

YENİ FTALOSİYANİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

14192

Y.Müh. Sevgi SARIGÜL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Ekim 1990

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Aralık 1990

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Hadi ÖZBAL

Doç. Dr. Ahmet GÜL

ARALIK 1990

Y. G.
Yükseköğretim

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarına başladığım ilk günlerden beri araştırmamın titizlikle yürütülmesinde, yardım ve himayesini gördüğüm, değerli eleştiri ve önerileriyle bana daima yol gösteren değerli hocam Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na,

Çalışmayı destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna,

Tezimin yazılmasında titiz kontrolleriyle yol gösteren Sayın Doç.Dr. Ahmet GÜL'e, deneysel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof.Dr. Ali İhsan OKUR ve TÜBİTAK'dan Doç.Dr. Vefa AHSEN'e,

Destek ve teşvikleriyle her zaman yanımda olan Üniversitedeki mesai arkadaşlarıma, TÜBİTAK Temel Bilimler Kimya Bölümündeki ismini sayamadığım araştırmacı ve teknisyen arkadaşlarım ile şekilleri çizen eşim Doç.Dr. Gökhan SARIGÜL ve tezimi daktilo eden Çiğdem HİVEL'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın bir bölümü, Sevgi SARIGÜL and Özer BEKAROĞLU "Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato)copper(II) Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers" Chem.Berichte Vol.122, pp. 291-292, 1989'da yayınlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.2. Taç Eterler	7
2.3. Sıvı Kristaller	10
2.4. Yeni Taç Eterli Kompleksler ve Taç Eterli Ftalosiyeninler	13
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	23
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	24
BÖLÜM 4. DENEYSEL	25
4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	25
4.1.1. 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	25
4.1.2. Benzo[15-crown-5]	26
4.1.3. 4'-Asetil benzo[15-crown-5]	26
4.1.4. Perasetik Asit	27
4.1.5. 4'-Asetoksi benzo[15-crown-5]	27
4.1.6. 4'-Hidroksi benzo[15-crown-5]	28
4.1.7. 4,5-Dibromo o-ksilen	28
4.1.8. 1,2-Dibromo-4,5-bis(bromo metil)benzen	30
4.1.9. 4'-Nitro benzo[15-crown-5]	31
4.1.10. 4'-Amino benzo[15-crown-5]	31
4.1.11. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}- 4,5-dibromo benzen (1)	31
4.1.12. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}- 4,5-disiyanobenzen (2)	33
4.1.13. 4'-p.tolilsülfonilamino[benzo-15-crown-5] (3) ...	33
4.1.14. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil}- azametil}-4,5-dibromobenzen (4)	36

4.2. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}metal(II)	36
4.2.1. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (5)	38
4.2.2. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}nikel(II) (6)	39
4.2.3. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kobalt(II)(7)	39
4.2.4. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kurşun(II)(8)	40
4.3. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil]azametil]ftalosiyanimato}-bakır(II) (9)	41
4.4. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II)'nin Alkali Metal Ekstraksiyonları	43
BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	44
5.1. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}-4,5-dibromobenzen	44
5.2. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}-4,5-disiyanobenzen	44
5.3. 4'-p.tolilsülfonil amino[benzo-15-crown-5]	47
5.4. 1,2-Bis{[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil]-azametil}-4,5-dibromobenzen	48
5.5. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II)	50
5.6. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}nikel(II)	52
5.7. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kobalt(II)	53
5.8. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kurşun(II)	53
5.9. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil]azametil]ftalosiyanimato}-bakır(II)	55
5.10. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II)'nin Alkali Metallerle Etkileşimleri	55
BÖLÜM 6. VARILAN SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR LİSTESİ

A°	: İyonik yarıçap, angström
Ao	: Alkali pikratların sulu çözeltide 354 nm'deki absorbens değerleri
Ae	: Ftalosiyanin ekstraksiyonundan sonra alkali pikratların sulu çözeltide 354 nm'deki absorbens değerleri
Ar	: Aromatik
CRPc	: Tetra benzo[15-crown-5]süstitüeli ftalosiyanin
CrSH	: 4'-merkaptobenzo[15-crown-5]
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DNA	: Deoksi ribonükleik asit
ϵ	: Absorbansın maksimum olduğu noktada molar absorpsiyon katsayısı, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
E.N.	: Erime noktası
H ₂ L	: N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]diaminoglioksim
I.R.	: Infrared spektroskopisi
Lu(OAc) ₃	: Lutesyum asetat
MN ₄	: Dört aza grubu ve ortasında metal iyonu içeren düzlemsel kompleks
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PET	: Polietilen teraftalat
Ph	: Fenil
P.V.C.	: Polivinil klorür
THF	: Tetrahidrofuran
TMÜ	: Tetrametil üre
λ_{max}	: Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu (nm)
U.V.	: Ultraviole spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Serbest Ftalosiyenin Sentezi	3
Şekil 2.1.2. Bakır Ftalosiyenin Sentezi	3
Şekil 2.1.3. Porfirin Halkasının Tabii ve Sentetik Analogları ..	5
Şekil 2.2. Benzo[15-crown-5] ve Dibenzo[18-crown-6]	8
Şekil 2.3. Termotropik Sıvı Kristallerin Moleküler Düzeni ve Katı, İzotropik Sıvı Moleküler Düzen ile Mukayesesi	12
Şekil 2.4.1. $H_2L.2NaX$ ($X=Cl^-$ veya ClO_4^-)	13
Şekil 2.4.2. 1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il]glioksim	14
Şekil 2.4.3. 1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il]glioksim'in Geçiş Metal İyonları ile Kompleksleri	15
Şekil 2.4.4. Tetra[15-crown-5]Süstitüeli Metal Ftalosiyenin ...	17
Şekil 2.4.5. Tetra[15-crown-5]Süstitüe Ftalosiyeninde Kristal Fazların (C) Ekseni Boyunca Yapısı	17
Şekil 2.4.6. Eksenel Pozisyonlarda, Klorür, Hidroksit, Tiyo-fenolat Grupları İçeren Tetra[15-crown-5]-Süstitüe Germanyum Ftalosiyeninler	18
Şekil 2.4.7. 4'-Benzo(15-Crown-5)Tiyolat Grupları İçeren Tetra[15-Crown-5]Süstitüe Germanyum Ftalosiyenin..	19
Şekil 2.4.8. Grup 4A Metal Ftalosiyeninleri	19
Şekil 2.4.9. Tetrabromodibenzo[18-Crown-6]'dan Çıkılarak Elde Edilen Polimerik Yapılı Bakır Ftalosiyenin	20
Şekil 2.4.10. Tetra Süstitüe Monoaza Taç Eterli Bakır Ftalosiyenin	21
Şekil 2.4.11. Tetra[15-Crown-5]Süstitüe Grupları İçeren Lutesyum Diftalosiyenin'in Sentez Şeması	22
Şekil 4.1. 4'-Hidroksi benzo[15-crown-5]'in Sentez Basamak-ları	29
Şekil 4.2. 1,2-Dibromo+4,5-bis(bromometil)benzen'in sentezi..	30
Şekil 4.3. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}-4,5-dibromo benzen (<u>1</u>)'in sentezi	32
Şekil 4.4. Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Metalli Ftalosi-yaninlerin (<u>5</u> , <u>6-8</u>) Sentezi	34
Şekil 4.5. 4'-p-tolilsülfonilamino[benzo-15-crown-5]'(<u>3</u>)'ün Sentezi	35
Şekil 4.6. 1,2-Bis{[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil]azametil}4,5-dibromobenzen (<u>4</u>)'in Sentezi	37
Şekil 4.7. {23,9,10,16,17,23,24-oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyeninato}bakır(II) (<u>5</u>)	38

