

39749.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUBSTİTUE FTALOSİYANİNLER İÇİN YENİ BAŞLANGIÇ

MADDELERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Süleyman GÜRSOY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Haziran 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Haziran 1994

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Ali İhsan OKUR

Doç.Dr.Nükhet TAN

Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOĞUMANTASYON MERKEZİ
HAZİRAN 1994

ÖNSÖZ

Tez çalışmasına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımlarını esirgemeyen, her türlü imkanı sağlayan ve önerileri ile bana yol gösteren tez yönetici hocam Sayın Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU'na

Çalışmalarım süresince büyük ölçüde yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Ali İhsan OKUR, Prof.Dr.Ahmet GÜL, Doç.Dr.Nükhet TAN, Doç.Dr.Ali CİHAN, Y.Doç.Dr.Makbule KOÇAK başta olmak üzere tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına,

Beni yetiştiren ve hep yanımda olan sevgili Anne ve Babama,

Tezi büyük bir titizlikle yazan Fatma DEMİRCİOĞLU'na teşekkür ederim.

Haziran, 1994

Süleyman GÜRSOY

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyanınlar.....	3
2.1.1. Ftalosiyanınların Kimyasal Yapıları.....	4
2.1.2. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri ve Stabiliteleri.....	5
2.1.3. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri..	6
2.1.4. Ftalosiyanınların Sentezi.....	7
2.1.5. Ftalosiyanınların Süstitüsyon Reaksiyon ve Türevleri.....	8
2.1.6. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	10
2.2 Taç Eterler.....	11
2.2.1. Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri.....	13
2.2.2. Taç Eterlerin Metal Kompleksleri.....	14
2.3. Taç Eterli Ftalosiyanınlar.....	16
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	36
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE ve ALETLER.....	36
3.1. Maddeler.....	38
3.2. Aletler.....	38
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM.....	39
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	39
4.1.1. 1,11 Dikloro-3,6,9-trioksaundekan Sentezi.....	39
4.1.2. Benzo[15-crown-5] Sentezi.....	39
4.1.3. 4'-Nitrobenzo[15-crown-5] Sentezi.....	40

4.1.4.	4'-Aminobenzo[15-crown-5] Sentezi.....	41
4.1.5.	4'-p-tosilsülfonilaminobenzo [15-crown-5] Sentezi.....	41
4.1.6.	2-(Tosilamino)etil p-Toluensulfonat Sentezi.....	42
4.1.7.	N-tosilaziridin Sentezi.....	43
4.1.8.	4,5-Dibromo o-ksilen Sentezi.....	44
4.1.9.	1,2-Dibromo-4,5 bis(bromometil)benzen...	44
4.1.10.	4'-[2'-tosilaminoetil]tosilaminobenzo- (15-crown-5) (1) Sentezi.....	45
4.1.11.	1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosil- N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)- tosilaminometil]benzen Sentezi.....	46
4.1.12.	1,2-Disiyano-4,5-bis[2'-N-tosil-N- (4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)- tosilaminometil]benzen Sentezi.....	45 47
4.1.13.	1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosil-N- (4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)- tosilaminometil]-benzen için Ftalosiyanin Denemeleri.....	49
4.1.14.	1,2-Disiyano-4,5-bis[2'-N-tosil-N- (4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil) tosilaminometil]benzen için Ftalosiyanin Denemeleri.....	49
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLARI.....		51
5.1.	4'-[2'-tosilaminoetil]tosilaminobenzo- (15-crown-5).....	51
5.2.	1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosil-N- (4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]- benzen.....	51
5.3.	1,2-Disiyano-4,5-bis[2'-N-tosil-N- (4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]benzen.....	54
KAYNAKLAR.....		57
ÖZGEÇMİŞ.....		62

ÖZET

Ftalosiyeninler genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilirler. Ftalosiyenlere genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Ftalosiyeninle taç eter, monoaza, tetraaza makro halkalı grupların ilavesiyle çözünür hale getirilmiştir.

Bu çalışmada, makro halkalı gruplar taşıyan ftalosiyeninlerin sentezi için yeni başlangıç maddeleri sentez edilmiştir. Bu maddeler sırasıyla 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen (2); 1,2-Disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N(4'-benzo-15-crown-5)il aminometil]benzen (3)' dir. 4'-p-tosilsülfonilaminobenzo [15-crown-5] ve 1,2-Dibromo-4,5 bis(bromometil)benzen'in 2 gün süreyle 35°C'de DMF içerisinde karıştırılmasıyla (2) elde edilmiştir. (2)'nin Cu (I) siyanür ile DMF içinde 24 saat riflaks edilmesiyle disiyano türevi (3) elde edilmiştir.

Bu reaktanlar ile, TMÜ, piridin, DMF, Kinolin ve N,N-dimetilaminoetanol'de yapılan ilk ftalosiyenin denemelerinden olumlu bir sonuç alınamamıştır.

(2) maddesinden tosil gruplarının kesilmesi ile halka kapatılması reaksiyonları üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Elde edilen yeni maddelerin yapısı, Elementel Analiz, I.R. ve NMR'la aydınlatılmaktadır.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NEW REAKTANTS FOR THE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Coordination compounds or metal complexes are compounds which contain a central metal atom or ion, usually a metal ion, is surrounded by a molecule or ion which donate electrons (usually one electron pair per donor group) to the metal ion acting as a Lewis acid.

The metal atom is referred to as the central metal atom or coordinated metal atom or ion. All of the groups attached directly to the central metal are coordinating groups or ligand. A ligand attached directly through only one coordinating atom (or using one coordinating site on metal) is called monodentate ligand. Carbon monoxide and chloride ion for example are monodentate ligands. If a ligand that may be attached through more than one atom is called multidentate (polydentate), the number of actual coordination sites being indicated by the terms bi, tri, tetra, etc. prefixes. Multidentate ligands are called chelating ligands and their complexes are called chelates.

The ligands attached to the central metal may be anionic, neutral or (less frequently) cationic. In classical coordination chemistry, the number of donor atoms (with one lewis base electron pair per donor atom) bound directly to the central metal defines the coordination number. The ligand directly bound to the metal are said to be in the inner coordination sphere, and the counter ions that balance out the charge remaining on the complex after the coordination number of the central metal has been satisfied are said to be outer sphere ions.

The complexes of transition metals with various ligands are known since Werner. The stable complexes of the macrocyclic polyethers with alkali and alkaline-earth

metal salts are important subject of intensive investigations since the works of Pedersen in 1967. Pedersen prepared more than 60 compounds in order to ascertain the optimum ring size and the preferred constitutional arrangement of oxygen atoms in the macrocycles for them to complex with a wide variety of cationic species. In the complexes of alkali metals with polyethers, the etheric oxygen atoms lie in a nearly planar arrangement about the central metal atom on the remainder of the molecule orients in a crown arrangement. All the oxygen atoms point inward toward the metal atom and these macrocycles have the unusual property of forming stable complex with alkali metals. This exceptional stability seems to arise from the close fitting of alkali metal ion and the cavity in the center of the ligand. Crown ethers have the unusual ability to enhance the solubility of alkali salts in organic solvents as a result of the large hydrophobic envelope formed by alkene groups of the molecule.

The formation of macrocyclic rings is favored by the presence of cation of appropriate size that can serve to hold the partially formed ligand in position as that of the ring. This process is called the "template effect" when the alkali metal is present in the reaction mixture, the higher yield would be obtained in preparing crown ethers and phthalocyanines.



Fig:1 Illustration of template effect

The study of the properties and synthesis of macrocyclis complexes may have important consequences for biochemistry since many important compounds in living systems, such as chloropyll, hemoglobin etc., contain macrocyclic porphyrin rings attached to metal atoms. The biosynthesis of these compounds probably make use of some form of template synthesis. A group of related compounds, the phthalocyanines, are isoelectronic with porphyrins. They are interest not only as a model compounds for the biologically important porphyrins but also the

commercially important intensively coloured metal complexes as dyes and pigments.

Phthalocyanines are macrocyclic molecules containing from isoindole units which are synthetic analogs of naturally occurring porphyrins derived from the porphyrin system.

The special nature of the macrocyclic phthalocyanine and its metal complexes have been for about 80 years. Since then the unique physical and chemical properties of this class of coordination compounds have been exploited from both the practical as well as the theoretical point of view. Thus metallophthalocyanines have important uses as commercial dyes, optical and electrical materials, and catalysts.

In recent times compelling reason to study the detailed coordination chemistry of metallophthalocyanines has arise. The great activity in bioinorganic chemistry of metallophthalocyanines has arisen. The great activity in bioinorganic chemistry has led to veritable avalanche of work on metalloporphyrins and other naturally occurring macrocyclic coordination compounds. Thus the metallophthalocyanines are being examined in earnest and their properties compared to these of the porphyrin complexes in hopes of arriving at an understanding of how the naturally occurring macrocyclic porphyrin ligand affects the properties of the metal.

Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigment and dyes. Various other properties for now applications were investigated more recently: photosensitization in solution, photodynamic activity in the photodynamic cancer therapy, electrocatalysts for the dioxygen reduction in fuel cell reactions, photoreductions or photooxidations in photoelectrochemical cells, electrochromic processes as thin films, materials for electrophotography, charge separation in photovoltaic cells, optical information storage systems, catalysts for mercaptan oxidations and use as sensors. For most of these applications, phthalocyanines bearing substituted had to be prepared in order to improve the above mentioned properties and to enhance the solubility or to perform coupling to other reagents like polymers.

The rich coordination chemistry of phthalocyanine complexes has promoted the researches to "tailor" specific products with certain properties which are

required by high technology applications. The two variables are the central metal ion and the peripheral substituent: when the possibility of inserting great number of different metal ions into phthalocyanine core is combined with opportunity of unlimited number and type of substituents, the possibility of obtaining novel products is infinite.

Phthalocyanine molecules have totally eighteen hydrogen atoms. The central hydrogen atoms are not responsive to any reaction except substitution with metal atoms in complex formation; for instance, all attempts to alkylate or to acylate these hydrogen atoms have failed. Other sixteen hydrogen atoms are attached to its outer benzoined rings. These hydrogen atoms can be replaced with appropriate substituents. Substitution may be accomplished directly on the phthalocyanine molecule or indirectly by the reaction of suitably substituted intermediates to form the corresponding substituted phthalocyanine. The difference between two methods are distribution of substituents on the phthalocyanine molecule. Random distribution of substituents are obtained from the first method and uniform distribution of substituents are obtained from the latter.

In the present work, we have synthesized for the first time 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosyl-N-(4'-benzo-15-crown-5)ylaminoethyl)tosylaminomethyl]benzene; 1,2-dicyano-4,5-bis[(2'-N-tosyl-N-(4'-benzo-15-crown-5)ylaminoethyl)tosylaminomethyl] benzene.

1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosyl-N(4'-benzo-15-crown-5)ylaminoethyl)tosylaminomethyl]benzene (2) was obtained by refluxing 4'-[2'-tosylaminoethyl]tosylaminobenzo-15-crown-5 with 1,2-dibromo-4,5-bis(bromomethyl)benzene in DMF for 48 h (Fig-2).

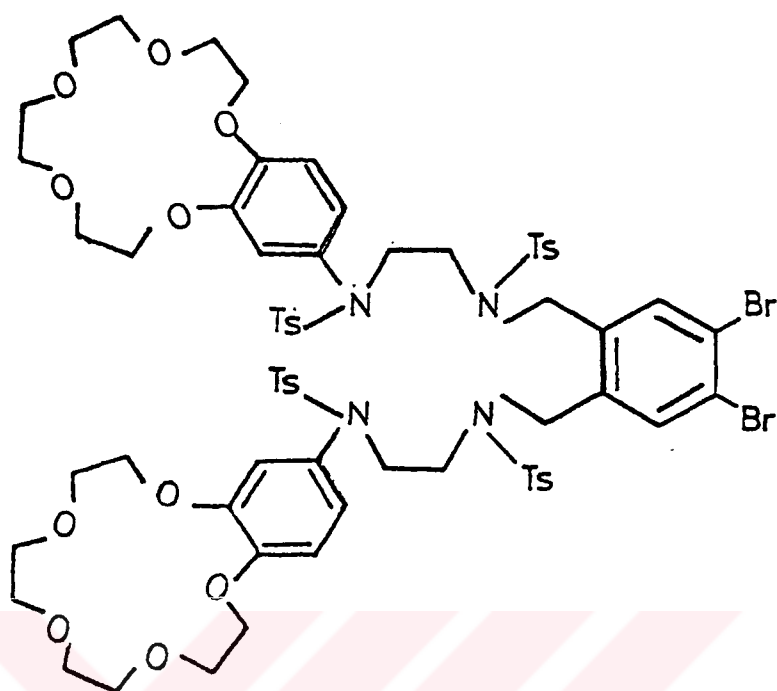


Fig:2. 1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosyl-N-4'(benzo-15-crown-5)yl aminoethyl)tosylaminomethyl]benzene (2)

In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of (2) are observed at 3050 cm^{-1} (CH aromatic); 2850 , 2820 cm^{-1} (CH aliphatic); 1340 cm^{-1} (Ar-N); 620 cm^{-1} (C-Br). In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (2); aromatic protons of (crown ethers) are observed as multiplet between $6.25 - 6.69\text{ ppm}$; Aromatic protons of tosyl groups observed as multiplet between $7.17 - 7.67\text{ ppm}$; The etheric protons of crown ethers appear between $3.67 - 4.12\text{ ppm}$; Four protons of (Ar-CH₂) come out as singlet at 4.39 ppm ; Methyl protons of tosyl groups are observed as two singlet at 2.42 and 2.34 ppm .

1,2-Dicyano-4,5-bis[(2'-N-tosyl-N-4'(benzo-15-crown-5)ylaminoethyl)tosylaminomethyl]benzene (3) was obtained by the reaction of with CuCN, in dry DMF for 24 h at 160°C (Fig.3).

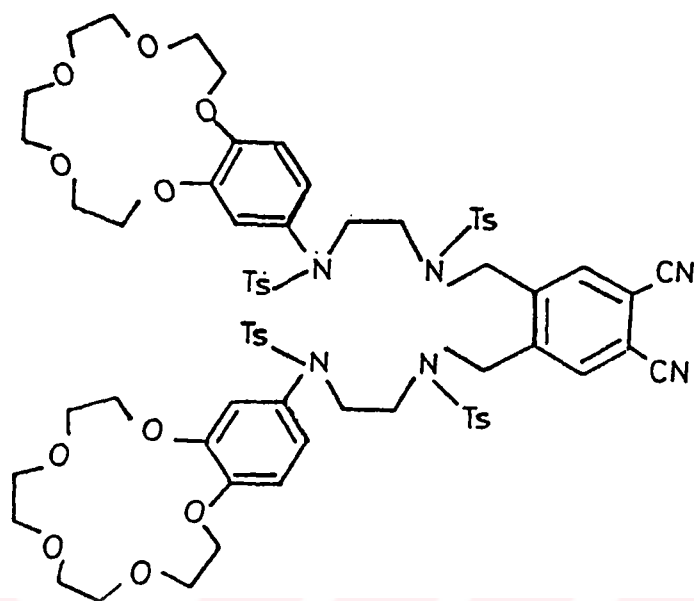


Fig.3. 1,2-Dicyano-4,5-bis[(2'-N-tosyl-N-4'(benzo-15-crown-5)ylaminoethyl)tosylaminomethyl]benzene (3)

In the I.R.spectrum of (3) the characterization absorption band of ($C \equiv N$) is observed at 2225 cm^{-1} along with bands attributed to the crown ethers tosyl and aromatic groups.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum of the dicyano compound 3 is also in accordance with the proposed structure. The chemical shifts of the aromatic protons in ortho position of nitriles appear at 7.59 ppm as a singlet. The mass spectrum of 3 also confirms the proposed structure with a molecular ion peak (M^+) at 1421 .

The preliminary experiments to prepare new phthalocyanines from the newly synthesized reactans (2) and (3) with various metal salts in pyridine, DMF, TMU, N,N -dimethylaminoethanol or quinoline gave no positive result.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimyanın en süratli gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern prensipler Alfred Werner tarafından açıklanmıştır. Koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen ilk bağ teorileri Linus Pauling tarafından geliştirilen Valens bağ teorisidir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin (d) elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını gözönüne almaz. Hibrit türü ve geometrisi ile ilgilidir.

Kristal Alan teoride ise metal-ligand arasındaki bağın iyonik karakter taşıdığı kabul edilerek Valens Bağ teori ile açıklanamayan çok sayıda molekülün yapısını aydınlatmak mümkün olabilmıştır.

Moleküler orbital teoride kimyasal bağın kuantum mekaniğine göre incelenmesi yapılırken moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilirler.

Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, koordinasyon bağı metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Dolayısıyla bir kompleksin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Ligand, tek donör grup içeriyorsa bir dişli, fazla donör grup içeriyorsa, donör sayısına bağlı olarak 2,3

veya çok dişli ligand olarak isimlendirilir. Bir metal iyonuyla, çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda bir veya daha fazla halka oluşursa meydana gelen molekül "şelat bileşiği" olarak adlandırılır.

Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayiinde boyarmadde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, ilaç sanayiinde, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir.

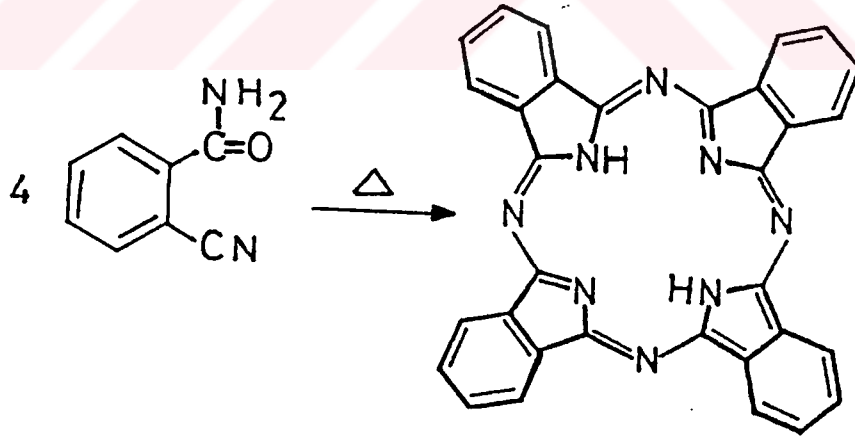


BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER

2.1.Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 senesinden sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluşturlar. Bu bileşikler parlak, mavi, yeşil tonlarındadır. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı olan dirençleridir.

