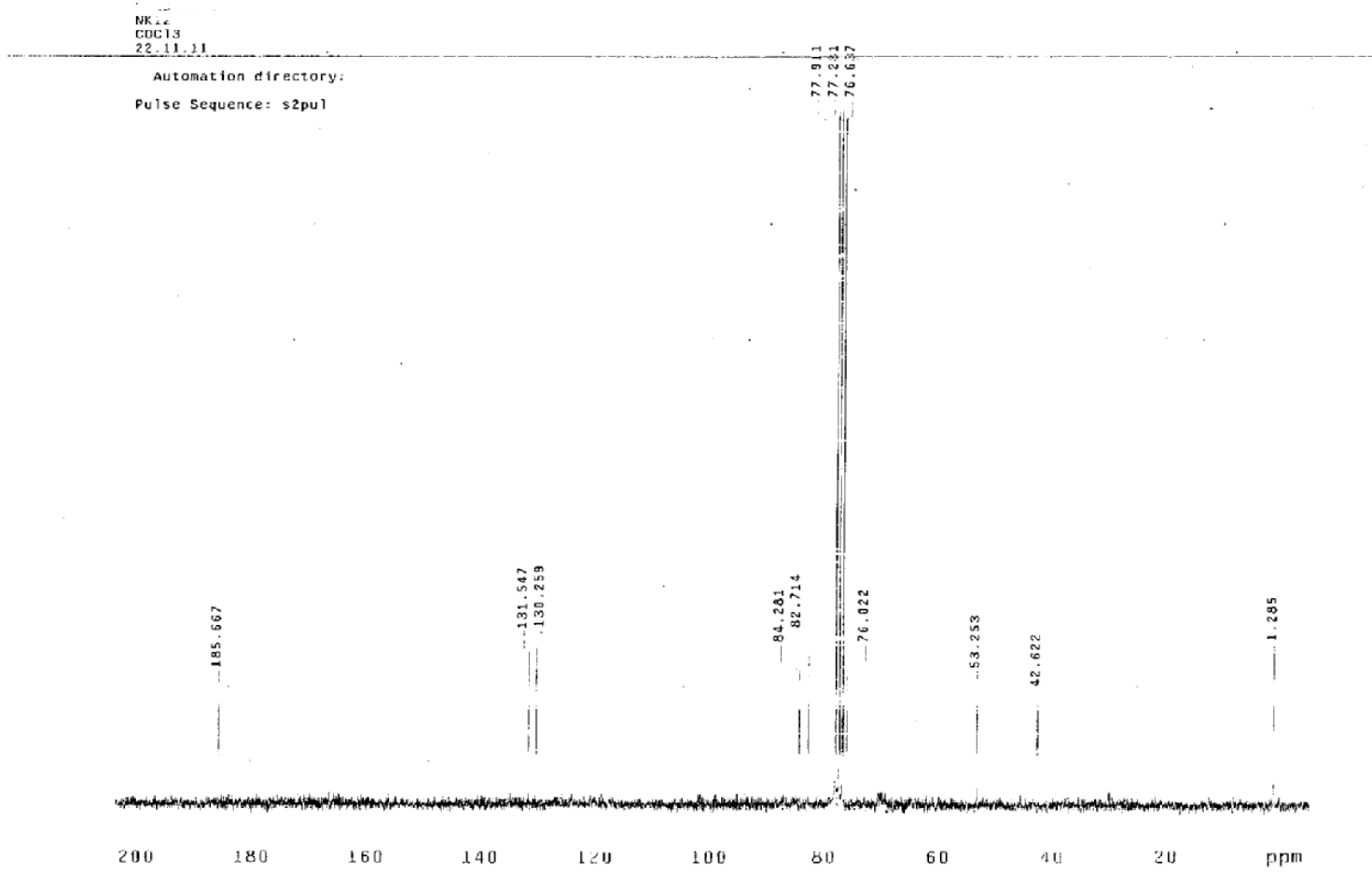
Şekil A.3 : 1,8-Bis-(2-(2-iyodoetoksi)etoksi-4a,9a-dihidroantrakinon [5] bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