Şekil	4.8.	{2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p-tolilsülfonil]azametil]ftalosiyanimato}bakır(II) (<u>9</u>)	42
Şekil	5.5.	{2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (<u>5</u>)	51
Şekil	5.8.	Kurşun Ftalosiyanim Moleküllerinin Kristal Yapıda Sıralanışı	54



TABLO LİSTESİ

Tablo 5-1. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} Metal İyonları İçin İyonik Yarıçap ($\text{\AA}$) Değerleri	52
Tablo 5-2. Metal Ftalosiyanınlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	52
Tablo 5-3. (5) Molekülünün, Yapısındaki Taç Eterler Sebebiyle Alkali Metal Bağlama Değerleri	57
Tablo A.1. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Verileri ve Elementel Analiz Değerleri	66
Tablo A.2. Sentezlenen Maddelerin Karakteristik I.R. Bandları ..	67
Tablo A.3. Sentezlenen Maddelerin ^1H -NMR Verileri	68
Tablo A.4. U.V.-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu Verileri ...	69

ÖZET

Bu çalışmada, simetrik yapıda sekiz adet taç eter grubunun oksimetil ve azametil grupları ile bağlandığı, çözünebilir özellikte yeni metal ftalosiyanınların sentezi amaçlanmıştır.

İlk olarak, 1,2-bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil}-4,5-dibromo benzen (1)'in, CuCN ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyonundan {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil] ftalosiyanimato}bakır(II) (5) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Uygun metal tuzlarının, 1,2-bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]-oksimetil}-4,5-disiyanobenzen (2) ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlarından, Ni(II), Co(II), Pb(II) ftalosiyanınlar (sırasıyla 6, 7, 8) elde edilmiştir.

Son olarak, 1,2-bis{[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il] p.tolilsülfonil] azametil]-4,5-dibromobenzen(4)'in CuCN ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyonundan, {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]-p.tolilsülfonil]azametil] ftalosiyanimato}bakır(II) (9) ele geçmiştir.

Sentezi yapılan ara ve son ürünlerin yapıları, elementel analiz, I.R., U.V.-Görünür Bölge, ¹H-NMR yöntemleriyle belirlenmiştir.

(5)'in alkali metal bağlayabilme özellikleri araştırılmış, yapıdaki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi sandviç kompleksleri oluşturduğu, söz konusu metaller mevcudiyetinde alınan U.V.-Görünür bölge spektrumları incelenmesinden anlaşılmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE NEW PHTHALOCYANINES

Metal free and metal containing phthalocyanines have been investigated extensively for their chemical, photochemical, and thermal properties.

Phthalocyanines substituted with crown ether groups have been shown to form discotic mesophases and ion channels for alkali metal cations. At the same time, these compounds have become soluble in common organic solvents as a result of this substitutions.

The alkyl substitution increases the solubility of phthalocyanines and the effect of bulky substituents is shown to be higher than that of the smaller ones, e.g. methyl. Substitution of a phthalocyanine with eight crown-ether groups, therefore, is expected to enhance the solubility and improve the intermolecular stacking.

In the present work we have synthesized for the first time phthalocyanines containing eight benzo[15-crown-5]substituents bridged with oxymethyl and azamethyl groups namely {2,3,9,10,16,17,23, 24-octakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-yl]-oxymethyl]phthalocyaninato} metals(II) (5-8) and {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis[[[(benzo-15-crown-5) 4'-yl]p-tolylsulphonyl]azamethyl]phthalocyaninato}copper(II) (9)

1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-yl]oxymethyl}-4,5-dibromo benzene (1) was obtained by the condensation of 4'-hydroxybenzo[15-crown-5] with 1,2-dibromo-4,5-bis(bromomethyl)benzene. In the $^1\text{H-NMR}$ spectra of (1), two aromatic protons ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$) are observed at 7.76 ppm; six aromatic proton (crown ether $\text{CH}_{\text{aromatic}}$) at 6.82-6.38 ppm; four aromatic methylene protons (Ar-O-C) at 4.98 ppm; thirty two aliphatic etheric protons (crown ether $\text{CH}_{2\text{aliphatic}}$) at 4.11-3.71 ppm. In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of the (1), ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$) are observed at 3070 cm^{-1} ; ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$) $2920\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$; (Ar-O-C) $1260\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, (C-O-C) $1180\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$; C-Br 620 cm^{-1} .

(1) was treated with CuCN in refluxing quinoline under argon for 4h to yield {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-yl]oxymethyl]phthalocyaninato}copper (II) (5). The reaction of (1) with CuCN in pyridine in a sealed glass tube at 200°C gave same product (5). Pure copper phthalocyanine was isolated by column chromatography on Al_2O_3 with (50:1) chloroform:methyl alcohol as the eluent. In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of (5) are observed at 3070 cm^{-1} (CH^{aromatic}); $2920-2870\text{ cm}^{-1}$ ($CH^{\text{aliphatic}}$); 1640 cm^{-1} ($C=N$); $1260-1220\text{ cm}^{-1}$ ($Ar-O-C$); $1180-1125\text{ cm}^{-1}$ ($C-O-C$); 750 cm^{-1} ($C-H$). The visible portion of the spectrum of (5) was solvent-dependent; while the single intense $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (Q band) was observed at 690 nm and a shoulder at 650 nm in chloroform, they were shifted to 685 nm and 632 in pyridine. The change in the spectra can be attributed to monomeric and oligomeric phthalocyanine species, the latter being more favorable in polar solvents.