İlk metalsiz ftalosiyenin Broun, Tcherniachn tarafından o-siyanoamidin erime noktasına kadar ısıtılmasıyla elde edilmiş ancak kimyasal yapısı açıklanamamıştır [1].



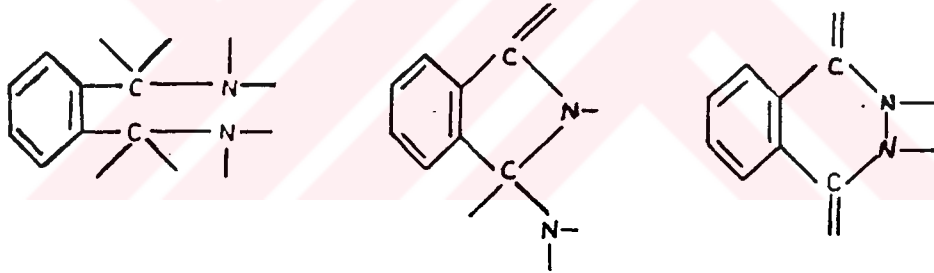
Şekil 2.1. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

Linstead tarafından sentezlenen demir ftalosiyenin'in kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri açıklandıktan sonra, diğer geçiş metallerinin de ftalosiyenin türevleri elde edilmiştir.

Ftalosiyaninler genellikle lastik, deri, kumaş, mürekkep ve boya sanayiinde renk verici madde olarak kullanılırlar.

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Yapıları:

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksilli asit grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şartta karboksi veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır [2]. Bu özelliği gösteren reaktiflerden üçü Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil.2.2. Ftalosiyanin Eldesinde Kullanılan Bazı Reaktifler

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden ötürü metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür.

2.1.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri ve Stabiliteleri

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar [3],[4].

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

Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Bazı türleri, inert ortamda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağıın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler [5],[6]. Bu komplekslerin kararlılığı ancak metal iyonunun çapının, ftalosiyaninin ortasındaki boşluğun çapına uygun olması ile gerçekleşir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal (-2) değerlikli ftalosiyanin ile iki

bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin demir (III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klora demir ftalosiyanın elde edilir. Aynı şekilde silisyum (IV) klorür ile 4',5'-disiyano benzo[15-crown-5] reaksiyona sokulduğunda diklora (tetrabenzo[15-crown-5] ftalosiyano) silisyum elde edilir. Bu ürünün hidrolizlenmesi ile de dihidroksi (tetrabenzo[15-crown-5]ftalosiyano) silisyum elde edilir [5],[7].

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünmemeye özelliğine karşılık, kovalent türde olanlar bazı organik çözücülerde çözünürler. 1-kloronafteleni bu tür çözücülere örnek olarak verebiliriz. Buna karşılık ftalosiyanınlara çeşitli süstitüe grupların eklenmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir [8],[9],[10]. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde, yükseltgenme ürünü olarak ftalimid'e dönüşürler. Bu özellik bakır ftalosiyanınların kantitatif analizlerinde kullanılır [3],[11].

Ftalosiyanınların kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık karadüzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu vs. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valensi ko-planar olmalıdır. Dört koordinasyonlu Be,Mn,Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler.

2.1.3. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri:

Süstitüe olmamış ftalosiyanınların ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır; α - yapısı ve

β - yapısı [12],[13]. Bu iki yapı arasında çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılık farkı vardır. β - yapısı, α - yapısına kıyasla daha karardır. Bu yapılar X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir [13].

Meta stabil α - yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilirler. Derişik sülfirik asit içinde çözülmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α - yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β - yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α - yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa veya aromatik karakterde organik çözücülerde muamele edilirse β - yapısına dönüşür [14].

2.1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi:

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrovalent metal ftalosiyanin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir.

Metal içeren ftalosiyaninlerin sentez yöntemlerini ise şöyle sıralayabiliriz [15].

1. Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
2. Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal tuzu ve üre ile reaksiyonlarından,
3. O-Dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,

4. Metalsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metal içeren ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden,

Yukarıda belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri [16]:

- a) O-Siyano benzamidden: İlk ftalosiyenin sentezi o-siyano benzomidin etanol içinde riflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir,
- b) Ftalik anhidrit, ftalik asit yada, ftalimid'in üre, metal tuzları ve bir bakır katalizör ile reaksiyonundan,
- c) Ftalonitrilin bir metal veya metal tuzu ile reaksiyonundan
- d) 1,3-Diiminoizoidindolin'in hidrofilik çözücü içerisinde bir metal tuzu ile olan reaksiyonundan.

2.1.5. Ftalosiyeninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri

Metalsiz ftalosyaninler merkezde iki, dış benzen halkalarında onaltı tane olmak üzere toplam onsekiz adet hidrojen atomu içerirler. Merkezdekilerin, sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilirler. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan onaltı uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyenin türevlerini elde etmek için kullanılan başlıca iki yöntem vardır:

- 1- Direkt Yöntem
- 2- İndirekt Yöntem

Direkt yöntemde, ftalosiyenin doğrudan doğruya reaksiyona sokulur ve sonuçta elde edilen üründe, sübstitüentler halkalar üzerinde gelişigüzel bir dağılım gösterirler.

İndirekt yöntemde ise, önce ftalosiyenini oluşturacak ligand sübstitüsyon reaksiyonuna sokulur, daha sonra ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilir. Böylece sübstitüentler halka üzerinde eşit olarak dağılmış olur.

Sübstitüe ftalosiyeninler, sübstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içinde en önemlisi, ftalosiyenin çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğün değişmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun ftalosiyenin çekirdeğine ilavesi ile daha donuk açık yeşil renkte ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto veya arilmerkaptto gruplarının ftalosiyanine ilavesi ile molekülün rengi yeşile kayar.

Ftalosiyeninler direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni ftalosiyeninlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyeninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyenin asitli ortamda kalay (II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek amino ftalosiyenin elde edilir. Amino ftalosiyeninler kuvvetli asitlerle muamele edildiklerinde

kuaterner tuzu oluştururlar. Bu olay sonunda halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanın renge maviye döner [17]. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilirler ve bu diazo bileşiği kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün oluşturur.

2.1.6. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları [18]:

Metal ftalosiyanınlerin slfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin havada yükseltgenme reaksiyonlarında, atık sularda kükürtlü bileşiklerin tavsiyesinde katalizör olarak kullanılır. Demir, bakır, nikel, kobalt, palladyum ftalosiyanınler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanınler yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidir. Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel, platin ftalosiyanınler hidrojenleme katalizörü olarak; bakır ftalosiyanın ile diklorotitanyum ftalosiyanın polimerizasyon katalizörü olarak kullanılır. Metal ftalosiyanınler havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynar.

Ftalosiyanınler renk verici özellikleri dolayısıyla alüminyumun renklendirilmesinde, pigment olarak ise PVC, epoksi reçine, P.E.T., plastik ve yanmaz plastik malzemesinin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan, çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılır.

Ftalosiyanınler 315-648°C arası temperatrlerde fevkalade kaydırıcı özelliklere sahiptir. Bu sebeple otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağ

katkısı olarak kullanılırlar. Silikon ve metalsiz ftalosiyanın karışımı ile hazırlanan gres yağların yüksek temperatur ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik stabilite gösterdikleri kanıtlanmıştır.

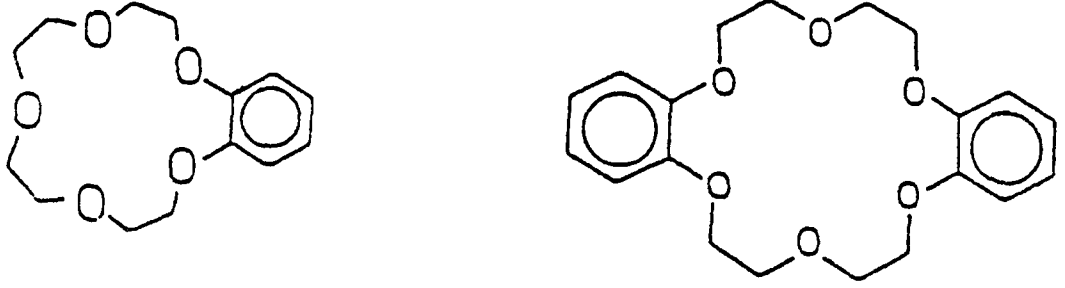
Ftalosiyanın tıp alanındaki uygulamalarında önemlidir. Ftalosiyanın sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak işaretlemeye kullanılırlar. Bakır ftalosiyanın mavileri askorbik asitle birlikte kullanılarak sterilazasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör oluştururlar.

2.2. Taç Eterler

Halka yapısındaki polieter ve bunların metal kompleksleri konusunda ilk literatür JACS'da 1967 Mayıs'da (Editör'e Mektuplar) kısmında yayınlanmış, daha sonra bu yapıda otuz üç siklik polieter ve bunların kompleksleri yine JACS'da 1967 aralığında çıkmıştır [19].

Tabii makrosiklik ligandların yaklaşık elli yıldır bilinmesine karşılık anyon ve katyonlarla bağ yapabilen sentetik makrosiklik bileşikler son yirmi dört yıldır elde edilmiş ve incelenmiştir. Oksijen heteroatomlar içeren değişik türdeki makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metalleri ile kararlı kompleksler oluşturduğunu ilk kez bulan Pedersen'dir [19].

Taç eterler iç kısmında elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk ve dış kısmında hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadırlar (Şekil 2.3).



Şekil.2.3. Benzo[15-crown-5] ; Benzo[18-crown-6]

Çok değişik anyon ve katyonlar ilave ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri mevcuttur ve bağ yaparken pekçok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çevreleri, pek çok iyonik maddenin organik solventlerde ve membran ortamlarda çözünmelerini mümkün kılar [20].

1967'de ilk defa Pedersen tarafından sentez edilen dibenzo[18-crown-6] bileşiği metanolde çözünmez. Fakat bileşik sodyum iyonu bağladığı zaman çözünür hale geçer [21].

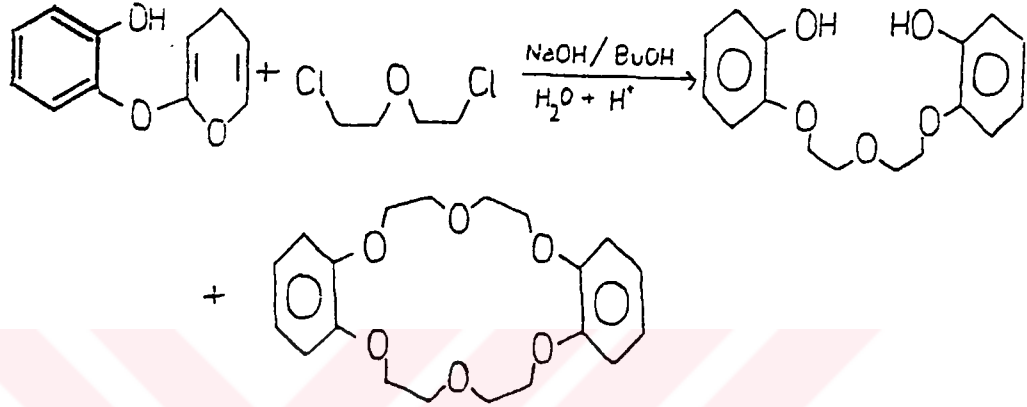
Yeni tip makrosiklik bileşikler genel olarak hidrofilik, esnek olmayan, elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı bir merkez ile esnek ve hidrofobik özellik gösteren yan gruplar içermektedir [22].

Taç eterlerin isimlendirilmesinde Pedersen tarafından önerilen isimlendirme şöyledir [23]:

1. Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü
2. Polieter halkasındaki atomların toplam sayısı
3. Crown ismi
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

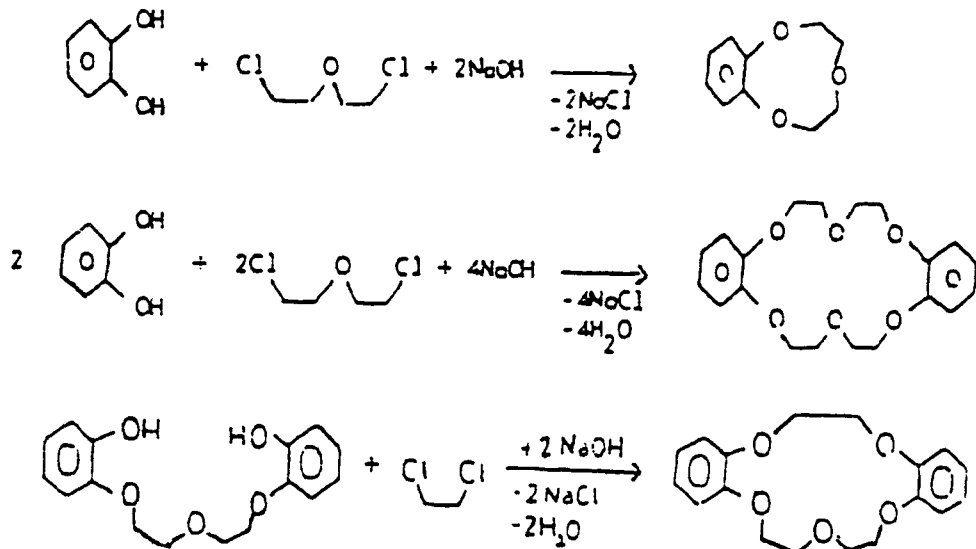
2.2.1. Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri [24],[25]:

1. 2-(o-hidroksi fenoksi) tetrahidropiran'ın sodyum tuzu ve bis-(2-kloroetil)eterden bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlanırken elde edilen çok az miktardaki yan üründür (Şekil 2.4).



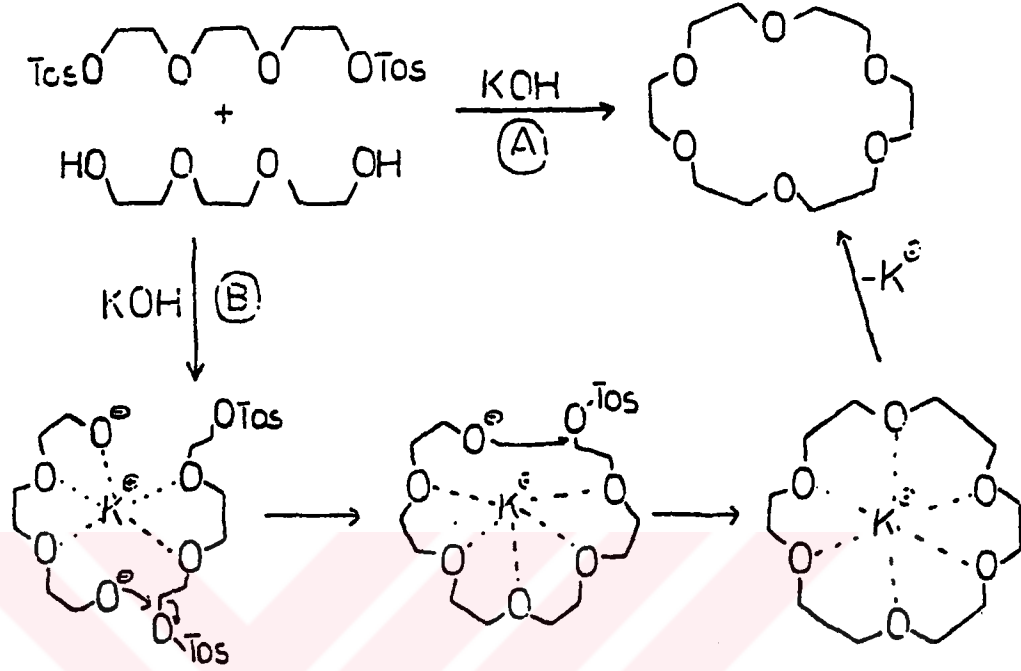
Şekil 2.4. Dibenzo[18-crown-6] Sentezi

2. Taç eter bileşikleri aromatik veya alifatik diol bileşikleri ile aromatik veya alifatik dihalojenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Williamson Eter Sentezi Yöntemiyle Taç Eter Eldesi

3. Dihalojenürler yerine ditosilat bileşikleride kullanılarak taç eter elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Ditosilat Bileşiklerinden Çıkılarak Taç Eter Sentezi

2.2.2. Taç Eterlerin Metal Kompleksleri [19],[26]:

Makrosiklik ligandların alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla yaptıkları bağlar, elektrostatik yapılı kabul edilir. Liganddaki bazik gruplar küresel bir pozitiflik olan metal üzerine mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde yayılma eğilimindedir. Bu özellik ligandın geometrisi ve koordinasyon sayısı ile ilgilidir. K⁺ iyonunun bis[benzo-15-crown-5] kompleksi, metal ligand bağına örnek olabilir. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğü ile oluşan metal kompleksin karakteristik özellikleri arasında önemli bir ilgi vardır. Kompleks oluşum reaksiyonlarında katyonun boyutunun önemi, entalpi ve entropi terimleriyle açıklanmıştır. İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen K⁺ ve Ba⁺² katyonları, diğer büyük ve küçük katyonlara nazaran makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli

davranırlar.