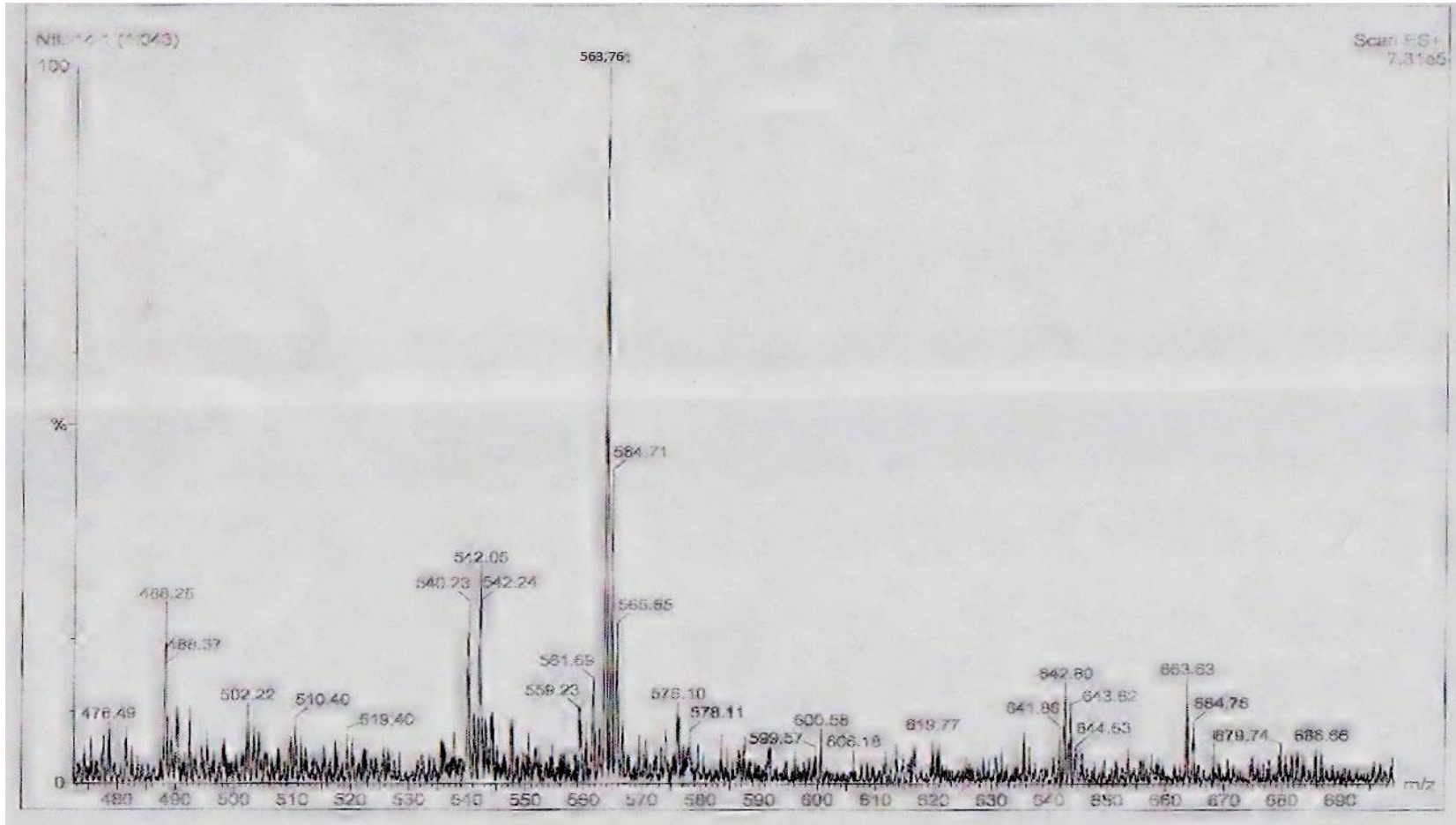
Şekil A.4: 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t][1,4,7,10,13,16]hevaoxocyclohenicosine-18,19 dicarbonitrile [6] bileşiğine ait IR spektrumu.