(2) can be considered as an intermediate step in the synthesis of (5) from (1). Therefore, it can be isolated from the same reaction mixture by employing suitable conditions for this purpose. (1) was treated with CuCN in TMU under completely anhydrous conditions and N_2 atmosphere. The pure product was isolated by column chromatography on Al_2O_3 . In the 1H -NMR spectra of (2), two

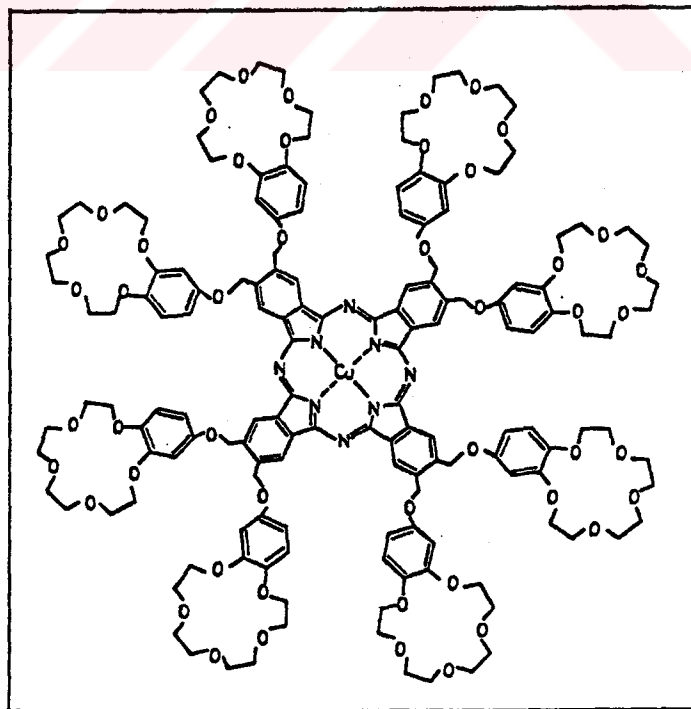


Figure 1. {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-yl]-oxymethyl]phthalocyaninato}copper(II) (5)

aromatic protons ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$) are observed as singlet at 8.04 ppm, six aromatic protons (crown ether $\text{CH}_{\text{aromatic}}$) as multiplet at 6.84-6.37 ppm; for methylenic protons (Ar-CH_2) as singlet at 5.10 ppm; and thirty two aliphatic etheric protons (crown ether $\text{CH}_{2\text{aliphatic}}$) as multiplet at 4.10-3.58 ppm. In the I.R. spectrum of (2), the only new absorption other than those for (1) is $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching band at 2220 cm^{-1} .

A mixture of (2), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, quinoline was heated and stirred at 170°C for 6h under nitrogen. Nickel phthalocyanine (6) was isolated by column chromatography on Al_2O_3 . In the $^1\text{H-NMR}$ spectra of (6); eight aromatic protons ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$) appear as singlet at 8.02 ppm; twenty four aromatic protons (crown ether $\text{CH}_{\text{aromatic}}$) appear as multiplet at 6.78-6.35 ppm; sixteen aromatic methylenic protons (Ar-CH_2) appear as singlet at 5.07 ppm; and one hundred and twenty eight aliphatic etheric protons (crown ether $\text{CH}_{2\text{aliphatic}}$) appear as multiplet at 4.11-3.68 ppm. In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of the (6) is similar with (5). In the U.V.-visible (chloroform) of (6) : λ_{max} , ($\log \epsilon$) = 239(4.89); 285(4.73); 332(4.27); 640(4.15); 670(4.34).

A mixture of (2), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ethyleneglycol was heated and stirred at 180°C for 8h under nitrogen. Cobalt phthalocyanine (7) isolated by column chromatography on Al_2O_3 . In the I.R. spectrum characteristic absorption bands of (7) is similar with (5). U.V.-visible (chloroform) of (7) : λ_{max} , ($\log \epsilon$) = 250(4.88); 300(4.97); 335(4.88); 640(4.72); 685(4.88).

The reaction of (2) with PbO in ethyleneglycol in a sealed glass tube at 190°C , gave the lead phthalocyanine (8). In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of (8) is similar with other metallo phthalocyanines. U.V.-visible spectrum of (8) (chloroform) : λ_{max} ($\log \epsilon$) : 282(4.97); 339(4.93); 620(4.73); 678(5.08).

The first step for the synthesis of azamethyl bridged crown ether phthalocyanine was the synthesis of 4'-amino benzo[15-crown-5] which was tosylated with p-toluenesulphonyl chloride in pyridine at $5-10^\circ\text{C}$ to obtain 4'-p-tolylsulphonylaminobenzo[15-crown-5] (3). In the $^1\text{H-NMR}$ spectra of (3); one aza proton ($-\text{NH-Tos.}$) is observed as singlet at 9.8 ppm; four ($\text{Tos.CH}_{\text{aromatic}}$) proton as two doublet at 7.60-7.30 ppm, three aromatic proton (crown ether $\text{CH}_{\text{aromatic}}$) as two doublet and one multiplet at 6.79-6.56 ppm, sixteen aromatic methylenic protons (crown ether $\text{CH}_{2\text{aliphatic}}$) as multiplet at 3.96-3.33 ppm,

three protons (Tos.CH_3) as singlet at 2.32 ppm. In the I.R. spectrum of (3); shows peaks at 3050 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromatics}}$), 2835 , 2905 , 2920 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aliphatics}}$), 1335 , 1175 , 1160 cm^{-1} ($\text{R-SO}_2\text{-NHR}$), 1285 , 1230 cm^{-1} (Ar-O-C), 1135 cm^{-1} (C-O-C), 850 cm^{-1} (N-H)rocking, 3140 cm^{-1} (N-H)stretching.

1,2-Bis { [(benzo-15-crown-5)-4'-yl]p.tolylsulphonyl}azamethyl 4,5-dibromobenzene (4) obtained by the reaction of (3) with 1,2-dibromo-4,5-bis(bromomethyl)benzene in dry DMF for 48h at $35\text{--}40^\circ\text{C}$. In the I.R. spectrum of (4); shows peaks at 3050 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$); 2910 , 2850 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$); 1340 cm^{-1} (Ar-N); 1160 , 1180 cm^{-1} ($\text{R-SO}_2\text{-NHR}$); at 1260 , 1230 cm^{-1} (Ar-O-C); at 1130 cm^{-1} (C-O-C).