Benzo[18-crown-6] molekülünün K^+ ve Ba^{+2} ile yaptığı komplekslerin stabiliteleri diğer Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{+2} iyonlarıyla yaptığı kompleksler yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi K^+ , Ba^{+2} iyonlarının ligand kavitesine büyüklük olarak değerlerine göre daha iyi uymasındır.

Benzo[18-crown-6]'dan daha büyük polieter halkalarında 1:1 ve 1:2 komplekslerinin oluşması ihtimalinin artmasına bağlı olarak seçimlilik azalmaktadır. Bir genelleme yapılacak olursa, deneysel veriler küçük makrosikliklerin küçük katyonları büyük makrosikliklerden daha iyi bağlayabileceği oldukça doğrulanmaktadır.

Taş eter gruplarındaki süstitüentlerin katyon seçimliliği ve kompleks stabilitesi üzerine etkileri bilinmektedir. Örneğin dibenzo[18-crown-6] molekülünün dinitro türevi DMF içerisinde, Na^+ katyonuna karşı, dibenzo[18-crown-6]'ya göre daha az bir affinite gösterir. Bunun sebebi (NO_2) grubunun e^- çekici özelliğinden ileri gelmektedir. Aynı moleküle (NH_2) grubu bağlandığında bu grubun e^- verici özelliği dolayısıyla kompleks stabilitesi artacak, yani molekülün Na^+ katyonuna karşı çekim kuvveti artacaktır. Benzer çalışmalar benzo[15-crown-5] molekülü ile de yapılmıştır. Çalışmada benzo[15-crown-5]'in aşağıda belirtilen değişik gruplarla türevleri hazırlanmış ve kompleks stabilitesi sıralaması şöyle bulunmuştur:



Benzo[15-crown-5] molekülünün ikiden sekize kadar değişik uzunlukta metilen zincirleriyle bağlanması neticesinde elde edilen bis[15-crown-5] bileşiklerinin K^+ iyonunu bağlama özellikleri incelenmiştir [27].

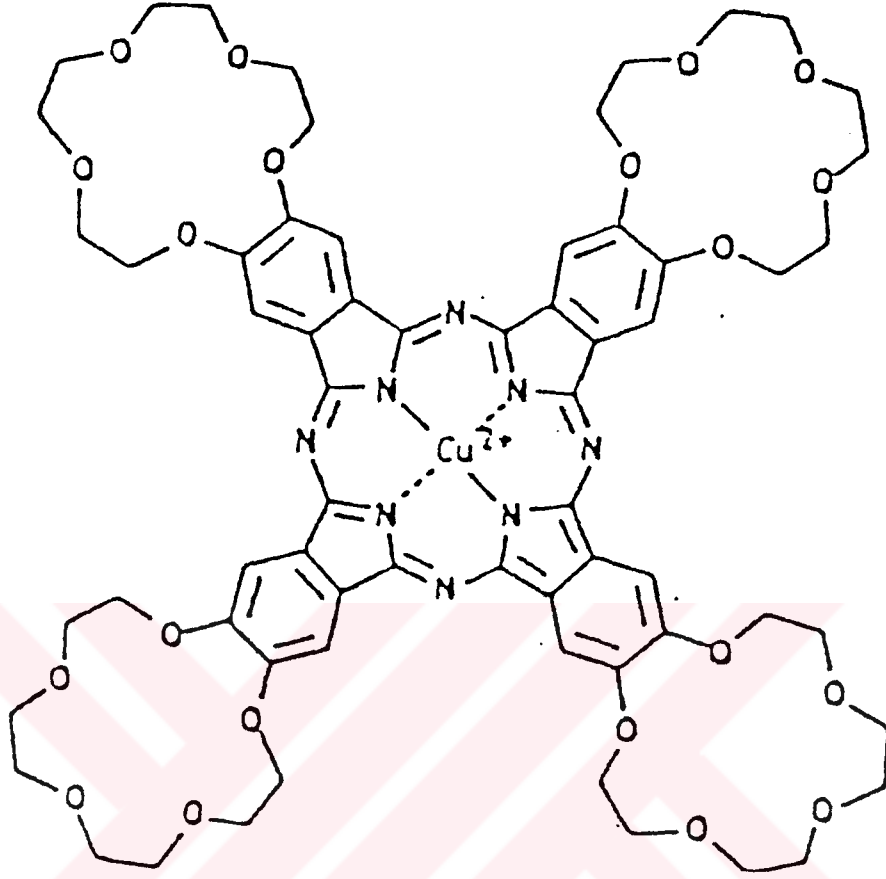
Bu iyon makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumunu ve termodinamik stabilitelerini etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri,
2. Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
3. Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşim biçimi,
4. İyonun ve makrohalkalı bileşikteki oyuğun bağıl büyüklüğü,
5. Halkadaki Sterik engeller,
6. Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
7. İyonun elektriksel yükü,

2.3. Taç Eterli Ftalosiyanınlar

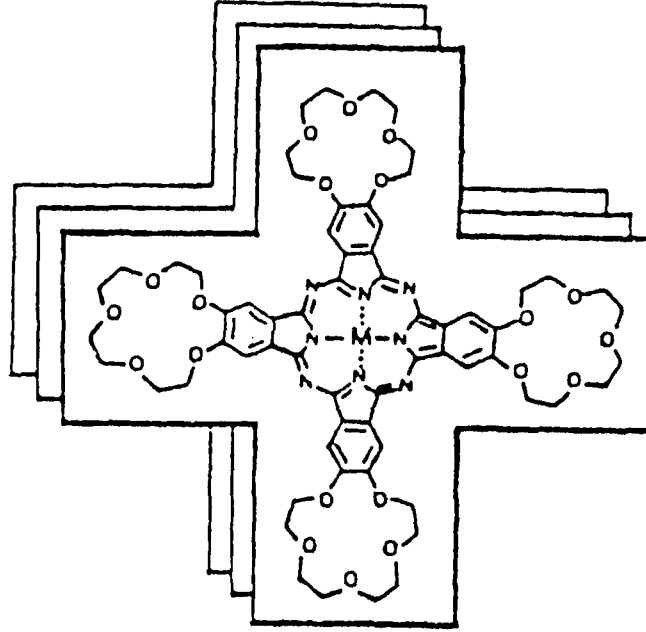
Bilindiği gibi vic-dioksim komplekslerinin çok kullanılan çözücülerde çözünürlükleri azdır. vic-Dioksim yapılarına benzo[15-crown-5] gruplarının süstitüe edilmesi ile elde edilen ligandların metal kompleksleri çok kullanılan çözücülerde çözünür hale getirilmiştir. Aynı şekilde çok kararlı bir bileşik sınıfı oluşturan ftalosiyanınlere de taç eter gruplarının süstitüe edilmesiyle çözünür hale getirileceği düşünülmüştür. Bu düşünceden hareketle 1986 yılında ilk taç eterli ftalosiyanın sentez edilmiştir [28].

Benzo[15-crown-5] isimli taç eter bileşiğinin 4',5' pozisyonlarında dibrom türevi hazırlanıp CuCN ile reaksiyonunda ilk taç eterli ftalosiyanın hazırlanmıştır (Şekil 2.7.).



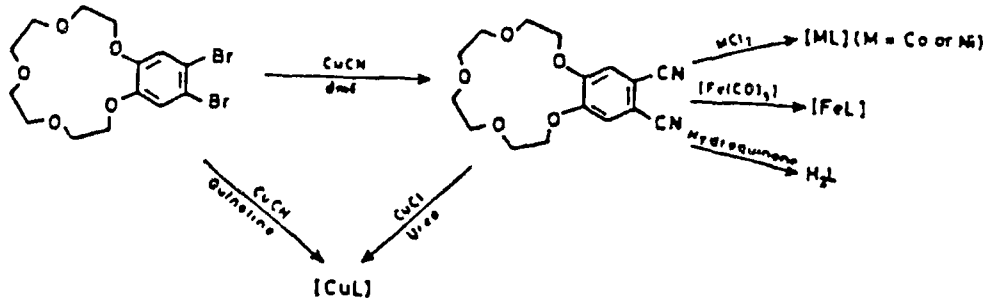
Şekil 2.7. Tetra[15-crown-5] Substitüeli Bakır Ftalosiyanin

Kloroform, diklormetan, aseton, etanol, metanol, piridin, dimetilsülfoksit ve dimetilformamid gibi çözücülerde çok iyi çözünen bu bileşik, alkali metal bağlama özelliği göstermekte ve sulu ortamdan organik faza alkali pikratların ekstraksiyonunu gerçekleştirir. Dört adet taş eter substitüent ihtiva eden bakır ftalosiyanin ve metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) üzerinde X-ışını difraksiyonu yöntemiyle yapılan incelemeler, düzlemsel ftalosiyanin merkezinin katı ve sıvı kristal hallerde taş eter gruplarını üst üste yönlendirerek iyon kanalı oluşturduğu tesbit edilmiştir [29] (Şekil 2.8.).



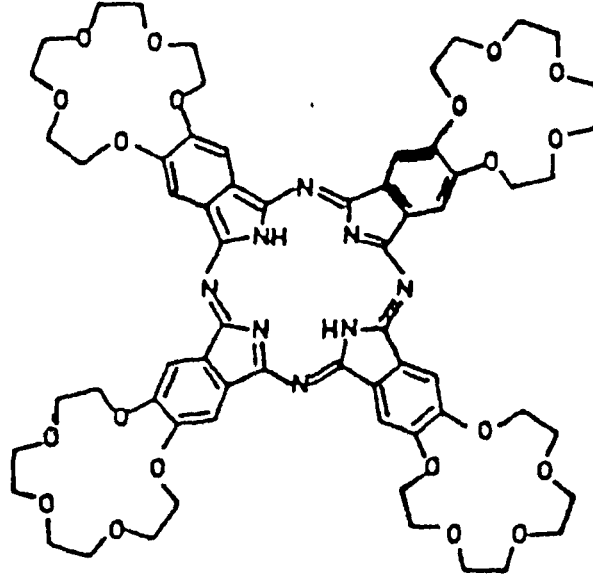
Şekil 2.8. Tetra[15-crown-5] Substitüeli Ftalosiyanin Moleküler Yapısı

Taç eterli ftalosiyaninlerin genel bir sentez yöntemini belirlemek üzere dibromo benzo[15-crown-5]'den CuCN ile mütedil şartlarda disiyano türevi sentez edilmiş ve buradan da değişik metal tuzları ile Cu, Ni, Co ve Fe ftalosiyaninler sentez edilmiştir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Disiyano[15-crown-5] Hazırlanışı

Hidrokinonla ise metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Tetra[15-crown-5] Substitüeli Serbest Ftalosiyenin

Bu ftalosiyenin kloroformdaki çözünürlüğü yaklaşık olarak 10^{-3} mol/l mertebesinde ve aynı çözücü içerisindeki UV-VIS spektrumlarında Q bandları 660 nm. civarında, β bandları ise 350 nm. civarında çıkmaktadır (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Taç Eterli Ftalosiyeninlerin UV-VIS Spektrumları

Bileşik	UV	λ_{max} (10^{-4} g/dm ³ mol-cm ⁻¹)	Çözünürlük	
H ₂ L	348 (7.51)	429 (3.03) 511 (2.4) 644 (4.53) 661 (10.7)	700 (12.1)	3.9×10^3
[CoL]	343 (3.71)	382 (2.04) 615 (2.03) 647 (2.13) 670 (4.41)		1.4×10^3
[CoL]	323 (6.15)	392 (2.33) 504 (3.27) 633 (4.73) 665 (10.07)		0.6×10^3
[NiL]	330 (4.13)	406 (2.21) 513 (2.7) 639 (3.31) 669 (12.36)		0.9×10^3
[FeL]	350 (3.63)	412 (2.27) 606 (0.7) 662 (2.05) 682 (2.48)	702 (3.31)	4.1×10^3
H ₂ L-2NaClO ₄	340 (4.71)	410 (1.95)	636 (3.69)	
H ₂ L-2NH ₄ SCN	332 (2.29)		640 (1.72)	
[CoL]-4NaSCN	352 (3.66)		630 (3.83)	700 (4.3)
[CoL]-2KSCN	360 (2.35)	612 (1.48)		698 (2.69)
[CoL]-2NH ₄ SCN		629 (2.16)	675 (2.16)	
	355 (2.67)	600 (2.00)	675 (2.73)	

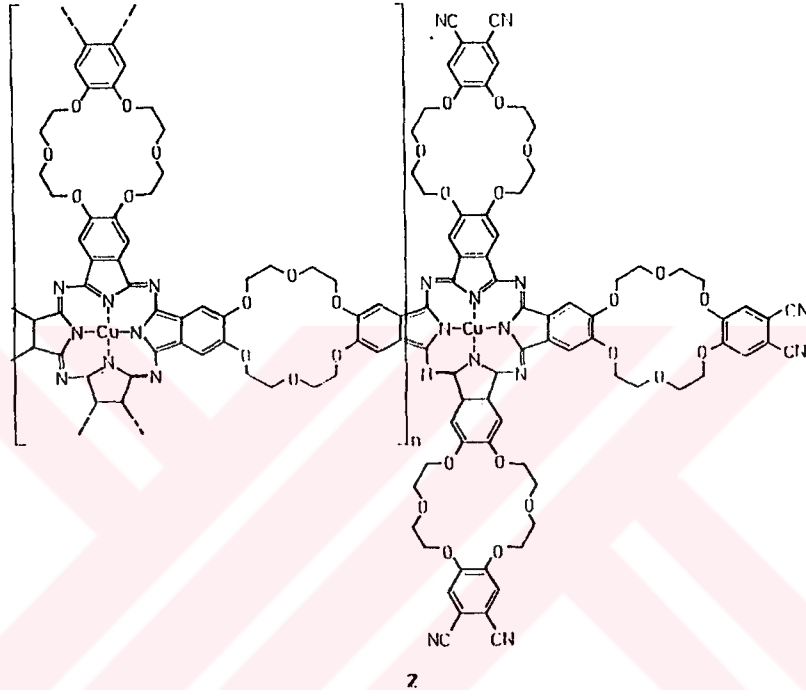
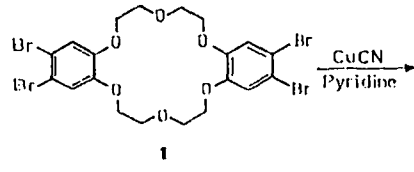
FAB yöntemiyle elde edilen kütle spektrumlarında da mol piklerini de görmek mümkün olmuştur (Tablo 2.2.).

Tablo 2.2. Metal Ftalosiyanınların Fab Yöntemiyle Elde Edilen Kütle Spektrumları

Bileşik	N(Hesap)	M	Teorik kimyasal Formül	Yaygınlıklar Kütle	Bağıl Çokluk
[Fe.]	1.328.42		$^{12}_{63}C_{13}H_{72}^{56}Fe_1N_8O_{20}$	1.329.424.50	33.98
			$^{12}_{64}C_{72}H_{57}Fe_1N_8O_{20}$	1.329.421.64	1.03
			$^{12}_{64}C_{72}H_{56}Fe_1N_{14}^{15}N_7O_{20}$	1.329.418.16	1.28
[Co.]	1.336.5	1.336.4	$^{12}_{63}C_{13}H_{72}^{63}Co_1N_8O_{20}$	1.336.419.40	23.33
			$^{12}_{64}C_{72}H_{63}Co_1N_{14}^{15}N_7O_{20}$	1.336.415.08	0.96
[Cu.]	1.330.93	1.331.4	$^{12}_{64}C_{72}H_{53}Cu_1N_8O_{20}$	1.331.415.44	46.45
[Ni.]	1.330.71	1.331.5	$^{12}_{63}C_{13}H_{72}^{53}Ni_1N_8O_{20}$	1.331.424.50	23.66
			$^{12}_{64}C_{72}H_{14}^{15}N_7^{58}Ni_1O_{20}$	1.331.418.53	0.93

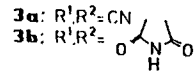
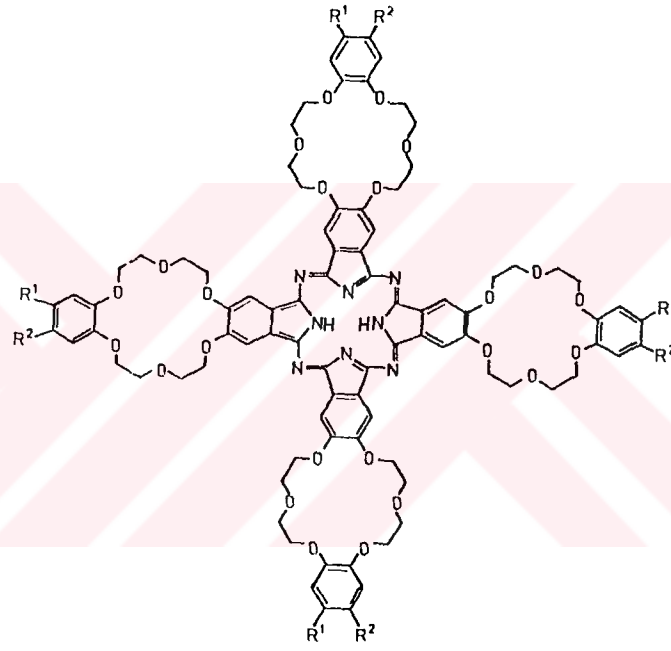
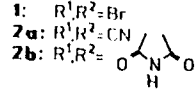
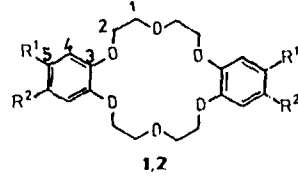
Alkali metal mevcudiyetinde UV-VIS spektrumları incelendiğinde moleküllerin dimerleşme ve agregasyon gösterdikleri anlaşılmıştır.