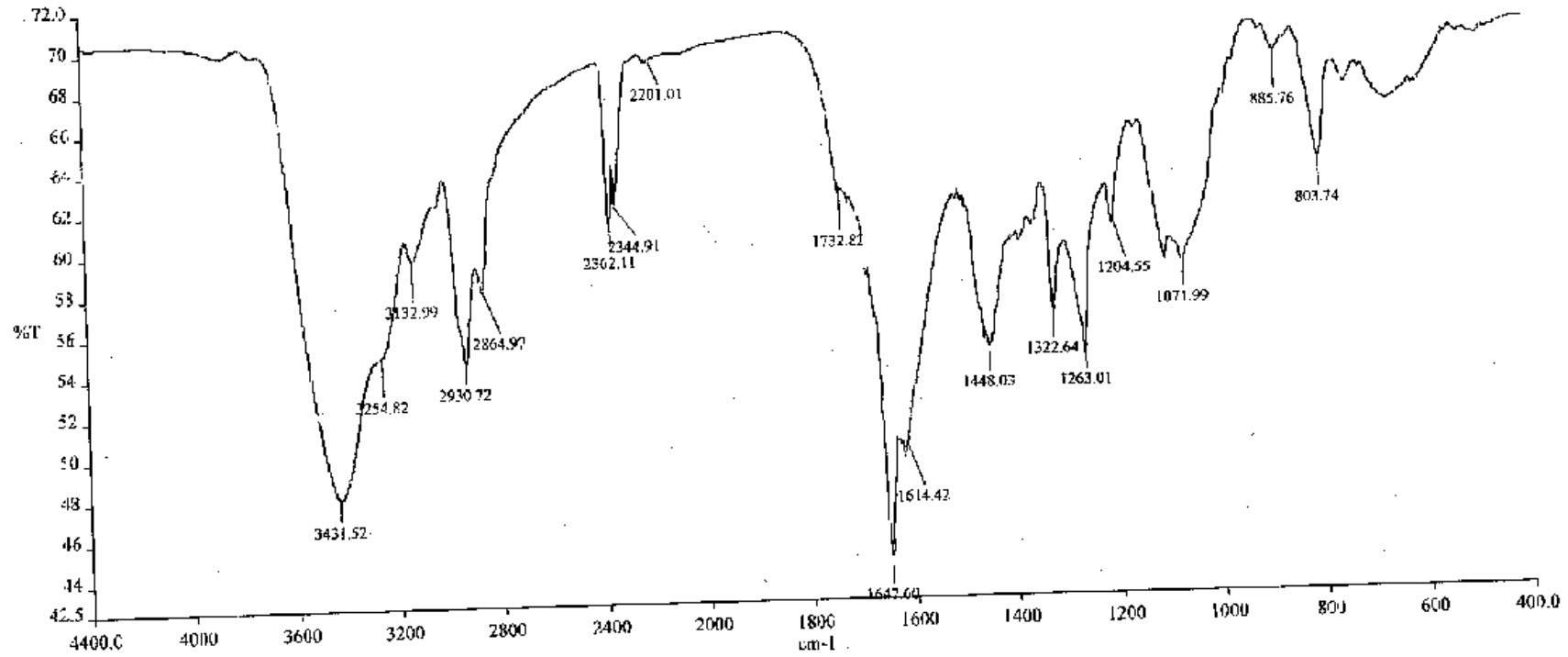
Şekil A.5 : 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t][1,4,7,10,13,16]hevaoxocyclohenicosine-18,19 dicarbonitrile [6] bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