In the $^1\text{H-NMR}$ of (4); two aromatic protons ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$) are observed as singlet at 7.28 ppm, eight proton ($\text{Tos.CH}_{\text{aromatic}}$) as two doublet at 7.56–7.32 ppm, six aromatic proton as doublet and multiplet at 6.66–6.37 ppm, four aromatic methylenic proton as singlet at 4.71 ppm, thirty two aliphatic etheric protons as multiplet at 4.08–3.72 ppm, three protons (Tos.CH_3) as singlet at 2.44 ppm. (4)

(4) was treated with CuCN in refluxing TMU in a sealed glass tube

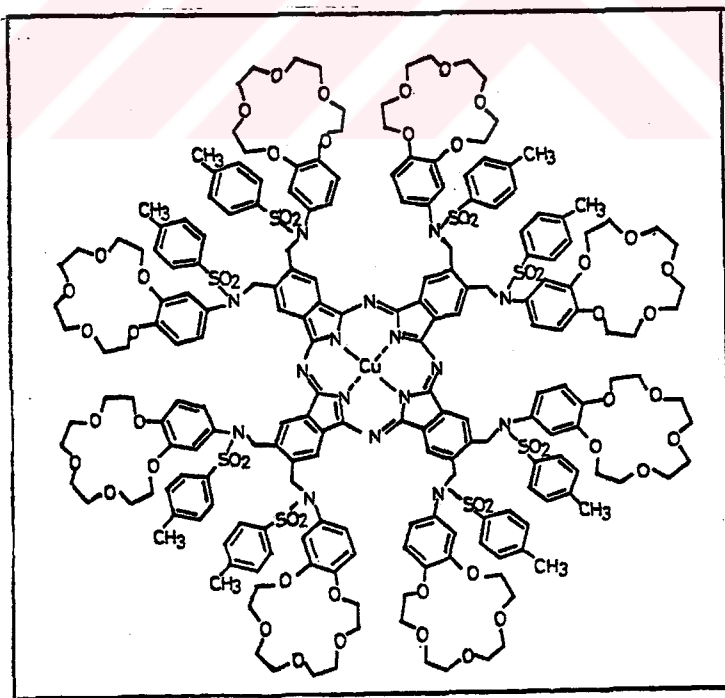


Figure 2. {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-yl]-p.tolylsulphonyl]azamethyl}phthalocyaninato}copper(II) (9)

to obtain {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis[[[(benzo-15-crown-5-4'-yl] p.tolylsulfonyl]azamethyl]phthalocyaninato}copper(II) (9). Reaction mixture was heated and stirred at 180°C for 8h. Crude (9) was purified by column chromatography on alumina. In the I.R. spectrum of (9); the only new absorption other than those for (4) is (C=N) band 1640 cm⁻¹. U.V.-visible spectrum of (9) (chloroform):
 $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$ 240(5.32); 342(4.97); 616(4.67); 655(4.63); 684(5.44).

In order to see the effect of alkali cations on the aggregation behavior of the phthalocyanine crowns by visible spectra, (5) was dissolved in dichloromethane, and the metal salt (NaSCN, KSCN), dissolved in ethanol, was added. In contrast to the blue shifts obtained with the tetrakis(crown ether) substituted phthalocyanines, there was no observable change in the spectra due to the various metal ions. Especially with K⁺, which prefers formation of sandwich type complexes with benzo-15-crown-5 units, these results can be regarded as the indication for an intramolecular complexation of crown ether units rather than for intermolecular phthalocyanine dimers.

The alkali ion binding ability of (5), having eight crown ether units, was estimated by solvent extraction of alkali metal picrates from water to chloroform. Examination of the data revealed the highest affinity to potassium among the other cations in order K⁺ > Na⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ > Li⁺.

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 ilgilenir.

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[1].

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

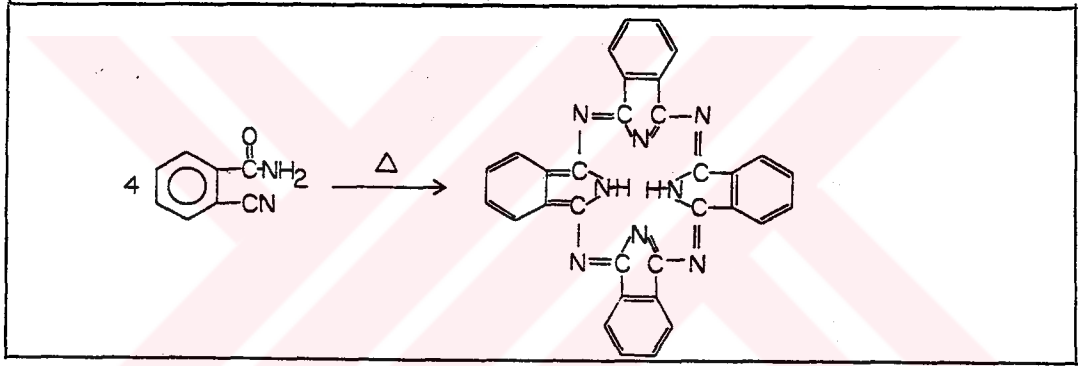
olarak isimlendirilir. Bir metal iyonuyla, çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda bir veya daha fazla halka oluşursa meydana gelen molekül "şelat bileşiğı" olarak adlandırılır[2].

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

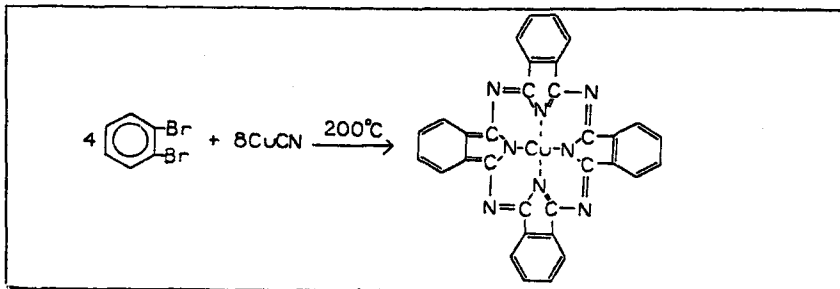
2.1. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanın ilk kez 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi yapılırken yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir(Şekil 2.1.1.).



Şekil 2.1.1. Serbest Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyanın ikinci defa 1927'de Dresbach ve van der Weid tarafından sentezlenmiştir. Reaksiyonda *o*-dibromobenzen, bakır(I)sianür ve piridin kullanılmış, neticede % 23 verimle bakırftalosiyanın ele geçmiştir(Şekil 2.1.2.).



Şekil 2.1.2. Bakır Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyenin üçüncü kez 1928'de, ftalimid üretimi esnasında demir bir reaktörde çözünmüş haldeki ftalikanhidrit içerisinden amonyak geçirilirken tesadüfen dikkati çekmiştir. Bu reaksiyonda eser miktarda görülen koyu mavi renkli stabil maddenin, Dunsworth ve Drescher tarafından izole edildikten sonra demir ftalosiyenin olduğu kanıtlanmıştır.