Dibenzo[18-crown-6] bileşiğinden çıkılarak elde edilen simetrik tetrabrom bileşiği değişik oranlarda CuCN ile reaksiyona sokulduğunda network polimer adı verilen düzlem bir polimer halinde ftalosiyanın elde edilmiştir. CuCN/tetrabrom türevi oranına bağlı olarak polimerizasyon derecesi I.R. spektrumu yardımıyla incelenmiştir. Çözünür olmayan bu polimer bileşiklerinde apolar THF çözücüsü içerisinde heterojen faz reaksiyonu ile alkali metal bağladığı gözlenmiştir [30] (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Tetra Bromo Benzo[18-crown-6]'dan Çıkılarak Elde Edilen Polimerik Yapılı Bakır Ftalosiyanın

Tetrabromo benzo[18-crown-6]'nın Rösenmund-Von Brown reaksiyonuyla tetrasiyano benzo[18-crown-6] türevine dönüştürülmesiyle elde edilen başlangıç maddesi network polimer tipinde bütün metal ftalosiyanınların hazırlanmasını mümkün kılmıştır [30] (Şekil 2.3.5). Ayrıca tek bir ftalosiyanın grubu taşıyan model bileşiklerde elde edilmiştir. Elde edilen polimerik yapıların model bileşiklerle karşılaştırılması suretiyle polimerizasyon derecesinin hesaplanması mümkün olmuştur.



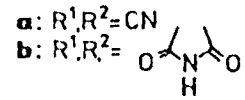
Şekil 2.12. Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılan Dibenzo[18-crown-6] türevleri (**1**, **2a**, **2b**) ve Elde Edilen Monomerik Ftalosiyanin Model Bileşiği

Cu, Ni ve Co'nın klorür tuzları ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kullanılarak değişik türde metal ftalosiyaninler hazırlanmış, metalsiz ftalosiyanin için PbO ve hidrokinon yöntemleri uygulanmıştır [31] (Şekil 2.13.).



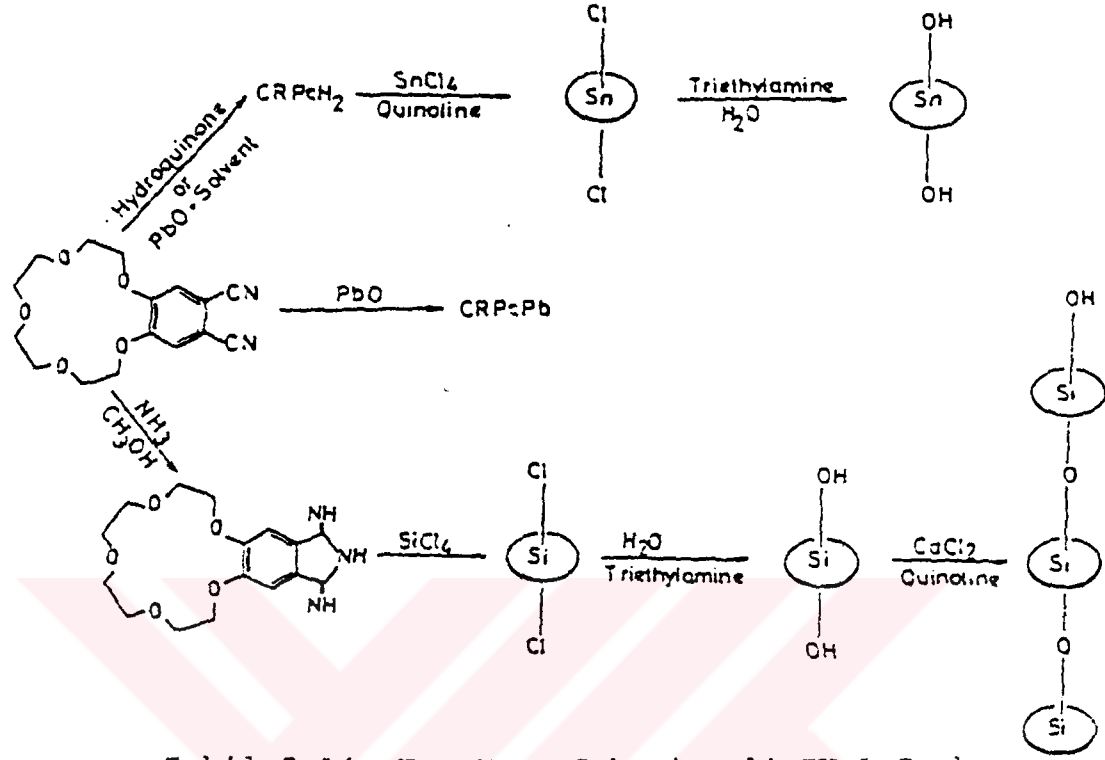
4-8

	4a,4b	5a,5b	6a,6b	7a,7b	8a,8b
R³	H	Cu	Ni	Fe	Co



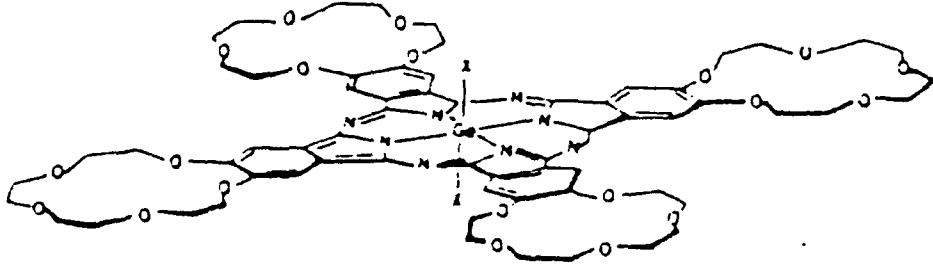
Şekil 2.13. Serbest Değişik Türde Metal İçeren Polimerik Yapılı Ftalosiyanınlar

Dört taç eter substitüentli Grup IV A grubu ftalosiyanınları, 4',5'-disiyano benzo[15-crown-5], diiminoisindolin [15-crown-5] veya metalsiz ftalosiyanıninden, tekabül eden metal tuzları (SiCl₄, GeCl₄, PbO) kullanılarak hazırlanmıştır [32] (Şekil 2.14.).



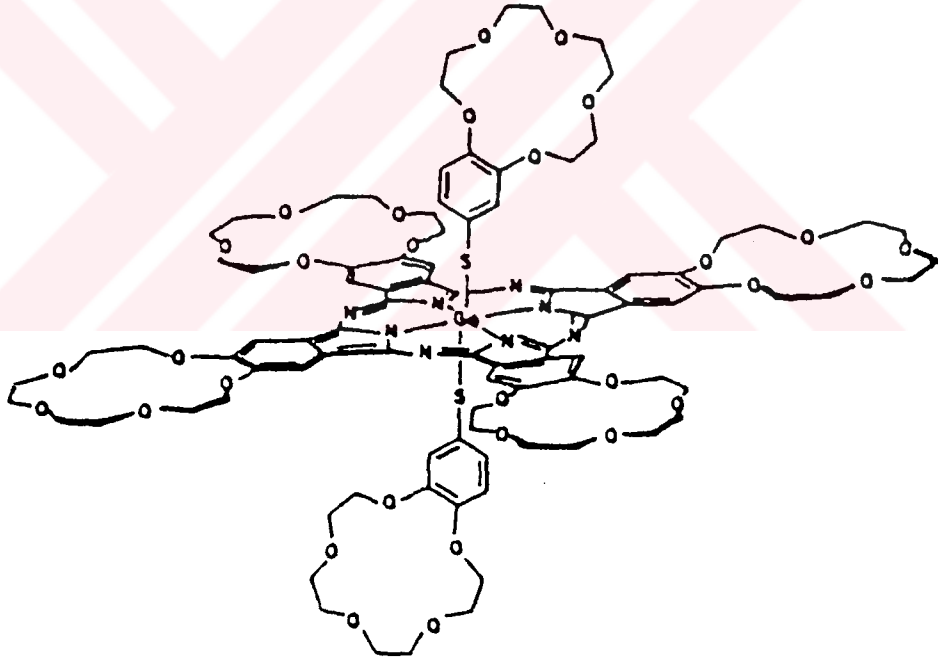
Şekil 2.14. Taç Eter Substitüeli IV A Grubu Ftalosiyeninlerin Sentez Şeması

4A grubu metallerin ftalosiyeninlerinde, metal iyonunun tetravalent olması nedeniyle, düzlemsel ftalosiyeninlerin aksenel doğrultuda birbirlerine bağlanarak lineer bir polimer oluşturabildikleri bilinmektedir. Lineer yapı polimerik maddeler ise metalli makrosiklik, iletkenlerin üretimi için önemli bir yaklaşımdır. Bu özellikleri taç eterli ftalosiyeninlerde araştırarak, polimerde taç eter gruplarının bir iyon kanalı oluşturup oluşturmayacağını incelemek amacıyla, aksenel pozisyonlarda sırasıyla klorür, hidroksit, tiyofenolat 4'-benzo[15-crown-5] tiyolat grupları içeren yeni tetrabenzo[15-crown-5] grubu tarafından süstitüe edilmiş Germanyum ftalosiyenin sentezleri yapılmıştır [33] (Şekil 2.15.) (Şekil 2.16.).



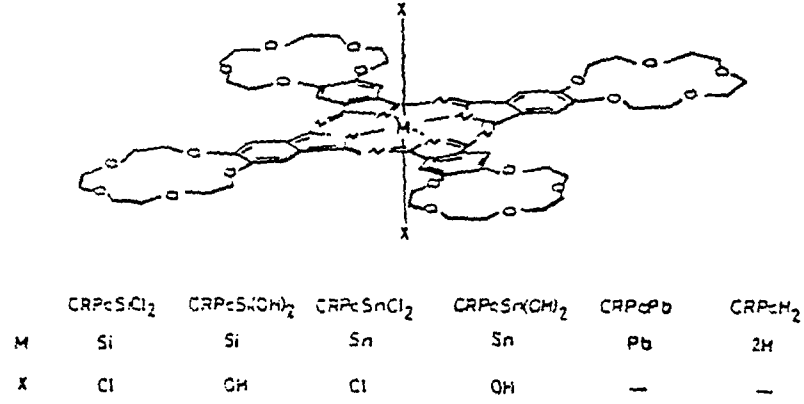
- (1) $X = Cl$
 (2) $X = OH$
 (3) $X = SPh$

Şekil 2.15. Eksenel Pozisyonlarda, klorür, hidroksil, tiyofenolat Grupları İçeren tetra[15-crown-5] Sübstitüe Germanyum Ftalosiyanın.



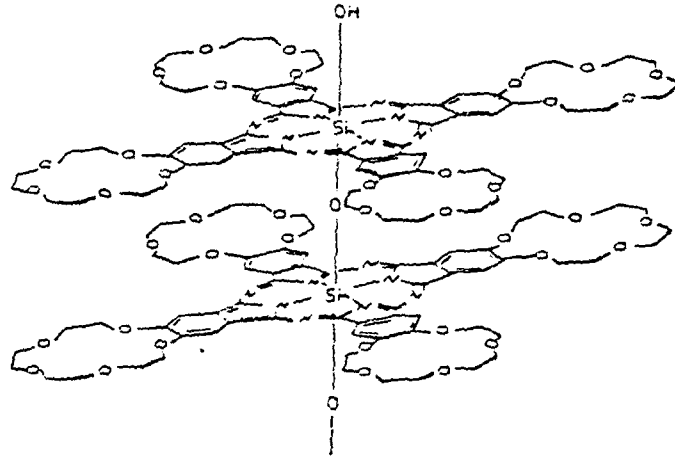
Şekil 2.16. 4'-Benzo[15-crown-5]Tiyolat Grupları İçeren Sübstitüe Germanyum Ftalosiyanın.

Grup 4A elementlerinden olan Silisyum ve Kalay metallerinin de tetra sübstitüe taç eter grubu taşıyan ftalosiyanınleri hazırlanmıştır [32] (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Grup 4A Metal Ftalosiyeninleri.

Dihidroksi silisyum ftalosiyenin susuz CaCl₂ ile kinolin içinde kaynatıldığında iki molekül arasından bir molekül su çıkışıyla polimerizasyonun meydana geldiği tesbit edilmiştir. I.R. yöntemiyle yapılan, yaklaşık bir molekül ağırlığı tesbiti ile polimerizasyon derecesinin 25 civarında olduğu bulunmuştur (Şekil 2.18.).

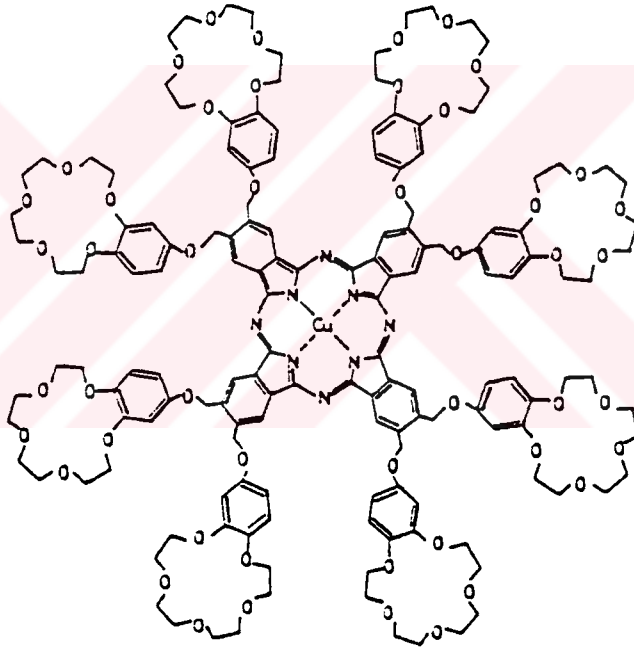


Şekil 2.18. Ho(CRPcSi-O)_n-H Polimer (n ≈ 25).

Sonuç olarak tetra sübstitüe taç eter grubu içeren 4A grubu ftalosiyeninler termal stabilitelerinin, geçiş

metali ftalosiyanimlere göre daha yüksek olduğu maddelerin bozunma noktası değerlerince doğrulanmaktadır [11].

Ftalosiyanın üzerine oksimetil köprüleri ile esnek olarak bağlanmış sekiz taç eter ihtiva eden molekülün sentezi amacıyla önce 4,5, α , α' -tetra bromo ksilen ve 4'-hidroksi benzo[15-crown-5] elde edilmiş, her ikisinin kondenzasyonu ile elde edilen dibrom bileşiği CuCN ile reaksiyona sokularak bakır ftalosiyanın elde edilmiştir [34] (Şekil 2.19).



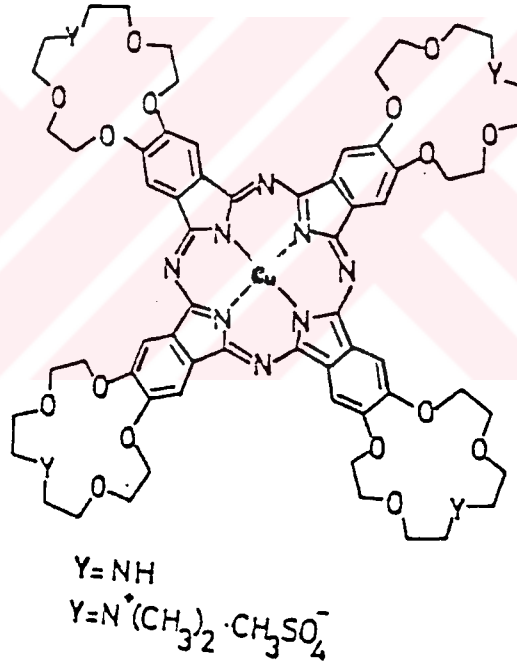
Şekil 2.19. {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[[benzo-15-crown-5]]-4-il]oksimetil]ftalosiyanimato}-bakır(II).

Ayrıca başlangıç maddesinin disiyano türevine geçilerek metallsiz ftalosiyanın ve Nikel ftalosiyanın de hazırlanmıştır.

Bu bileşiklerin alkali metal mevcudiyetinde UV-spektrumları ve alkali-metal bağlama özellikleri incelenerek, taç eter gruplarının moleküler arası değil,

molekül içi sandviç kompleksler oluşturduğu sonucuna varılmıştır [34].

Taç eter grubunda oksijenlerden birinin yerine azotun geçmesiyle oluşan monoaza benzo[15-crown-5] önce bromlandırırlarak dibrom türevine dönüştürülmüş, daha sonra CuCN ile bakır ftalosiyanine geçilmiştir [35] (Şekil 2.20.). Dibrom bileşiği önce dimetilsülfat ile metillendirilirse kuaterner amonyum tuzu elde edilmekte, buradan çıkılarak elde edilen ftalosiyanın ise dört kuaterner amonyum grubu nedeniyle suda çok iyi çözünmektedir. DMSO gibi bazı organik çözücüler de kısmen çözünürlüğü mevcuttur.

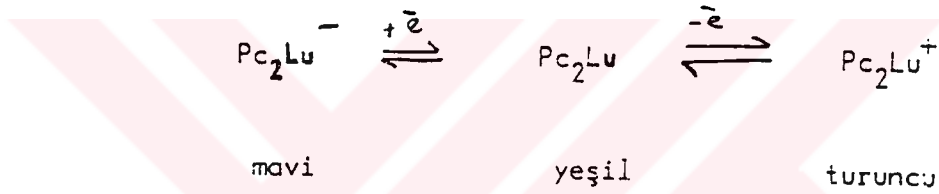


Şekil 2.20. Tetra Sübstitüe Monoaza Taç Eterli Bakır Ftalosiyanın .

Bu çalışmalara müteakiben tetra sübstitüe monoaza taç eterin aza grubunda kuaterner amonyum tuzu ve asetil grubu ihtiva eden, metalsız, Nikel ve kurşun ftalosiyanınlar sentezlenmiştir [35],[36].