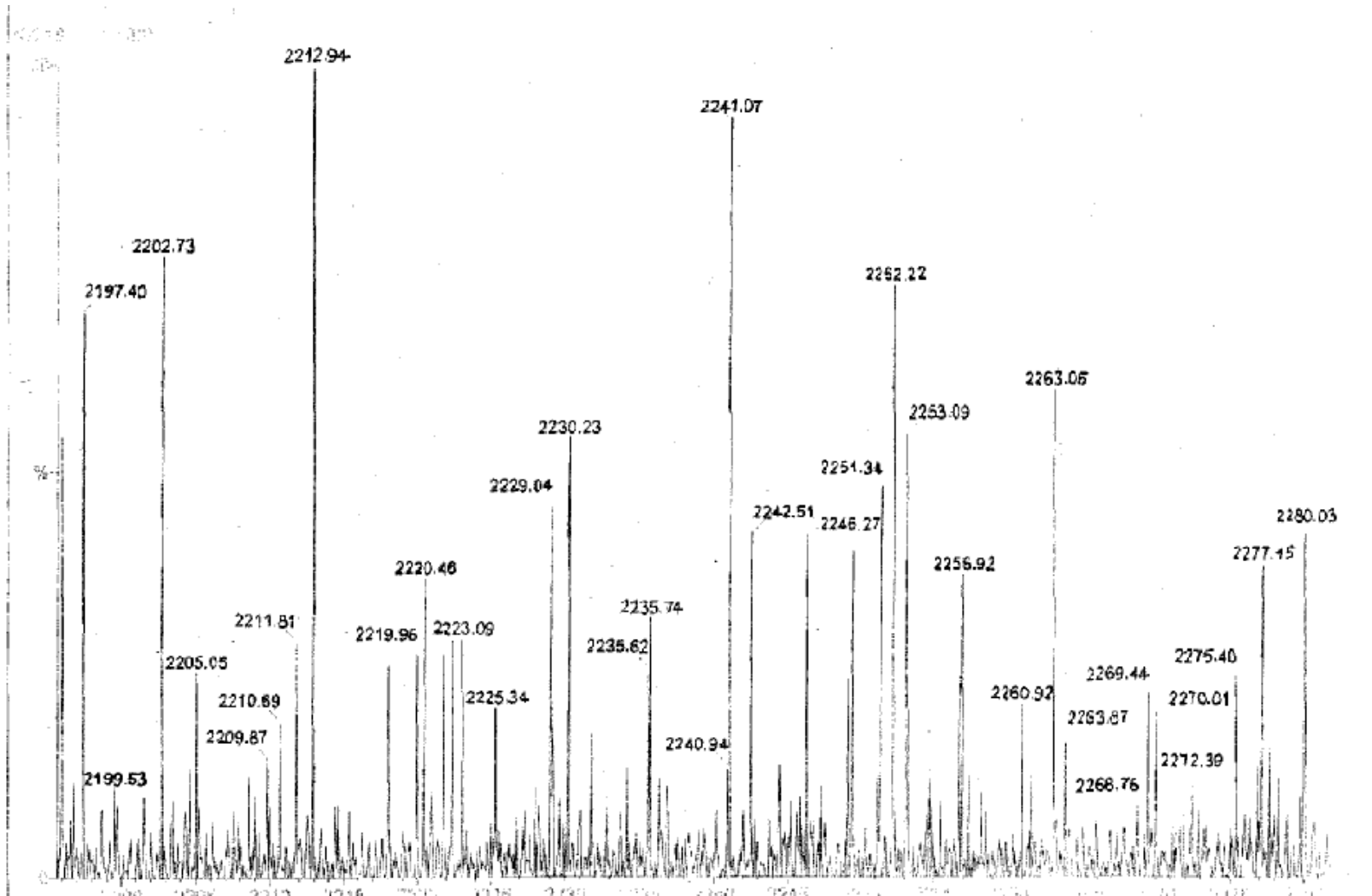
Şekil A.6: 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t][1,4,7,10,13,16]hexaoxocyclohenicosine-18,19 dicyanitrile [6] bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