1929'da Londra Üniversitesinde Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninler konusunda çalışmaya başlamışlardır, çeşitli metal ftalosiyeninlerin yapıları 1933-1934'de açıklanmıştır. Ftalosiyeninlerin porfirinler ile olan ilişkileri, düzlemsel tabiatları ve yapı analizleri bu dönemde araştırılmıştır. Robertson ftalosiyenin molekülünün düzlemselliğini ve boyutlarını X ışınları analizi ile açıklamıştır [3].

1930'dan sonraki otuz yıllık dönemde X ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarı iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Metal ftalosiyeninlerin başlıca sentez metodları aşağıda belirtilmiştir[4] :

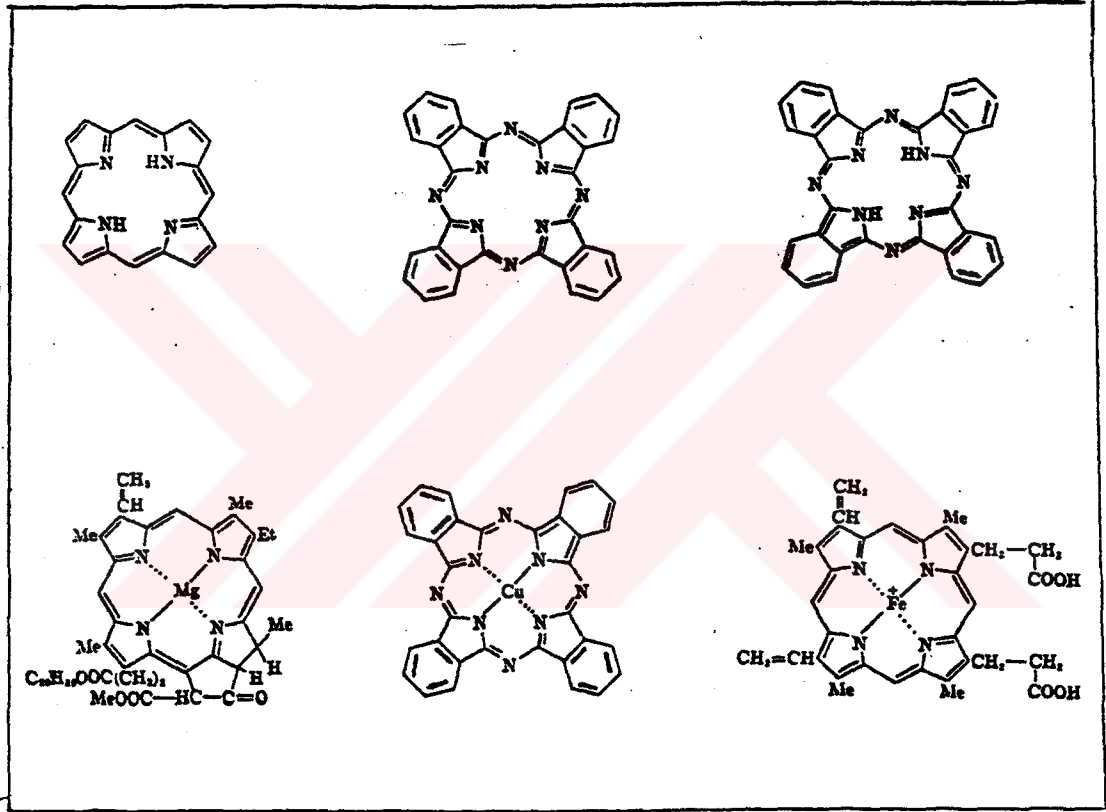
- 1) Ftalonitrilin bir metal veya metal tuzu ile reaksiyonundan,
- 2) Ftalik anhidrit, ftalik asit ya da ftalimid'in üre, metal tuzları ve bir bakır katalizör ile reaksiyonundan,
- 3) α -Siyano benзамid'in bir metal ile reaksiyonundan,
- 4) 1,3-Diiminoizozindolin'in hidrofilik çözücü içerisinde, bir metal tuzu ile olan reaksiyonundan.

Metalsiz ftalosiyenin dört adet izozindol birimi içerir; doğal porfirin halkasının sentetik analogu gibi düşünülebilir.

Bir molekül ftalosiyenin, dört molekül ftalonitril ve iki

hidrojen atomundan ya da eşdeğer metalden o-dinitril gruplarının kondenzasyonu yoluyla sentez edilen onaltı üyeli halka sistemidir.

Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yaprakların pigmenti olan klorofil ve kama renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır. Kuvvetli renk ve stabiliteleri doğal porfirin türevleri ile sentetik ftalosiyeninler arasındaki çarpıcı ortak noktalardır(Şekil 2.1.3.).



Şekil 2.1.3. Porfirin Halkasının Tabii ve Sentetik Analogları
a) Porfirin, b) Tetrabenzotetraazadehydroporfirin,
c) Metalsiz Ftalosiyenin, d) Klorofil a,
e) Bakır Ftalosiyenin, f) Hemin

Ftalosiyeninlerin tümü suda çözünmez, metalftalosiyeninler genel olarak bazı özellikler bakımından iki gruba ayrılabilirler[5]. İlk gruptaki sodyum, potasyum, kalsiyum, baryum, kadmiyum ftalosiyeninleri organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asidik ortamda ya da sulu ortamda hemen metalsiz

ftalosiyenin'e bozunabilirler. İkinci grup, kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde sıcakda orta derecede çözünür, vakumda 600°C'ın altında bozunmaksızın süblime olur ve oldukça stabildir. Metal ftalosiyeninlerde asitlere maksimum dayanıklılık, bakır, çinko, demir, kobalt ve platin ftalosiyeninlerdedir. Bu moleküllerde, metal atomunun çapı, ftalosiyenin molekülünün merkezine büyüklük olarak tam uygundur. Metal ftalosiyenin sülfonatları, petrol içerisindeki merkoptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin havada yükseltgenme reaksiyonlarında, atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılır.

Demir, bakır, nikel, kobalt, palladyum ftalosiyeninler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır.

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

Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel, platin ftalosiyeninler hidrojenleme katalizörü olarak; bakır ftalosiyenin ile diklorotitanyum ftalosiyenin polimerizasyon katalizörü olarak kullanılır.

Metal ftalosiyeninler havadaki bakteri virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynar.

Ftalosiyeninler 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, kâğıt, sabun, deterjan, çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar.

Ftalosiyeninler 1200-600°F arasında sıcaklıklarda fevkalade

kaydırıcı özelliklere sahiptirler, bu sebeple otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağ olarak kullanılırlar. Silikon ve metal-siz ftalosiyanınler karışımı maddeler yağlayıcı olarak kullanılırlar. Penta eritrol esterleri ve bakır ftalosiyanın karışımı ile hazırlanan gres yağlarının yüksek temperatur ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik stabilite gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyanınlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyanın sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak işaretlemede kullanılır. Bakır ftalosiyanın mavileriaskorbik asit birlikte kullanılarak sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır.