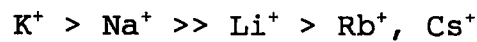
Suda çözünen ftalosiyanınlar lazer ışınları ile organizmadaki tümörlü hücrelerin yok edilmesinde

kullanılabileceğinden fotodinamik terapi adı verilen yöntem için uygun maddeler bu şekilde sentez edilecektir. Nadir toprak elementleri adı verilen lantanit ve aktinitler ftalosiyanın ile bir metal iyonunun iki ftalosiyanınle bağladığı sandviç türü yapılar oluşturmaktadır. Özellikle Lutesyum diftalosiyanınlar yarı-iletken oldukları için büyük ilgi toplamaktadırlar. Pc_2Lu şeklinde gösterilen bu bileşiğin tek elektronlu yükseltgenme ve indirgenme ürünleri çok farklı renklerde dir.

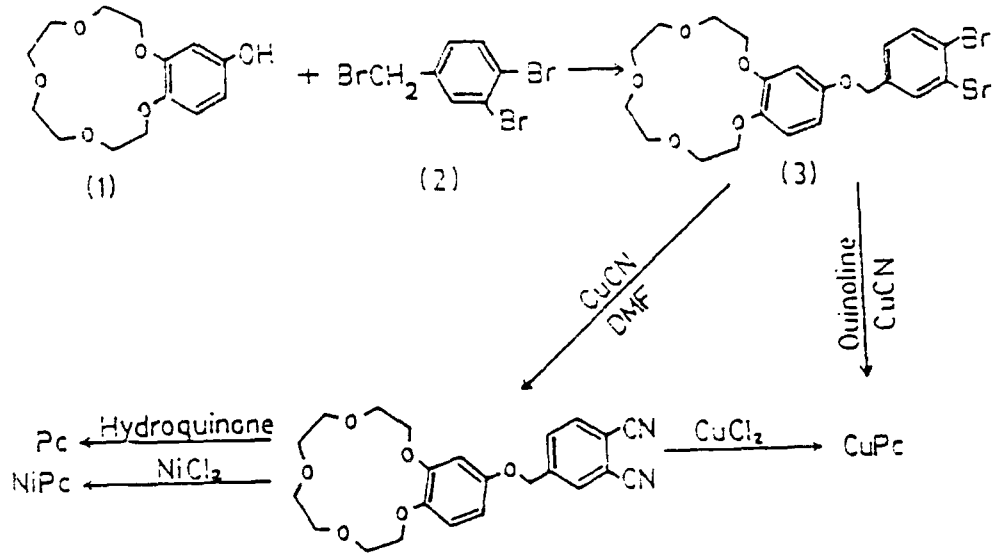


Şekil 2.21. Lutesyum Difthalosiyanın Tek Elektronlu Yükseltgenme ve İndirgenme Ürünlerinde Renk Dönüşümü.

Sentez edilen taç eterli Lutesyum diftalosiyanın cyclic voltametri yöntemiyle film halinde incelenmiştir. Sulu K^+ veya, Na^+ elektrolitleri ile temas halinde iken yukarıdaki adımlar renkleri vasıtasıyla da karakterize edilmişlerdir. Tersinir olan bu reaksiyonlar diğer metal iyonları mevcudiyetinde bu ölçüde tersinirlik göstermemektedirler.

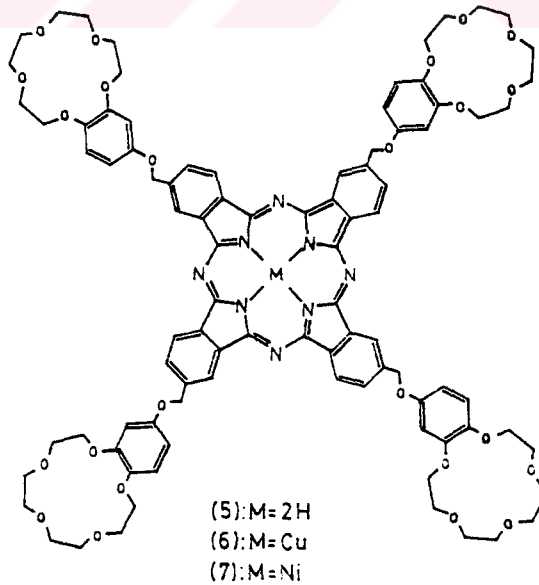


Ftalosiyanine dört adet taç eter grubunun esnek oksimetil köprüleriyle bağlanması sonucunda oluşacak bileşiklerin agregasyon ve alkali metal bağlama özelliklerini incelemek amacıyla yeni bileşikler sentez edilmiştir [37] (Şekil 2.22.).



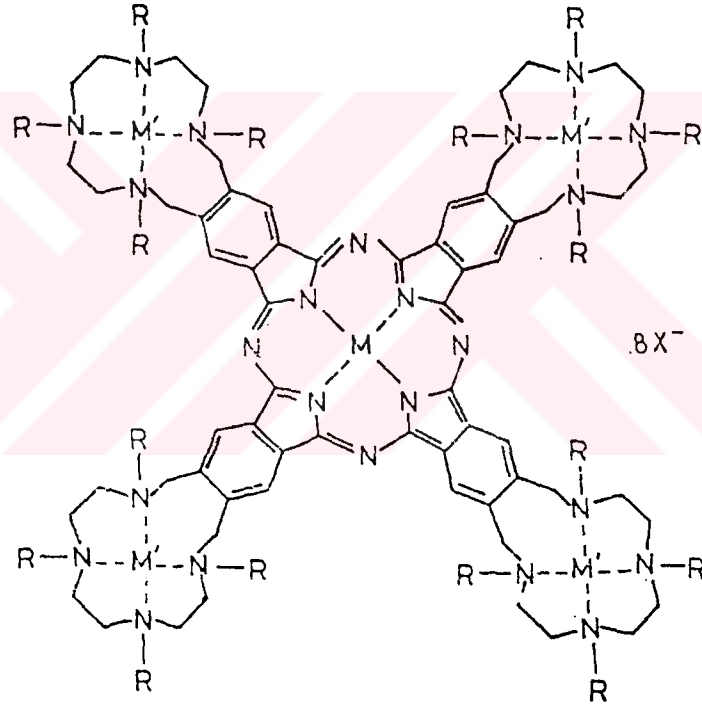
Şekil 2.22. Tetrakis (Benzo-15-crown-5) Ftalosiyeninler ve Başlangıç Maddelerinin Sentezi.

4'-Hidroksi benzo[15-crown-5] ve p-toluidin'den çıkılarak çok basamaklı reaksiyon silsilesi ile merkez iyon olarak bakır, nikel ve 2H ihtiva eden çözünür ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. Tetrakis[benzo-15-crown-5] Ftalosiyeninler.

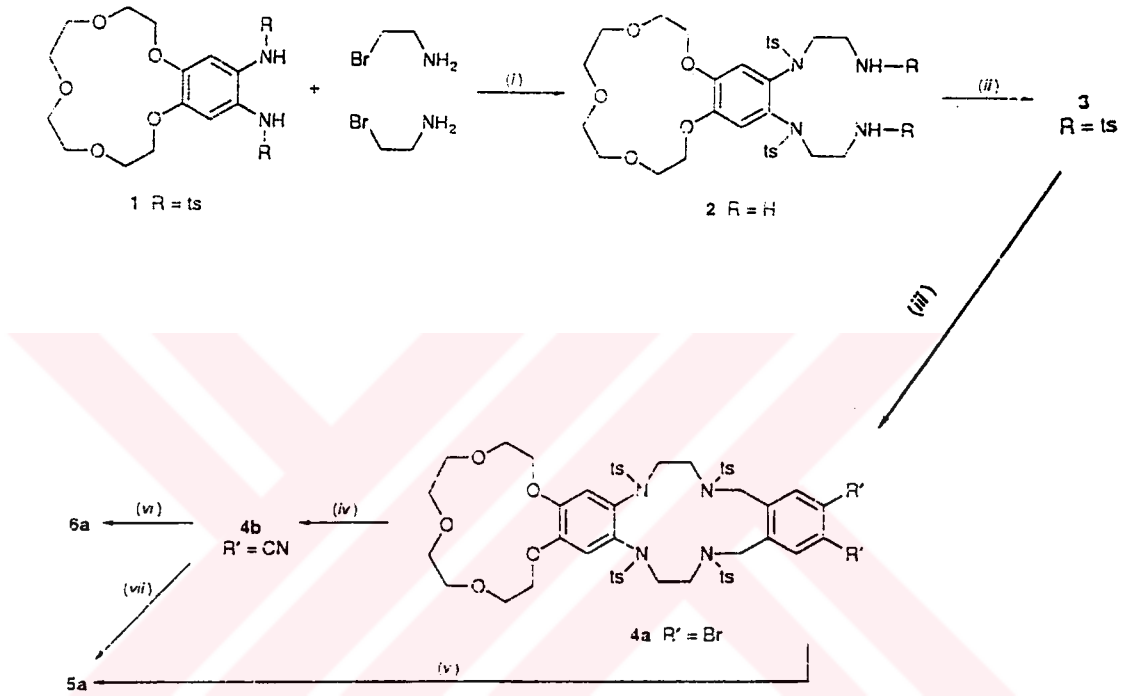
Makrosiklik taç eter grupları ihtiva eden ftalosiyanınların yanında, makroaza halkaları ihtiva eden ftalosiyanınlar da sentez edilmiştir. $\alpha, \alpha', 4, 5$ -tetrabromo-o-ksilen ve trietilentetramin tetratosilatından hazırlanan makroaza halkası CuCN ile reaksiyona sokularak ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.24.). N-tosil halinde iken organik çözücülerde çok iyi çözünen bu bileşikte tosil grupları derişik sülfirik asiti ile hidrolizlenebilmiştir. Makroaza halkalarındaki serbest amin grupları Ni (II) gibi geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilmekte, böylece aynı molekülde beş geçiş metali yer alabilmektedir [38].



	<u>M</u>	<u>M'</u>	<u>R</u>	<u>X</u>
<u>2</u>	Cu	-	Ts	-
<u>3</u>	Cu	-	H	-
<u>4</u>	Cu	Ni	H	Cl

Şekil 2.24. Dört Tetraaza Makrosiklik Sübstitüeli Ftalosiyanınlar.

Bu çalışmaların bir ileri adımında her biri 15-crown-5 ünitesine bağlı dört tane on dört üyeli tetraazamakrosiklik grubu taşıyan ftalosiyenin sentez edilmiştir [39]. İlk adım olarak tetraazamakrobisiklik hazırlanmıştır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Crown Eter Tetraazamakrosiklik Hazırlanması.

ts = Tosil(p-MeC₆H₄SO₂)

i = dmf, K₂CO₃ ; ii = tosil klorür, piridin

iii = dmf, K₂CO₃, 1,2-dibromo-4,5-(bromometil)benzen

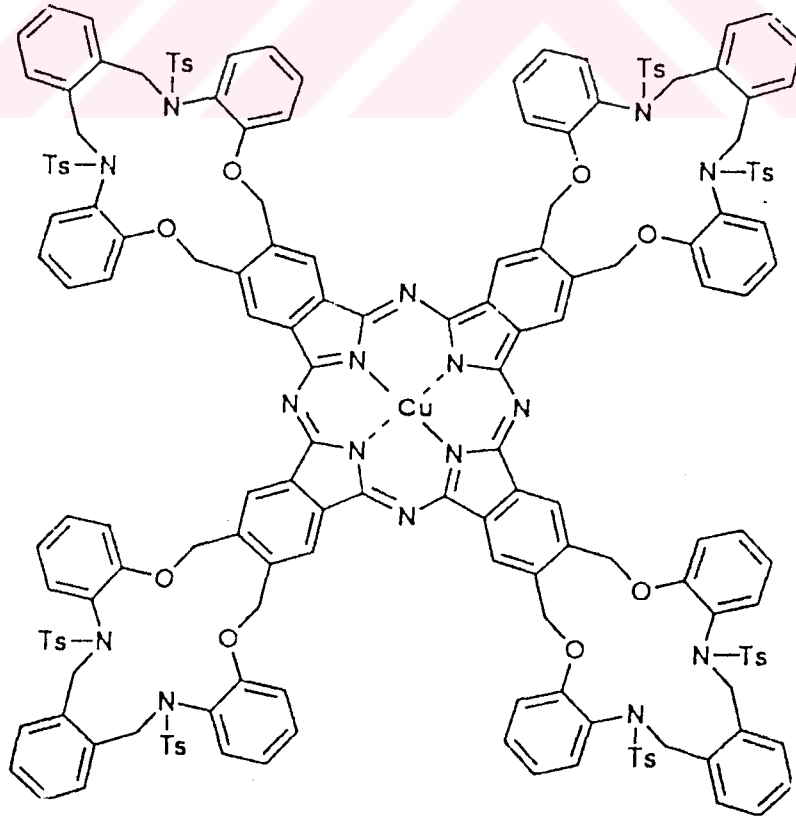
iv = dmf, CuCN ; v = piridin, CuCN ; vi = dmf, NiCl₂

vii = Kinolin, CuCN

4',5'-diamino benzo(15-crown-5)'in ditosil türevi 2-bromo etilaminin hidrobromür tuzu ile K₂CO₃ varlığında DMF'de muamele edilmesiyle N,N'-bis(2-aminoetil)-N,N'-disotil türevi hazırlanmıştır. Elde edilen bu primer amin piridinde p-toluen sülfonil klorür kullanılarak

Rosenmund-Von Braun reaksiyonu ile dibrom türevinin disiyona türevine dönüştürülmesi ile diğer metal ftalosiyaninlere de geçilmiştir. Elde edilen bu ftalosiyaninlerin en belirgin özellikleri kloroform, diklormetan, dimetilsülfoksit, dimetal formamid, toluen gibi çok kullanılan çözücülerde çok iyi çözünmeleridir. Bakır ftalosiyaninin tosil grupları konsantre sülfirik asit kullanılarak hidrolizi başarılmıştır. Tosil grubu içermeyen ürünün halojenli hidrokarbonlarda çözünürlüğü çok düşüktür, fakat alkol ve etanoldeki çözünürlükler artmıştır. 14-üyelî tetraazamakrosiklik grubun 15-crown-5'e süstitüsüyonu sonucunda elde edilen hacimli grup çözünürlüğü artırmıştır.

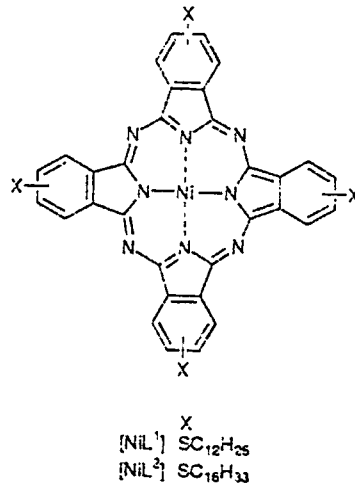
Ayrıca araştırma grubumuz tarafından yapılan son çalışmalarda 16 üyelî simetrik tetrabenzodiazadioksa makrosiklik ve onun bakır ftalosiyanin türevi hazırlanmıştır [40] (Şekil 2.27.).



Şekil 2.27. Tetrabenzodiazadioksa Makrosiklik Grubu İçeren Bakır Ftalosiyanin.

UV-VIS Spektrumunda bakır ftalosiyanınin karakteristik Q bandı 673 nm'de şiddetli olarak ortaya çıkmaktadır. Oldukça seyreltik kloroform çözeltilerinde ftalosiyanın molekülleri monomer olarak bulunurlar. Konsantrasyondaki kademeli artış, 673 nm'de Q bandının şiddetinde bir azalma ile beraber agregasyon oluşumundan dolayı 649 nm'deki absorpsiyonda hafif bir artışın olması sonucunu doğurur.

Pigment ve boya olarak geniş bir kullanım olan ftalosiyanınler, fotoiletken malzemelerde, fotodinamik terapide ve kimyasal sensör olarakta geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu geniş uygulama aralığından dolayı kararlı olan ftalosiyanın merkezinin hem çevresine fonksiyonel grupların ilavesini hem de merkezi metal iyonunun değişimini sağlayabilecek modifikasyonlar için yumuşak olması gerekir. Bu amaçla araştırma grubumuz öncelikle yeni periferel süstitüentler üzerinde çalışmıştır. Bu çalışma sonucunda uzun zincirli alkiltioeter süstitüentleri içeren metal-serbest ve Nikel ftalosiyanınler sentez edilmiştir [41] (Şekil 2.28.).



Şekil 2.28. Tetraalkitio Nikel Ftalosiyanınler.

Bu ftalosiyeninlerin en belirgin özellikleri hekzan, karbontetklorür gibi apolar çözücülerde çok iyi çözünmeleridir. Bu tetraalkiltioftalosiyeninlerin hepsi balmumu görünümüne sahiptirler, bundan dolayı 300°C'ye kadar erime noktaları tayin edilememiştir. Buna rağmen tioterler iki protonlu tioller veya aza analogları ile karşılaştırıldıklarında daha zayıf bir koordinasyon kabiliyetine sahiptirler. Pd^{+2} ve Ag^{+} gibi bazı metal iyonları tiya grupları ile kompleks oluşturmak için büyük bir eğilim gösterirler.

$[NiL^1]$ ftalosiyenini Na_2PdCl_4 veya $AgNO_3$ çözeltileri ile muamele edildiğinde, polinükleer $[NiL^1\{Ag(NO_3)\}_2]$ ve $[NiL^1(PdCl_2)_2]$ 'in kompleksleri metal ile izole edilmişlerdir. Heterometalik komplekslerin her ikisinde apolar solventlerdeki çözünürlükleri $[NiL^1]$ ftalosiyeninkinden daha düşüktür.

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı:

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden ftalosiyeninlerin gösterdiği çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler, bu makrosiklik grubu, bilimsel ve ticari bakımdan çok kıymetli bir hale getirmiştir. Ftalosiyenin bileşiklerinin pigment olarak boya endüstrisindeki kullanımından başka optik, elektrik malzemeleri ve katalizör malzemelerinin hazırlanmasında ve ayrıca doğal porfirin yapılarının sentetik modeli olarak biyolojik sistemlerdeki kullanımları önemlidir.