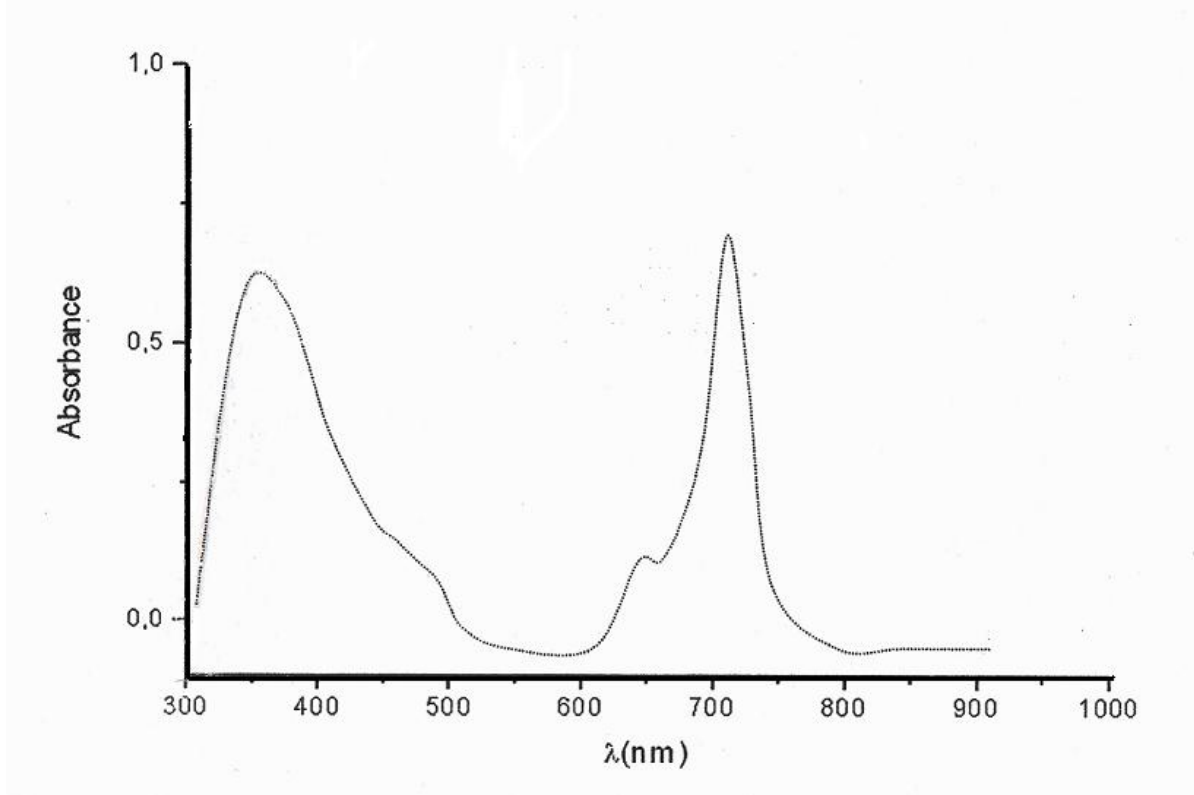
Şekil A.7: 5,28-dioxo-4a,5,11,12,14,15,22,23,25,26-decahydro-4H-4,6-methanotribenzo[h,q,t][1,4,7,10,13,16]hexaoxocyclohenicosine-18,19-dicarbonitrile [6] bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil A 8:Co-Pc [7] bileşiğine ait IR spektrumu.



Şekil A 9: Co-Pc [7] bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A 9 Co-Pc [7] bileşiğine ait UV-VIS spektrumu.



ZGEMIŐ

Ad Soyad : Gülnihal DAVULGA

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli, 25.09.1985

Adres : Gerzele Mah. Değirmenönü Cd. No: 10/2
Merkez/ DENİZLİ

Lisans niversite : Pamukkale Üniversitesi

Yayın Listesi :

- Karakus M., **Davulga G.**, Gomez-Ruiz S., Tschirschmitz S. and Hey-Hawkins E.,2009, Chiral molydenum (0) and tungsten (0) carbonyl diimine complexes, Polyhedron, 28, 91-94.