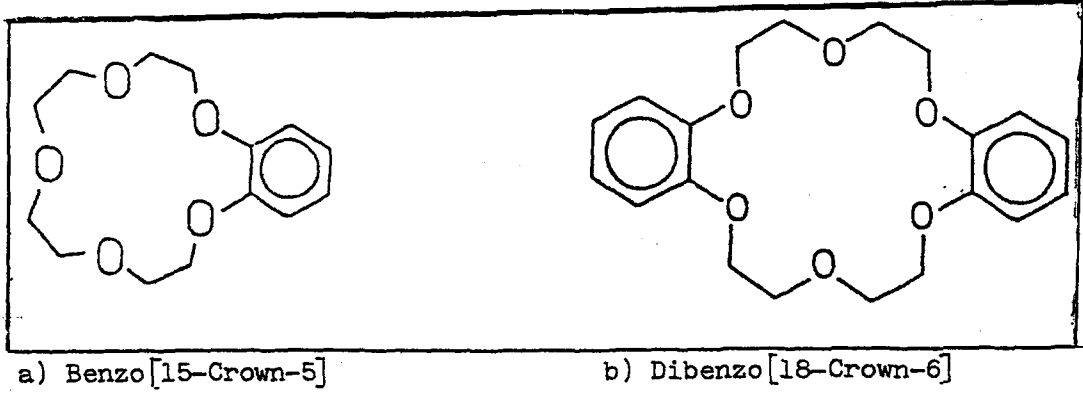
2.2. TAÇ ETERLER

Sadece oksijen hetero atomu içeren tek halkali polieterlere "taç eter" (crown ether) denir. Makrosiklik eterler ilk kez 1937'de Luttringhous tarafından incelenmiştir[6]. Ancak özellikle oksijen hetero atomu içeren değişik makrosiklik polieter bileşiklerinin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile stabil kompleksler oluşturduğunu bulan 1967'de Pedersen'dir[7].

Taç eterler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik yapıda bir iç oyuk ile, dış kısımda hidrofobik karaktere sahip esnek bir çevreden oluşmaktadır(Şekil 2.2.).

Makrosiklik polieterler bağ yaparken konformasyonel değişimlere uğrarlar. Hidrofobik dış çevrenin, maddenin çözünmesi ile ilgili olarak önemi büyüktür[8].

Taç eterler suda ve alkollerde çok az çözünmelerine rağmen,



Şekil 2.2.

aromatik çözücülerde iyi, metilen klorür ve kloroformda ise çok iyi çözünürler.

İlk kez Pedersen tarafından sentez edilen dibenzo[18-Crown-6] bileşiği metanolde çözünmez, ama ortama sodyum iyonu verildiğinde çözünür hale gelir[9].

Yeni tip makrosiklik yapılar genel olarak hidrofilik, esnek olmayan, elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı bir merkez ile esnek ve hidrofobik özellik gösteren yan gruplar içermektedir[10].

Aromatik makrosiklik polieterler, nötral, renksiz, kesin erime noktalı maddelerdir. Aromatik eterlerin halojenlenmesi ve nitrolanmasında olduğu gibi karakteristik süstitüsyon reaksiyonları verirler.

Taç eterler için Pedersen'in önerdiği adlandırma şu esaslara dayanır[11]:

- 1) Bağlı hidrokarbon halkası varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkasındaki atomların sayısı,
- 3)"Crown" adı,
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

Taç eter bileşikleri aromatik veya alifatik diol bileşikleri ile

yine aromatik veya alifatik dihalojenürlerinden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir[12]. Dihalojenürler yerine ditosilat bileşikleride kullanılmaktadır[13].

Makrosiklik ligandların alkali ve toprak alkali metal iyonları ile yaptığı bağlar, elektrostatik yapılı kabul edilebilir. Liganddaki bazik gruplar, küresel bir pozitif yük olan metal üzerine mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde yayılma eğilimindedirler. 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 kompleksin karakteristik özellikleri arasında önemli bir ilgi vardır. Kompleks oluşum reaksiyonlarında, katyonun boyutunun önemi, entalpi ve entropi terimleri ile açıklanmıştır. İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen, K^+ ve Ba^{2+} katyonları, diğer küçük ve büyük katyonlara nazaran, makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli olarak bağlanırlar. ^{44}Ca ve ^{40}Ca , disikloheksa(18-Crown-6) kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Bu çalışma toprak alkali metal seçimliliğine iyi bir örnektir.

Benzo[18-Crown-6] molekülünün K^+ ve Ba^{2+} ile yaptığı komplekslerin stabiliteleri diğer Na^+ Rb^+ Cs^+ Sr^{2+} iyonları ile yaptığı kompleksler yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi K^+ ve Ba^{2+} iyonlarının ligand kavitesine büyüklük olarak diğerlerine göre daha iyi uymasındandır. Benzo[18-Crown-6]'dan daha büyük polietter 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 bağlayabileceğini oldukça doğrulamaktadır.

Taç eter gruplarındaki sübstütüentlerin 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 afinite gösterir. Bunun sebebi (NO_2) grubunun elektron çekici özelliğinden ileri gelmektedir. Aynı moleküle (NH_2) grubu bağlandığında bu grubun elektron verici özelliği dolayısıyla kompleks stabilitesi artacak, yani molekülün Na^+ katyonuna karşı çekim kuvveti artacaktır. Benzer çalışmalar benzo[15-Crown-5] molekülü ile de yapılmıştır. Asetonda yapılan denemeler, benzo[15-Crown-5] molekülünün (NH_2) türevinin (NO_2) türevine göre Na^+ iyonu ile daha stabil kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Çalışmada benzo[15-Crown-5]'in aşağıda belirtilen değişik gruplar ile türevleri hazırlanmış ve kompleks stabilitesi sıralaması şöyle bulunmuştur :

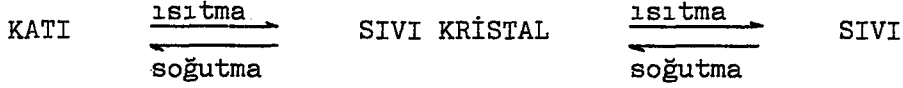


Benzo[15-Crown-5] molekülünün 2'den 8'e kadar değişik uzunlukta metilen zincirleri ile bağlanması neticesinde elde edilen bis(benzo-15-crown-5) bileşiklerinin K^+ iyonunu bağlama özellikleri incelenmiştir. K^+ iyonunun bis(benzo-15-crown-5) molekülü, taç eterlerin birbirine paralel hale gelmesini mümkün kılan bir zincir boyutunda maksimum kompleks stabilitesi göstermiştir[14].