Bir diğer makrosiklik grup ise 1967 yılından beri üzerinde yoğun çalışmalar yapılan taç eter bileşikleridir. Taç eterler, alkali ve toprak alkali metaller ile hatta nötral organik moleküller ile bile kompleks oluşturmakta bu bakımdan biyolojik modellerde önemli bir grup olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yapısında iki makrosiklik grubu ihtiva etmesi amacıyla azot atomu üzerinden ftalosiyanin molekülüne sekiz adet benzo[15-crown-5] taç eter gruplarının süstitüe edilmesiyle yeni bir ftalosiyanin sentezi düşünülmüştür. Süstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında, süstitüentlerin ftalosiyanin oluşumundan önce başlangıç maddesine bağlanması gerekmektedir. Bu amaçla, makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılabilecek iki başlangıç maddesi sentez edilmiştir.

1. 1,2-Dibromo-4,5-bis[2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ıl amino etil)tosilaminometil]benzen
2. 1,2-Disiyano-4,5-bis[2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]benzen

Bu reaktanlarla yapılan ilk ftalosiyanin denemelerinden olumlu sonuç alınamamıştır.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

Tiyonül klorür, benzen, tetraetilenglikol, piridin, n.bütanol, katehol, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, petrol eteri, n.heptan, n.hegzan, asetik asit, asetonitril, kloroform, sülfirik asit, o-ksilen, n.bromosüksinimid, bakır (I) siyanür, kinolin, DMF, toluen, diklormetan, TMÜ, amonyumhidroksit, Çinko (II) klorür, nitrik asit, % 10 palladyum aktif kömür, hidrazin hidrat, p-toluensülfonilklörür, sodyum sülfat, etil alkol, Merc firmasının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Aletler

IR, NMR, Elementel Analiz Cihazı.

BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. 1,11 Dikloro-3,6,9-trioksaundekan [23]:

Geri soğutucu ve damlatma hunisi takılmış iki boyunlu 1 litrelik balon içerisine, 96 ml (108 g, 0.55 mol) tetraetilen glikol, 98 ml (96 g, 1.2 mol) piridin ve 500 ml benzen karışımı konarak su banyosunda ısıtılır (86°C'de reflaks olur). Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma 88 ml (145 g, 1.2 mol) tiyonil klorür damla damla 1 saat içinde ilave edilir. Bu esnada beyaz çökeltiler oluşmaya başlar. Karıştırarak ısıtmaya 16 saat daha devam edilir. Soğutulduktan sonra 50 ml su ile seyreltilmiş 13 ml derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edilir.

Karışım ayırma hunisine alınır. Ürünün bulunduğu üstteki sarı renkli benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli piridinyum klorür atılır. Benzen buharlaştırılarak uzaklaştırılır, ham ürün elde edilir (115 g, verim % 90). Bu ürün saflaştırılmak amacıyla, döner buharlaştırıcıda; 0.4 mm ve 95°C'de destillenerek açık sarı renkli sıvı halde 1,11-dikloro-3.6.9-trioksaundekan, $C_8H_{16}Cl_2O_3$ elde edilir.

4.1.2. Benzo[15-crown-5] [23],[42]:

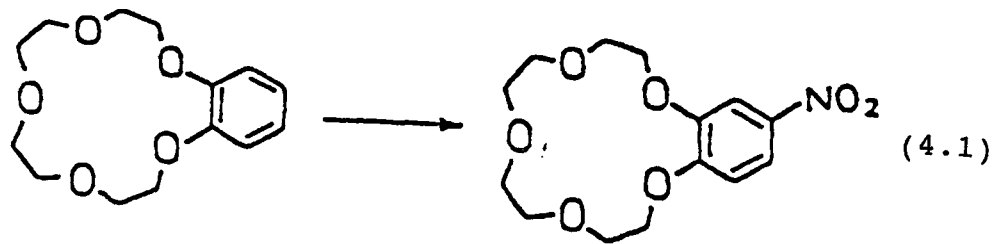
Geri soğutucu ve azot borusu takılmış, 1 litrelik balona, 500 ml n-bütanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırayla, 55 g (0.5 mol) katehol, 43 g (1.07 mol) NaOH'ın 50 ml sudaki çözeltisi ve 115 g (0.5 mol) 1,11-dikloro-3.6.9-trioksaundekan ilave edilir. Yağ

banyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot altında 30 saat kaynar derecede karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 4 ml derişik HCl ilave edilir, 30°C'ye kadar soğutulur, süzölür ve katı madde 200 ml metanol ile yıkanır.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Döner buharlaştırıcıda çözücüler uzaklaştırılır. Kalıntı 500 ml petrol eteri (59-70°) ve n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzölerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edilinceye kadar tekrarlanır. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5], $C_{14}H_{20}O_5$ elde edilir, Verim: 72 g (% 54) E.N.: 79°C.

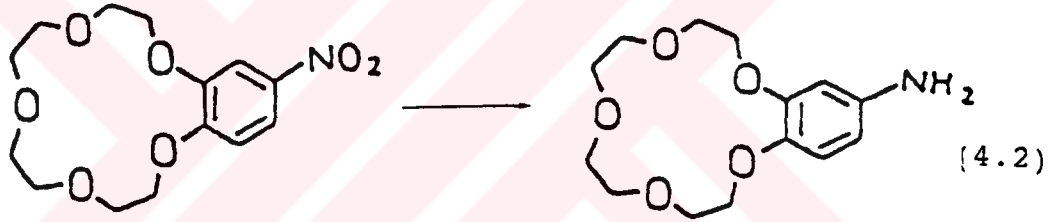
4.1.3. 4'-Nitro benzo[15-crown-5] [43]:

10 g (0.037 mol) benzo[15-crown-5], 140 ml $CHCl_3$ ve 120 ml CH_3COOH karışımından çözüölüp karıtırılarak, 40 ml HNO_3 (% 65) 30 dakika içerisinde damlatılır. Oda temperaturünde 24 saat karıştırmaya devam edilir. Bu karışım, Na_2CO_3 veya NaOH çözeltilisi ile nötralleştirilir, kloroform fazı ayrılır. Su fazı üç defa kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazları birleştirilir, Na_2SO_4 ile kurutulur. Kloroform uçurulduktan sonra geriye sarı bir madde kalır. Etanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırılır Verim: 9.3 g (% 79,6) E.N.: 84°C.



4.1.4. 4'-Amino benzo(15-crown-5) [43]:

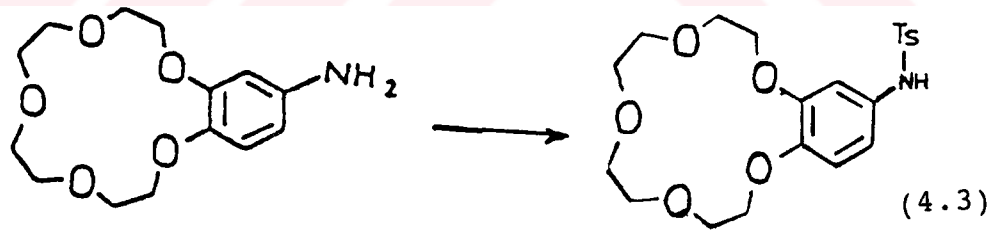
5 g (0.016 mol) 4'-nitro benzo[15-crown-5], 100 ml n-bütanol de çözülür. 0.9 g % 10 pd/aktif kömür ve 22 ml % 100 hidrazinhidrat ilavesi ile indirgenme başlatılır. Geri soğutucu altında bir saat kaynatılan çözeltinin köpüklerinin rengi sarıdan beyaza döndüğünde indirgenme tamamlanmıştır. Sonra süzülür ve 30 ml n-butanol ile yıkanır. Birleştirilen süzüntüler buharlaştırılır. Kalıntı kloroform fazına çekilip su ile iki defa yıkanarak hidrazin uzaklaştırılır. Kloroform çözeltisi Na_2SO_4 ile kurutulur, çözücü uçurulur. Yağ halindeki kalıntı 2-propanol'den soğukta bir haftada beyaz iğne şeklinde kristallendirilir Verim: 3.4 (% 75) E.N.: 73°C



4.1.5. 4'-p-tosilsülfonilaminobenzo[15-crown-5] [16]:

8.2 g (0.0289 mol) 4'-aminobenzo[15-crown-5], 30 ml kuru piridinde çözülür. 5.52 g (0.0289 mol) p.toluensülfonilklorür, 0-5°C buz-su banyosunda tutulan kuru piridin içerisindeki çözeltiye küçük porsiyonlar halinde, katı olarak karıştırılmak suretiyle ilave edilir. Reaksiyon azot altında, temperatur kontrolü ile 0-5°C arasında iki saat devam edilir.

1 litrelik behere yaklaşık 400 ml su, 400 g kırılmış buz konur. Mekanik karıştırıcı ile süratli bir karıştırma yapılırken behere piridinli çözelti damla damla ilave edilir. 15 dakika karıştırma devam ettirilir, kendi halinde bırakılan çözeltide katı madde çöküşü olur. Filtre edilen katı madde su ile yıkanır, 50 ml kloroform da çözülür ayırma hunisine alınır. Organik faz hafif asitli (HCl) sulu çözelti ile iki üç defa çalkalanır, sulu faz atılır. Organik faz nötralleşinceye kadar bol saf su ile yıkanır. Na_2SO_4 ile kurutulan organik fazın evaporatörde kloroformu uçurulur. Yağ görünümündeki madde, 20 ml asetonda çözülür su ilavesi ile kristal halde çöker. Madde şeffaf renksiz iri kristaller halindedir. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_7\text{S}$ Verim: 11.39 g (% 90) E.N.: 122°C Madde, diklormetan, kloroform, asetonitril, piridinde iyi, dietileter, metanol, aseton, etil asetat, n-bütanol da az çözünür; n-Heptan ve petrol eterinde çözünmez.



4.1.6. 2-(Tosilamino)etil p-Toluensulfonat [44]:

802.6 g (4.2 mol) p-toluensülfonilklorürün 500 ml piridindeki süspansiyonu -40°C soğutulur. 122.2 g (2 mol) 2-aminoetanol'ün 200 ml piridindeki çözeltisi 0°C soğutulularak, karıştırılmakta olan -40°C deki süspansiyona damla damla ilave edilir. İlave tamamen bittikten sonra

sıcaklık bir saat -10°C de tutulur ve 0°C de bir gece bekletilir. Kırılmış buz ilave edilir, katı madde filtre edilir, su ile yıkanır ve 1 lt CHCl_3 da çözülür. Üç defa su ile yıkanır, Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve kloroformu uçurulur. Katı madde sıcak CCl_4 de çözülülerek kristallendirilir. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}_2$ Verim: (550 g % 75) E.N.: $87-88^{\circ}\text{C}$.



4.1.7. N-tosilaziridin [44]:

228 g (0.61 mol) 2-(Tosilamino)etil p-Toluensülfonat'ın 2 litre toluendeki süspansiyonu şiddetli bir şekilde karıştırılır ve 156 g (2.8 mol) KOH'ın 800 ml sudaki çözeltisi bir saat içinde bu süspansiyona ilave edilir. İki saat daha karıştırılır, karışım dekante edilir ve organik faz ile üç defa su ile yıkanır, Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Toluene uçurulur, geriye saf madde kalır. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NSO}_2$ Verim: 110 g (% 99) E.N.: 63°C .

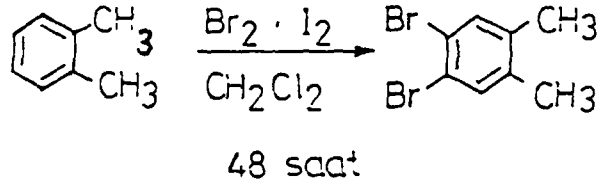


4.1.8. 4,5-Dibromo *o*-ksilen [45]:

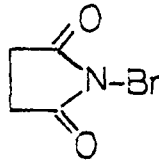
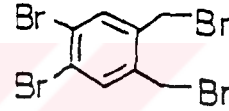
220 g (2.06 mol) *o*-ksilen, 5-10°C ye soğutulur. Birkaç miligram demir tozu ve bir kristal iyod ilave edilir, karıştırılır. Önemli miktarda hidrobromür asidi çıkışı olur. Bromun yarısı damlatıldıktan sonra 200 ml diklor metan ile reaksiyon ortamı seyreltilir. Bromun geri kalanı damlatılır, 5-10°C de karıştırmaya devam edilir. Bu süre sonunda reaksiyona 200 ml diklormetan daha ilave edilir. Karışımdaki bromun fazlası, organik fazın seyreltik sulu sodyum bisülfite çözeltisi ile çalkalanması sonucu ayrılır. Organik faz destile su ile yıkanır, $MgSO_4$ ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda evapore edilir. Madde n-hegzan'dan iki defa kristallendirilir. Ürün beyaz kristaller halde ele geçer. $C_8H_8Br_2$ Verim: 217,5 g (% 40) E.N.: 86°C.

4.1.9. 1,2-Dibromo-4,5 bis(bromometil)benzen [45]:

100 g (0.379 mol) 4,5-dibromo-*o*-ksilen, 140 g (0.786 mol) N-bromosüksinimid ve 1.26 g (5.2 mmol) benzoil peroksit, 400 ml karbonditetraklorür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında riflaks edilir. Radikal reaksiyonu riflaks başlangıcından yarım saat sonra başlar. Reaksiyon kaynama başlayıncaya kadar sürdürülür. Reaksiyon sona erdirilince sıcak karışım süzülür, süzüntüler döner buharlaştırıcıda çözücüsü tamamen uzaklaştırılınca kadar çıkılır. Sarı yağ görünümündeki madde, sıcak petrol eterinde çözülür, çözünmeyen süksinimid sıcak sıcak süzülerek ayrılır. Süzüntüye geçen madde 5°C de kristaller halinde çökerek ayrılır. $C_8H_6Br_4$ Verim: 95.8 g (% 60) E.N.: 88°C.

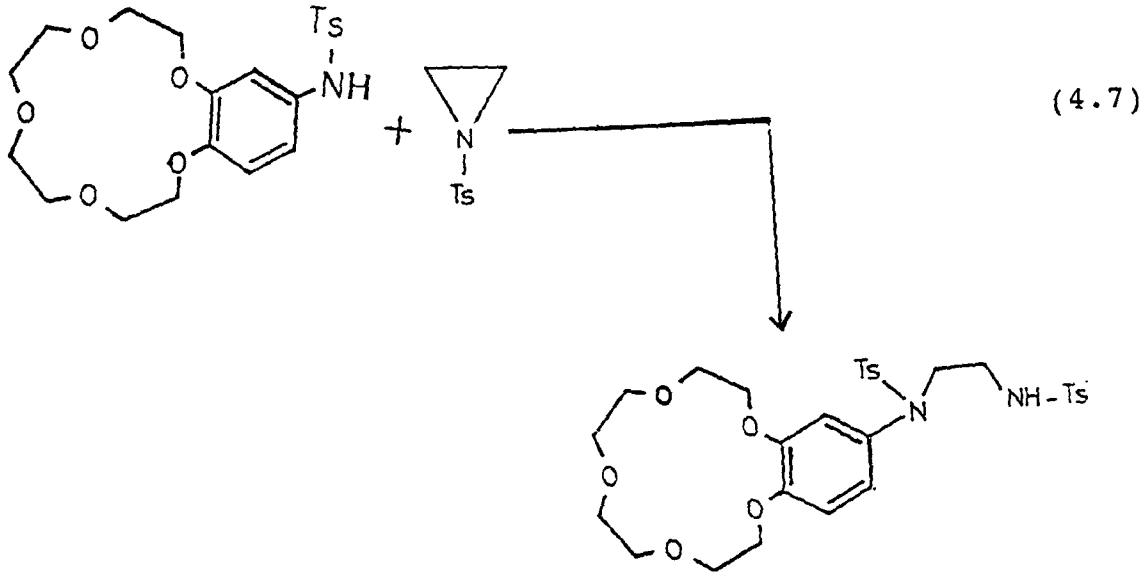


(4.6)