2.3. SIVI KRİSTALLER^[15]

Maddenin gaz, sıvı ve katı halinden başka sıvı kristal durumu, maddenin dördüncü hali olarak düşünülebilir. Canlı ve cansız sistemlerde sıvı kristal yapısı mevcuttur. Canlılarda hücre membranlarında ve vücut dokularında bulunur. Laboratuvarında bazı organik moleküllerin (termotropik sıvı kristaller) ısıtılması ile ve iki ya da daha çok komponentin (liotropik sıvı kristaller) karıştırılması ile yapılabilirler. Bazı hidratlı metal oksitleri (örneğin; demir, vanadyum, molibdenyum) de sulu ortamda sıvı kristal halde bulunurlar.

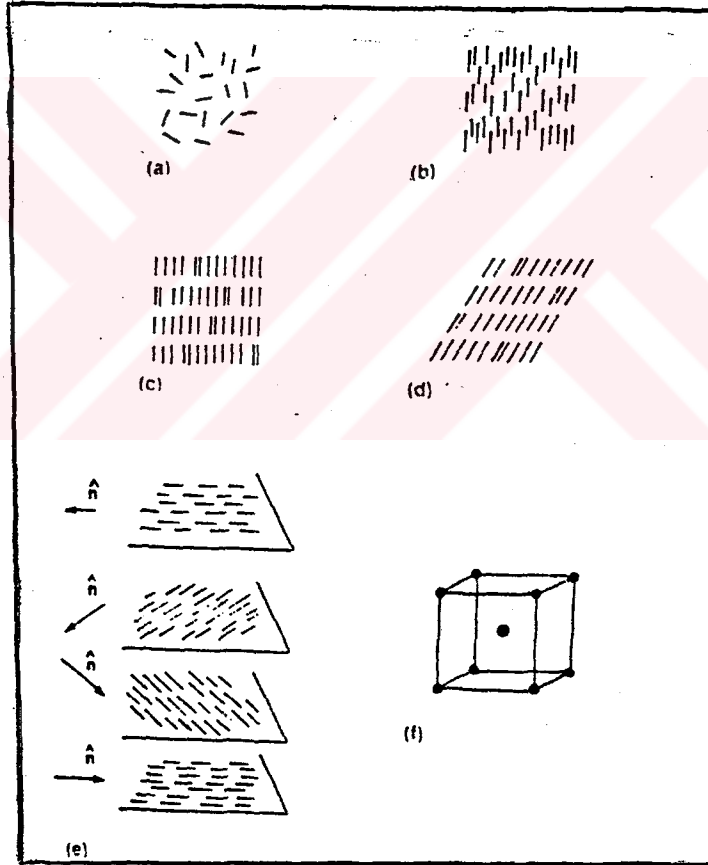
Sıvı kristal hal, maddenin hem katı hem de sıvı hale ait birçok özelliğini bir arada gösterebilen bir ara hal durumudur. Sıvı kristal, bir katının ısıtılması sonucu oluşur ve katı, çift kırınımlı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür. Bulanık sistem ısıtıldığında optik özellikleri aynı olan izotropik sıvı haline gelir. Buradaki faz değişikliği şöyle gösterilebilir :



Sıvı kristaller iki önemli sınıfa ayrılırlar.

1) Termotropik Sıvı Kristaller : Hem nematik, hem de simektik özellikler gösterirler. Nematik moleküller üç yönde hareketlidirler ve bir eksen etrafında dönebilirler, moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel ya da paralele yakın düzenlenmiş durumdadır. Simektik yapıda, (D simektiği hariç) moleküller tabakalar halinde sıralanmıştır ve her bir tabakada moleküllerin uzun eksenleri birbirlerine paralel olarak yönelir. Simektik moleküller bir eksen etrafında dönüp, düzlemde iki yönde hareket edebilirler. Literatürde kollesterik diye adlandırılan nematik sıvı kristaller kapsamındaki bir alt sınıfta, Kollesterik-Nematik sıvı kristallerdir. Bu grupta elde edilen ilk sıvı kristaller kollesteril esterleridir(Şekil 2.3.). Kollesterik-Nematik kristaller, bazı optikçe aktif organik bileşiklerden yada bu bileşiklerin karışımlarından ya da sıradan nematik sıvı kristaller ile optikçe aktif bileşiklerin karışımlarından oluşurlar. Kollesterik-nematik sıvı kristaller, adi nematik sıvı kristaller ile karışabilirler ve tabakalar halinde paketlenmiş nematik moleküllerin üstüste çakışıp bükülmesiyle helis yapısı gösterirler. Basit nematik sıvı kristaller tarafından mekaniksel bükülmeyle kıvrık kollesteril-nematik sıvı kristaller elde edilebilir. Sıvı kristal bu düzenleme ile polarize ışığı 90° döndürür.

2) Liyotropik Sıvı Kristaller : Amfifilik bileşik ve sudan müteşekkil iki komponentle veya daha çok komponentli sistemler liyotropik sıvı kristallerdir. Amfifilik bileşiklerde molekülün polar kısmı (iyonlu) maddeyi suda çözmeye (hidrofilik) eğilimlidir, molekülün kuyruk kısmı ise suda çözünmez ve organik yapılıdır. Liyotropik sıvı kristaller biyolojik olarak önemlidirler. DNA, bazı virüsler, birkaç sentetik polipeptit, ikinci bir komponent ile (çoğunlukla su) uygun konsantrasyonlarda liyotropik sıvı kristal halde bulunurlar. Bu sistemlerden bazıları temperature duyarlıdır, ısıtılmak ile bozunabilirler.

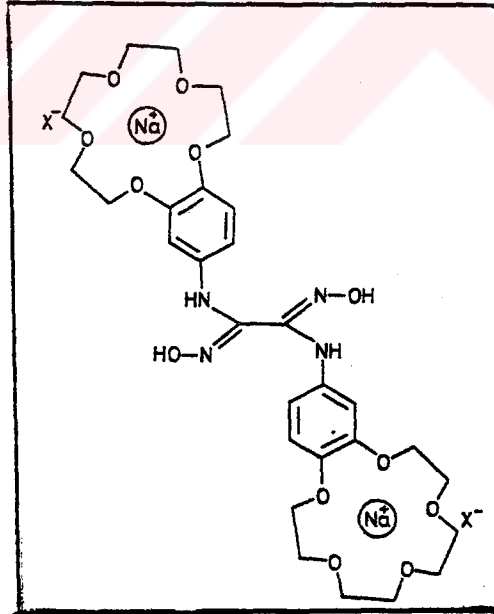


Şekil 2.3. Termotropik Sıvı Kristallerin Moleküler Düzeni ve Katı, İsootropik Sıvı Moleküler Düzen İle Mukayesesi

a) İsootropik sıvının moleküler düzeni, b) Basit nematik sıvı kristalin molekül düzeni, c) Simektik A sıvı kristalin molekül düzeni, d) Simektik C sıvı kristalin molekül düzeni, e) Kellesterik+nematik sıvı kristalin molekül düzeni, f) Katı halin molekül yapısı (hacim merkezli kübik sistem)