C Cl₄

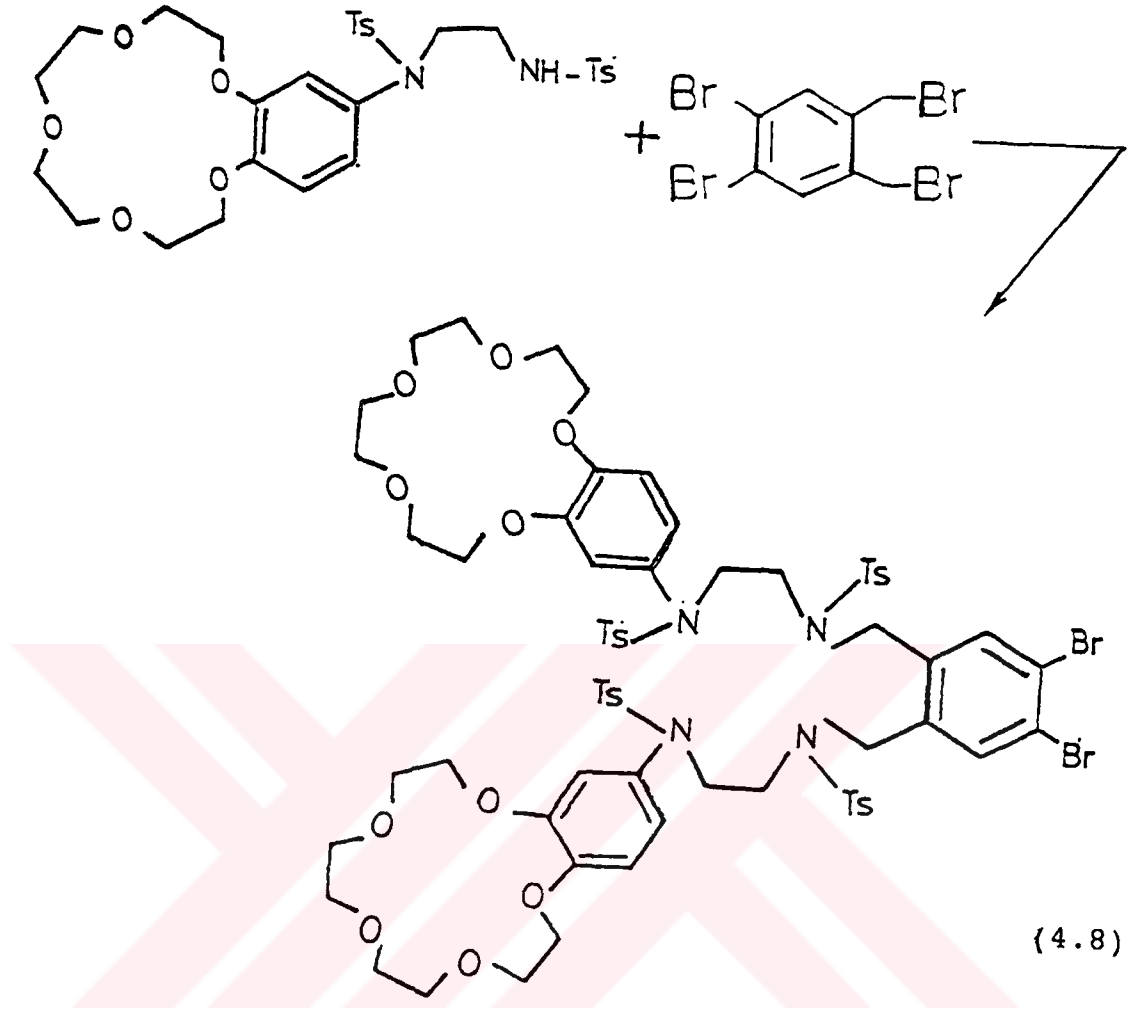
4.1.10. 4'-[2'-tosilaminoetil]tosilamino benzo-(15-crown-5) (1) [46]:

1.5 g (0.00345 mol) 4'-p-tosilsülfonilaminobenzo(15-crown-5) 86 ml asetonitrilde çözülür ve kuvvetli olarak riflaks edilir. Riflaks sırasında 1.015 g (0.00514 mol) N-tosilaziridin'in 35 ml asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Damlatma bittikten sonra çözeltinin rengi kahveden sarıya döner. 48 saat süreyle reflaks ettirilir. Soğutulur ve solvent kuruluğa kadar çekilir, geri kalan yağımsı madde etanolden kristallendirilir. C₃₃H₃₈N₂O₉S₂ Verim: 1.89 g (% 87) E.N.: 163°C.



4.1.11. 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]benzen (2) [39]:

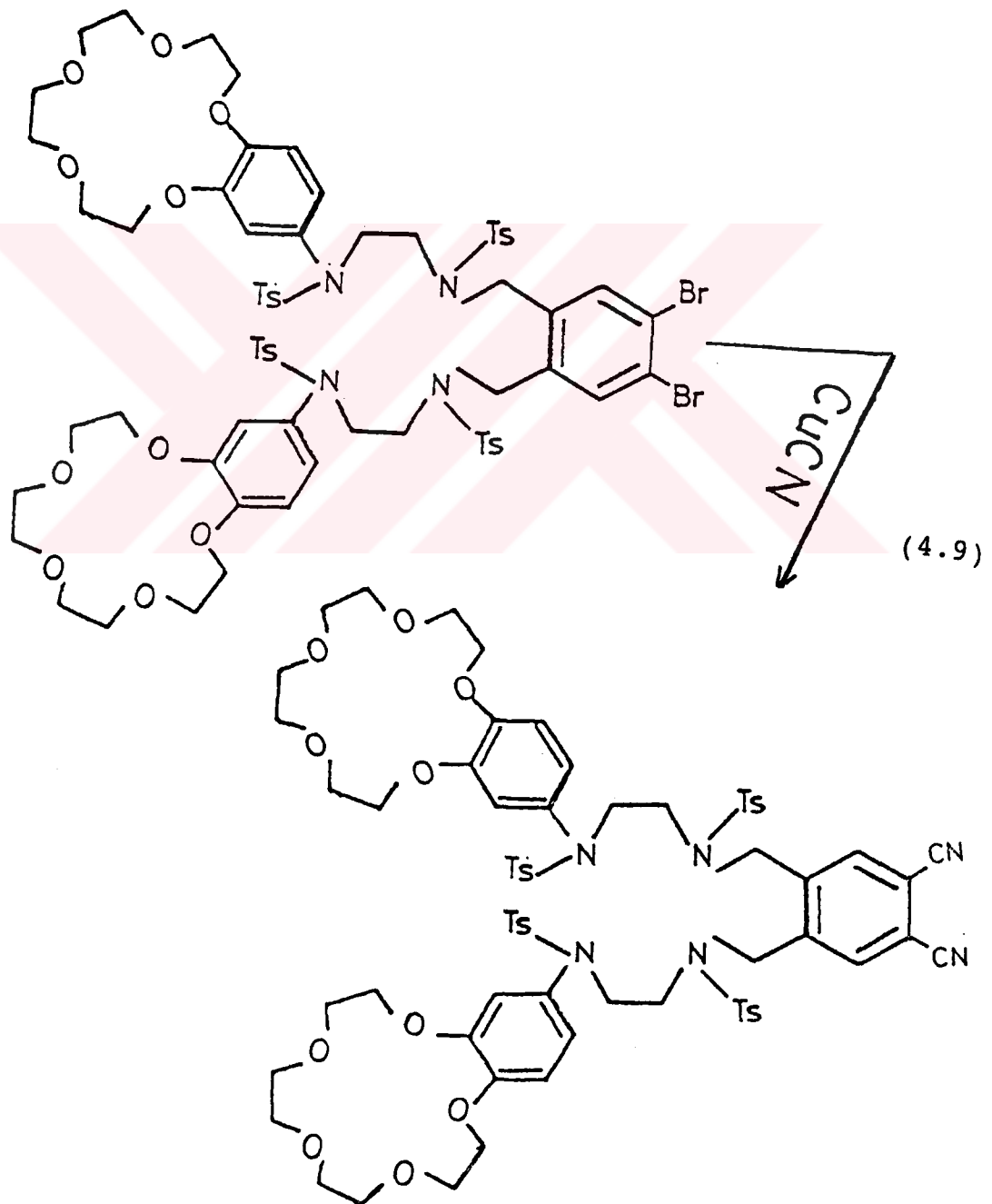
6.34 g (10 mmol) 4'-[2'-tosilaminoetil] tosilamino-benzo-15-crown-5 100 ml kuru DMF'de çözülür. 4 gram susuz K_2CO_3 bu çözeltiye ilave edilir ve $35^\circ C$ 1 saat karıştırılır. 5.2 g (12,3 mmol) 1,2-dibrom-4.5-bis(bromometil)benzen'in 75 ml kuru DMF'deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir, aynı sıcaklıkta 48 saat karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülüp, bir saat karıştırılır, oluşan katı madde filtre edilir. Ve bol su ile yıkanır. Katı madde vakumda kurutulur. $C_{68}H_{80}N_4O_{18}S_4Br_2$ Verim: 7,44 g (% 97,5) E.N.: $105^\circ C$.



4.1.12. 1,2-Disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]benzen (3) [39]:

0.611 g (0.4 mmol) 1,2-dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]-benzen, 0.179 g (2 mmol) CuCN ve kuru DMF 170°C 48 saat riflaks edilir. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 ml sulu amonyağa dökülür ve içerisinden 24 saat hava geçirilir. Krem rengi katı filtre edilir, önce seyreltik amonyakla (% 10) yıkanır ve su ile nötralize

edilir. Vakumda 50°C'de kurutulur. Toluen'de çözülür (250 ml) ve soksilet cihazı ile 24 saat riflaks edilerek yan ürünlerin uzaklaştırılması sağlanır. Koyu kahve rengi katı kloroformda çözülür. Üç defa aktif kömürle kaynatılarak renginin açılması sağlanır. Kloroform çözeltisine dietileter ilavesi ile beyaz katı madde çöker. $C_{70}H_{80}N_6O_{18}S_4$ Verim: 0.130 g (% 23) E.N.: 220°C.



4.1.13. 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen için Ftalosiyanin Denemesi:

70 mg (0.045 mmol) 1,2-dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen ve 12.2 mg (0.137 mmol) CuCN iyice karıştırıldıktan sonra ağzı şilifli bir tüpe alınır. Bu karışıma 0.20 ml kuru TMÜ ilave edilip sürekli azot gazı geçirilerek tüpün sıcaklığı 120°C'ye kadar çıkarılır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında, azot girişi kesilip, tüpün ağzı kapatılıp, sıcaklık 180°C'ye çıkarılarak 4 saat süreyle reaksiyon bu sıcaklıkta tutulur. Karışım renginin yeşil tonlarına dönüşü ile kolayca belirlenen ftalosiyanin oluşumu gözlenmediğinden sıcaklık 200°C'ye çıkarılır. Reaksiyon 12 saat daha devam ettirildiği halde ftalosiyanin oluşmadığı tesbit edilmiştir.

4.1.14. 1,2-Disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen için Ftalosiyanin Denemeleri:

1,529 g (1 mmol) 1,2-disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen ve 32,5 mg (0.25 mmol) NiCl₂ iyice karıştırıldıktan sonra ağzı şiddetli bir tüpe alınır. Bu karışıma 2 ml kuru DMF ilave edilip sürekli azot gazı geçirilerek tüpün sıcaklığı 110°C'ye kadar çıkarılır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında, azot girişi kesilip, tüpün ağzı kapatılır, sıcaklık 190°C kadar çıkılarak 3 saat bu sıcaklıkta tutulur. Ftalosiyanin oluşmadığı tesbit edilmiştir.

Diğer ftalosiyanın Denemeleri: Aynı orandaki ligand ve diğer metal tuzları ile yola çıkılarak sırasıyla; taze destillenmiş kinolin içinde 205-210°C'de 15 saat; kuru piridin'de kapalı tüpte kaynatılarak 12 saat; kuru TMÜ'de kapalı tüpte kaynatılarak 12 saat'de yapılan ftalosiyanın denemeleri sonuç vermemiştir.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR:

Bu çalışmada öncelikle 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil)tosilaminoetil]benzen ve 1,2-Disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)il aminoetil) tosilaminometil]benzen elde edilerek, bunlardan muhtelif ftalosiyanın denemeleri yapılmasına rağmen ftalosiyanın elde edilememiştir. Elde edilen brom türevinde tosil gruplarının kesilmesine çalışılmaktadır. Bu şekilde yeni bileşikte, halka kapatılarak ftalosiyanın sentezi düşünülmektedir ve bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

5.1. 4'-[2'-tosilaminoetil]tosilaminobenzo-15-crown-5 (1):

Bu maddenin sentezi literatüre göre [46] yapılmıştır. Çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Çünkü başlangıç maddelerini çok iyi çözmektedir.

Bu maddenin IR spektrumunda, 2820, 2850 cm^{-1} deki (CH) alifatik titreşimlerine aittir. Aromatik (C-H)'lara ait titreşimler 3050 cm^{-1} 'de olup zayıftır. Moleküldeki (N-H) Strentching titreşimleri 3240 cm^{-1} 'de görülmektedir.

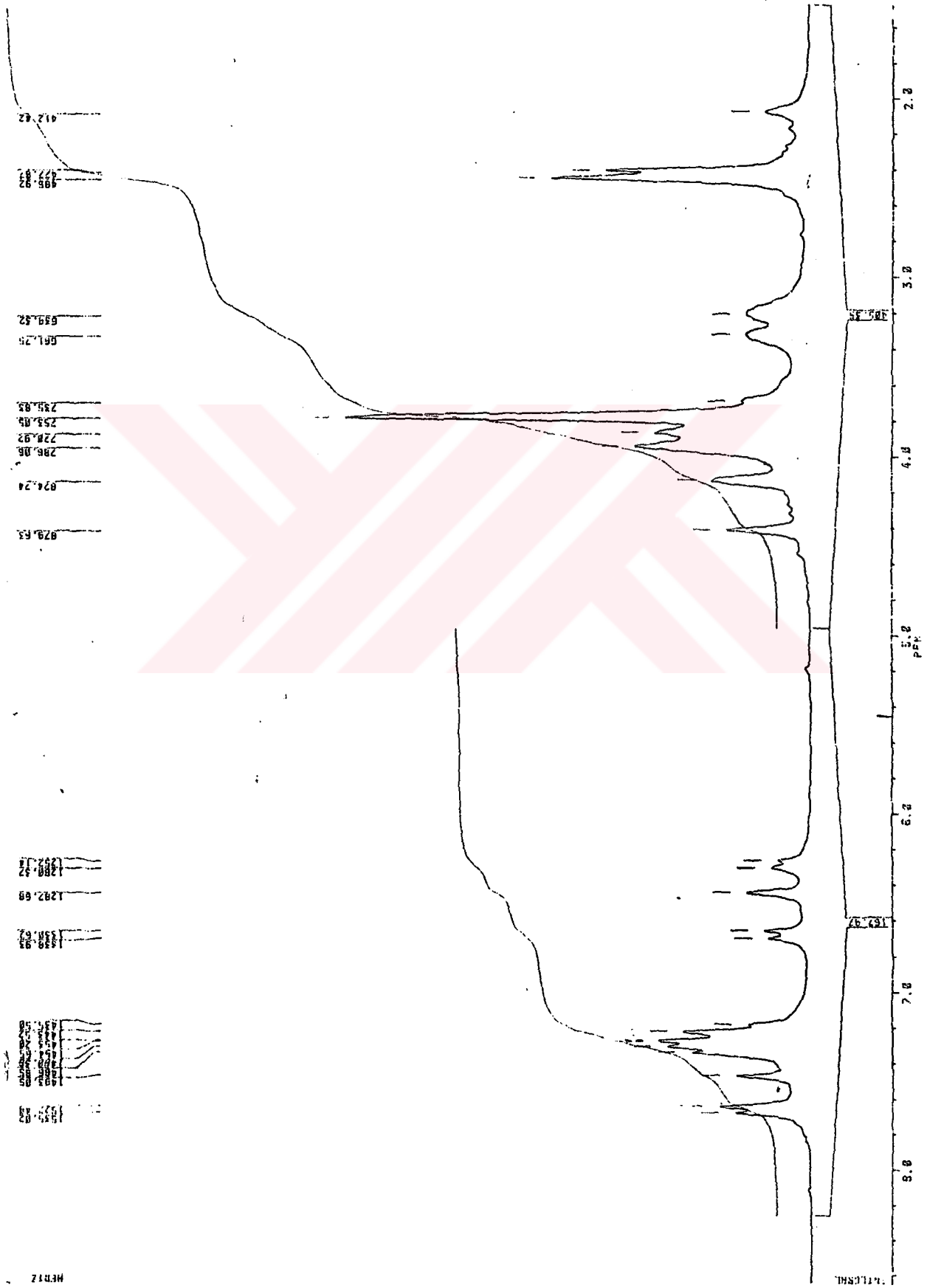
5.2. 1,2-Dibromo-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil)tosilaminometil]benzen (2):

4'-[2'tosilaminoetil] tosilamino benzo-15-crown-5'in 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil) benzon ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda (2) % 97 verimle elde edilmiştir.

DMF her iki başlangıç maddesini soğukta iyi çözdüğünden çözücü olarak kullanılmıştır. Reaksiyon 4'-[2'-tosilaminoetil) tosilamino benzo-15-crown-5'in potasyum tuzu üzerinden yürüdüğünden dolayı ortamı bazikleştirmek için K_2CO_3 kullanılmıştır.

(2)'nın IR spektrumu verileri başlangıç maddesi (1) ile mukayase edilerek verilecek olursa, (CH aromatik)'lere ait titreşimler (1) maddesinde olduğu gibi zayıftır ve aynı yerededir. (CH alifatik) titreşimleri de (1) ile aynı yerde görünmektedir. (2) için karakteristik olarak (1) bileşiğinin I.R. Spektrumunda 3240 cm^{-1} 'de çıkan (N-H) bandının kaybolmuş olmasıdır. (C-Br) titreşim ait band 620 cm^{-1} dedir.

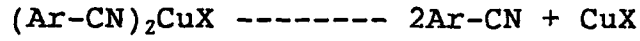
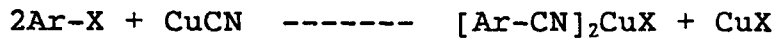
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumunda (CH aromatik)'a ait altı proton $6.25-6.69\text{ ppm}$ 'de multiplet halinde, 16 tane tosil aromatik protonları $7.17-7.67\text{ ppm}$ 'de multiplet halinde, Ar-CH₂'ye ait dört proton 4.39 ppm 'de singlet halinde, (taç eter CH₂ alifatik) grubuna ait otuz iki proton $3.67-4.12\text{ ppm}$ 'de multiplet halinde; tosil grubunda -CH₃'daki 12 proton 2.42 ppm ve 2.38 ppm 'de singlet olarak çıkmıştır.



Şekil 5.1.1. (2)'ye ait NMR Spektrumu.

5.3. 1,2-Disiyano-4,5-bis[(2'-N-tosil-N-(4'-benzo 15-crown-5)il aminoetil)tosilaminometil]benzen (3):

(3) molekülünün sentezi literatür [39]'deki yönteme benzer, fakat reaksiyon süresi ve ayırma yöntemleri bakımından farklıdır. Reaksiyonda kullanılan yöntemin adı Rosenmund-Von Braun nitril sentezidir. Bu sentezde, CuCN, aromatik halojenür ile reaksiyona sokulur.



Reaksiyonda, kinolin, piridin, DMF gibi çözücüler kullanılır.

Aromatik bromür ve CuCN arasındaki reaksiyonunun otokatalitik olduğu tesbit edilmiştir. Reaksiyon hızını artırmak amacıyla reaksiyon ortamına eser miktarda aromatik nitril, bakır sülfat yada piridin veya kinolin gibi bazik maddelerden biri katalizör olarak ilave edilebilir.

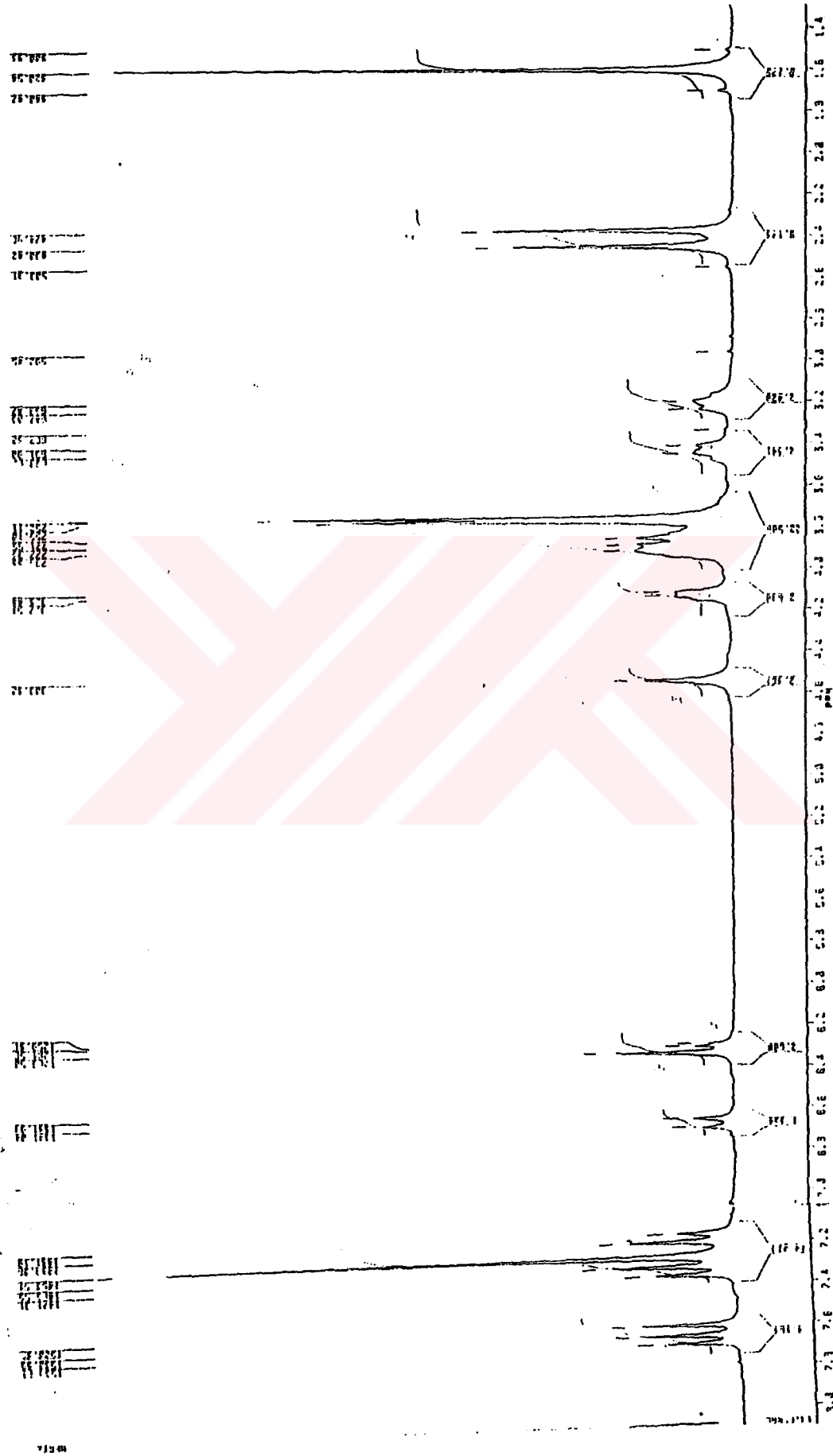
Siyanoaromatik yapılar biyolojik aktif moleküllerin sentezini de içeren çeşitli kimyasal reaksiyonlarda ve sıvı kristallerin sentezinde hedef moleküller olarak incelenmişlerdir. Aktive edilmemiş aromatik halka üzerinde nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları nadirdir, fakat reaksiyon ortamında bakır iyonlarının bulunması durumunda gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar ile ilgili çok sayıda literatür olmakla birlikte reaksiyon mekanizması iyi anlaşılamamıştır. Literatürde, reaksiyonda kullanılan bakır(I) tuzunun katı halde aktif olmaması dolayısıyla, reaksiyonda seçilecek çözücünün başlangıç maddesini çözmesi yanında, bakır (I) tuzunu da çözmesi, yüksek kaynamalı ve polar yapıda olması gerektiği vurgulanmaktadır. Reaksiyonda kullanılan DMF anorganik maddeyi çözer, reaksiyona girmeyen CuCN'in bakır tetramin'e yükseltgenerek giderilebilmesi için, reaksiyon ortamına sulu amonyak

özeltisi ilave edilir, karışırılır ve bu karışımından 24 saat süreyle hava geçirilir.

(3)'ün I.R. spektrumumu başlangıç maddesi (2), ile mukayese edilerek verilecek olursa, (CH aromatik)'lere ait titreşimler (2) maddesinde olduğu gibi aynı yerdedir.

(CH alifatik) titreşimleride aynı yerde ve aynı şiddette görünmektedir. Spektrumun bandı, 2220 cm^{-1} de çıkan (C $\equiv$ N) titreşimlere ait kuvvetli banddır, bu band (2)'de yoktur. (2)'nın en karakteristik bandlarından biri olan 620 cm^{-1} 'deki (C-Br) bandı, beklendiği gibi yeni molekülde (3) kaybolmuştur.

(3)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (taç eter CH aromatik)'a ait altı proton 6,29-6,70 ppm'de multiplet halinde, (tosil aromatik)'a ait 16 proton 7,15-7,35 ppm'de multiplet halinde, (CH aromatik)'a ait iki proton 7,59 ppm'de singlet halinde, (taç eter CH_2) alifatik)'e ait otuz iki proton 3,75-3,91 ppm'de singlet halinde, tosil grubunda dört $-\text{CH}_3$ 'deki 12 proton 2.45 ppm ve 2.37 ppm'de singlet halinde, ($\text{CH}_2\text{-N}$)'e ait sekiz proton 3.2 ppm ve 3,4 ppm'de iki dublet olarak çıkmışlardır.



Şekil 5.2. (3)' e Ait NMR Spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] BRAUN,A., TCHENIAC,J., Über die Produkte der Emmirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber., pp. 2709-2714 (1907).
- [2] GÜNDÜZ,T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi, Ankara, (1976).
- [3] DENT,C.E., LINSTEND,R.P., Copper Phthalocyanines, J.Chem.Soc., pp.1027-1031, (1934).
- [4] BİNGEN,E.A., Britsh Patent, 535, 935, (1941).
- [5] BARRETT,P.A., DENT,C.E., LINSTEAD,R.P., The Halojenation of Phthalocyanines, J.Chem.Soc., pp. 1821-1828, (1939).
- [6] BARRETT,P.A., DENT,C.E., LINSTEAD,R.P., A.General Investigation of the Metallic Derivatives, J.Chem.Soc., pp. 1719-1736, (1936).
- [7] AHSEN,V., YILMAZER,E., GÜREK,A., GÜL,A., BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Characterization of Crown Ether Containing Phthalocyanines with Group IV A Elements.Hev.Chim.Acta, Vol.71, pp.1616-1621, (1986).
- [8] KORAY,A.R., AHSEN,V., BEKAROĞLU,Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J.Chem.Comm., pp. 932-933, (1986).
- [9] AHSEN,V., YILMAZER,E., BEKAROĞLU,Ö., Preparation of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and its Alkali Metal Binding P r o p e r t y , Macromol.Chem., Rapid Commun., Vol.8,pp.243-246, (1987).
- [10] SIRLEN,C., BASIO,L., SIMON,J., AHSEN,V., YILMAZER,E., BEKAROĞLU,Ö., Ion Channel Containing Mesophases Structural Characteristics of Condenseol Phases of Crown Ether Substituted Phthalocyanines, Chem.Phys.Letters., Vol.139, pp. 362-364, (1987).

- [11] LINSTEAD, R.P. LOWE, A.R., The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine, J.Chem.Soc., p 1031-1039, (1934).
- [12] BRADBROOK, E.F., LINSTEAD, R.P., 2-Naphtalocyanines, J.Chem.Soc., pp. 1744-1748, (1936).
- [13] NEILADS, J.B., A Crystalline Organo-Iron Pigment from a Rust Fungus., J.Am.Chem.Soc.Vol. 74, pp. 4846-4867, (1952).
- [14] HEILBORN, I.M., IRVING, F., Colaring Matter of the Phthalocyanine type, J.Am.Chem.Soc., Vol.76, pp. 223-225, (1951).
- [15] MOSER, F.H., The Phthalocyanines Volume II Manufacture and Applications pp. 1-3 pp.53-72, (1983).
- [16] MOSER, F.H., The Phthalocyanines Volume I Properties pp. 1-3, (1983).
- [17] HOWERTH, I.M., IRVING, F., Coluring Mutter of the Phthalocyanine Series J.Chem.Soc., pp.409-412, (1945).
- [18] S.SARIGÜL, Yeni Ftalosiyenin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, (1990).
- [19] PEDERSEN, C.İ., Macrocylic Polyethers, J.Am.Chem.Soc., Vol.89, pp. 2495-2500, (1967).
- [20] WÖGTLE, F., WEBER, E., Neutrale Organische Komplex Liganden und Ihne Alkali Komplexe, I-Kronen Ether, Cryptanden, Podanden, Kontakte, Vol:77, pp. 11-28, (1977).
- [21] PEDERSEN, C.J., Crystalline Salt Complexes of Macrocylic Polyethers, J.Am.Chem.Soc., Vol.92, pp. 386-391, (1970).
- [22] CHRISTENSEN, J.J., EATOUGH, D.J., IZATT, R.M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidantate Macrocylic Compounds. Chem.Revs., Vol.74, pp. 351-384, (1974).
- [23] PEDERSEN, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J.Am.Chem.Soc., Vol.89. pp. 7017-7036, (1967).

- [24] PATAT, J., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogs, Part I, New York, (1980).
- [25] LUIS, S.V., BURGUETE, M.T., SALVADOR, R.V., Synthetic Methods for Benzo-Crown Ethers, J.Chem.Research pp. 62-63.
- [26] PEDERSEN, C.J., J.Am.Chem.Soc. 92, 386, (1970).
- [27] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds Virginia Commonwealth University, Chapter: 2-4, Virginia (1987).
- [28] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties J.Chem.Soc., Chem.Comm., pp. 932-930, (1986).
- [29] SIRLIN, C., BASIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion Channel Containing Mesophases. Structural Characteristics of Condensed Phases of Crown-Ether Substituted Phthalocyanines. Chem. Physics Letter, Vol. 136. Number 3-4, pp. 362-364, (1987).
- [30] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö. Preparation of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and its Alkali Metal Binding Property. Makro.Mol.-Chem., Rapid Commun. 8, 243-246, (1987).
- [31] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6) Bridged Phthalocyanine Network Polymer. Makro.Mol.Chem. 189, 2533-2543, (1988).
- [32] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of the Crown-Ether Containing Phthalocyanines with Group-IVA Elements, Helv.Chim.Acta, 71, pp. 1616-1621, (1988).
- [33] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Germanium Phthalocyanines Containing Crown-Ether Moieties., J.of.Chem.Reser., pp. 234-235, (1988).

- [34] SARIGÜL,S., BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato) Copper (II) Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, Chem.Ber., Vol.122, pp. 291-292, (1989).
- [35] AHSEN,V., GÜREK,A., MUSLUOĞLU,E., BEKAROĞLU,Ö., Novel Phthalocyanines with Aza Crown Ether Moieties, Chem.Berichte., 122, 1073, (1989).
- [36] MUSLUOĞLU,E., AHSEN,V., GÜL,A., BEKAROĞLU,Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing A z a Crown Ether Substituted Chem. Berichte.
- [37] OKUR,A.İ., GÜL,A., CİHAN,A., TAN,A. and BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., Vol.10, pp.1399-1412, (1990).
- [38] KOÇAK,M., CİHAN,A., OKUR,A.İ. and BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with Four Tetraaza Macrocycles, J.Chem.Soc., Chemical Comm., pp. 577-578, (1991).
- [39] KOÇAK,M., OKUR,A.İ., BEKAROĞLU,Ö., Novel Two-fold-macrocycle-Substituted Phthalocyanines, J.Chem.Soc.Dalton Trans, pp. 323-326, (1994).
- [40] HAMURYUDAN,E., BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Characterization of a Novel Copper (II) Phthalocyanine with four 16-Membered Diazadioxo Macrocycles, J.Chem.Research, pp. 460-461, (1993).
- [41] GÜROL,İ., AHSEN,V., BEKAROĞLU,Ö., Synthesis of Tetraalkylthio-Substituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag^I and Pd^{II} , J.Chem.Soc.Dalton Trans, pp. 497-500, (1994).
- [42] CAN,Ş., Taç Eterli Bir Salisilaldimin Schiff Bazı Sentezi ve Co(II), Cu(II) ve $UO_2(IV)$ ile Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, (1988).

- [43] HAINES, A.H., HODGKISSON, I., SMITH, C., Benzo-15-Crown-5 Derivatives Synthesis and Properties As Ion Extraction and Ion Transport Agents, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 Vol.2, pp. 311-318, (1983).
- [44] DIETRICH, B., HOSSEINI, M.W., LEHN, J.M., SESSIONS, R.B., Synthesis of Macrocyclic Polyamines by Direct Macrobicyclisation Via Tripode-Tripode Coupling, H.Chimica, ACTA, Vol.68, pp. 289-299, (1985).
- [45] PIECHOCKI, C. and SIMON, J., Annelide XI, Elaboration of Molecular Materials, Synthesis of Octa Substituted Phthalocyanine Derivatives Forming Discotic Mesophases, Nouveau Journal de Chimie, Vol.9, N3, pp. 165, (1985).
- [46] PALLAVICINI, P.S., PEROTTI, A., POGGI, A., SEGHI, B., FABBRIZZI, L., N-(Ammonoethyl)Cyclam: A Tetraaza Macrocycle with a Coordinating Tail (Scorprand). Acidity Controlled Coordination of Side Chain to Nickel (II) and Nickel (III) Cations J.Am.Chem.Soc., Vol.103, pp. 5139-5144, (1987).

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamlayarak 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmiştir. 1991 Haziran döneminde mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisansa başladı. Temmuz 1992 tarihinden itibaren Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.

Anabilim Dalı : Kimya
Çalışmayı Yapan : Süleyman GÜRSOY
Danışman : Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU
Bitiriş Tarihi : 27 Haziran 1994

SUBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER İÇİN YENİ BAŞLANGIÇ
MADDELERİNİN SENTEZİ

Süleyman GÜRSOY

Özet : Geçen on yıl sırasında ileri malzemeler olarak ftalosiyanınların kullanımlarının artışı, merkezi metal iyonu veya periferel süstitüentleri birbirinden farklı yeni türev malzemeler üzerinde araştırmayı teşvik etmiştir. Burada yer alan çalışmada, ftalosiyanınların taç eter süstitüentli türevlerini hazırlamak için, yeni başlangıç maddeleri 1,2-dibromo-4,5-bis[2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilaminoetil]tosilaminometil]benzen ve 1,2-disiyano-4,5-bis[2'-N-tosil-N-(4'-benzo-15-crown-5)ilamino etil]tosilaminometil] benzen sentez edilmiştir. Birincisi 4'[2'-tosilaminoetil]tosilaminobenzo-15-crown-5 ile 1,2-dibromo-5,5-bis(bromometil) benzenin kuru DMF içerisinde 48 saat süreyle 35°C sıcaklıkta reaksiyonuyla ve sonraki birinci bileşiğin CuCN ile kuru DMF içerisinde 24 saat 160°C deki reaksiyonuyla elde edilmiştir. Bu yeni reaktanların değişik metal tuzları ile piridin DMF, TMU ve kinolin içerisindeki ilk ftalosiyanın denemeleri pozitif sonuç vermemiştir.

Anahtar Kelimeler : Ftalosiyanın, taç eter, nitrolama, tosilleme.

SYNTHESIS OF NEW REACTANTS FOR THE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Süleyman GÜRSOY

Key Words: Phthalocyanine, crown ether, nitration, tosylation.

Abstract : The growing use of phthalocyanines as advanced materials during the last decade has encouraged research on the synthesis of new derivatized materials which differ from one onther in the central metal ion or in the peripheral substituents. In the present work in order to prepare their crown ether substituted derivatives, novel starting materials, namely 1,2-dibromo-4,5-bis[2'-N-tosyl-N-(4'-benzo-15-crown-5)ylaminoethyl]tosylaminomethyl]benzene and 1,2-dicyano-4,5-bis[2'-N-tosyl-N-(4'-benzo-15-crown-5)ylaminoethyl]tosylaminomethyl]benzene, have been synthesized. The first one was obtained by reaction 4'-[2'tosylaminoethyl]tosylaminobenzo-15-crown-5 with 1,2-dibromo-4,5-bis(bromomethyl)benzene in dry DMF for 48h at 35°C and the latter was obtained by the reaction of the first compound with CuCN in dry DMF for 24h at 160°C. The preliminary experiments to prepare new phthalocyanines from these novel reactants with various metal salts in pyridine, DMF, TMU, or quinoline gave no positive result.