2.4. YENİ TAÇ ETERLİ KOMPLEKSLER VE TAÇ ETERLİ FTALOSİYANİNLER

Taç eterlerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarını bağlama özellikleri ile ilgili gözlemlerden sonra bu fonksiyonel grubun, ilk önce vicdioksimlerin izomerisi ve değişik metal tuzları ile kompleks teşkili üzerindeki etkileri araştırılmıştır.[16]. Bu amaçla önce N-N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminoglioksim (H_2L) sentezlenmiş, bu maddeden bis(sodyumklorür)tuzu, $H_2L \cdot NaCl$ elde edilip, geçiş metal komplekslerinin hazırlanmasında, ligand olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada taç eterli alkali metal komplekslerinin yüksek stabiliteye olduğu doğrulanmıştır. Geçiş metal komplekslerinin sentezinde alkali metal kompleksler bir değişime uğramamıştır. Güç çözünen bileşikler olarak bilinen vic-dioksim komplekslerinin aksine; bu yeni bileşikler çok iyi çözüldüğünden, ancak perklorat gibi bir an-yon ilavesi ile geçiş metal kompleksleri çöktürülerek izole edilmiştir.

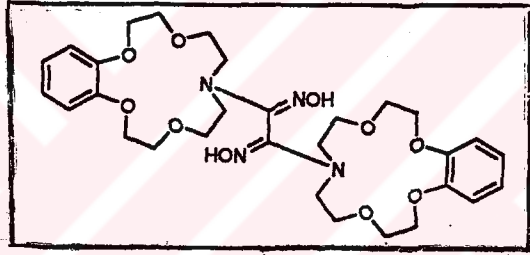


Şekil 2.4.1. $H_2L \cdot 2NaX$ ($X=Cl^-$ veya ClO_4^-)

Daha sonra sentez edilen diğer bir bis(crown-ether) bileşiği olan SS'-Bis(4'-benzo[15-crown-5]) ditiyoglioksim'de geçiş metalleri diğer vic-dioksimlerde olduğu gibi N-grupları üzerinden koordinasyona

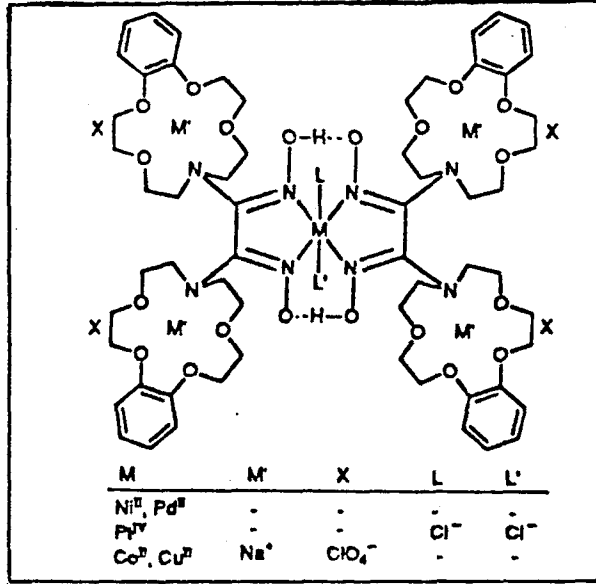
girmiştir. Alkali metal ekstraksiyon deneyleri sonucunda komplekslerin iyon bağlama kabiliyetlerinin $K^+ > Na^+ > Li^+$ sırasına uyduğu ve K^+ ekstraksiyonu açısından da sıralamanın $Pd > Ni > Pt$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir[17].

Vic-dioksim yapılarına benzo[15-crown-5] gruplarının süstitüe edilmesi ile elde edilen yeni ligand moleküllerinin alkali metal bağlama özelliklerine sahip olmaları ve bu ligandlardan elde edilen komplekslerin değişik çözücülerde iyi çözünme özellikleri göstermeleri sebebiyle vic-dioksim kompleksleri ile yapılan araştırma çalışmalarına bir yenisi eklenmiştir. 1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il]-glioksim (Şekil 2.4.2.) sentezi yapılmıştır.



Şekil 2.4.2. 1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il]glioksim

Bu yeni visinal dioksim ligandında donör gruplar doğrudan doğruya iki monoaza[15]crown-5 gruplarındaki pivot N atomlarına bağlanmıştır. Bu ligandın Ni(II), Pt(IV), Pd(II), Co(II), Cu(II), Co(III) gibi değişik geçiş metal iyonları ile kompleksleri hazırlanmıştır[18], (Şekil 2.4.3.). Yeni ligand ve komplekslerinin alkali ortamda suda orta derecede çözünür olmaları sebebiyle sulu fazdan organik faza alkali metal pikratları ile solvent ekstraksiyonu çalışması yapılamamıştır. (1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il]glioksimato)palladyum(II) kompleksinin yapısı tek kristal X ışınları yöntemi ile aydınlatılmıştır[19].



Şekil 2.4.3. 1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-il] glioksim'in Geçiş Metal İyonları ile Kompleksleri

Düzlemsel MN_4 yapılı vic-dioksim komplekslerinin taç eter grupları ile süstitüe edilmiş türevlerinin sentez ve çözünme özellikleri çalışmalarını takiben, doğal porfirin halkalarının sentetik modeli olan ve endüstride pigment, katalitik, iletkenlik bakımından önemli bir sınıf teşkil eden ftalosiyeninler üzerine yeni süstitüentler eklenecek araştırmalar başlatılmıştır. Biyolojik modelleme ve homojen katalizleme alanında önemli ilerlemeler sağlayacağı düşünülen, yapısında dört adet taç eter grubu ihtiva eden çözünebilir özellikte ilk ftalosiyenin sentezi yapılmıştır. Yeni madde bir bakırftalosiyenin'dir; dibromobenzo[15-crown-5]'in CuCN ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Molekülün yapısı, elementel analiz, U.V.-görünür bölge ve i.r. spektrumları ile açıklanmıştır[20]. Daha sonra ftalosiyenin molekülünün, metalsiz, Co(II), Ni(II), Fe(II) türevleri de sentezlenmiştir. (Şekil 2.4.4.). Bu ftalosiyeninlerin U.V.-görünür bölge spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ Q bandı geçişleri 670 nm'de ve Soret tipi $\pi \rightarrow \pi^*$ bandları 340 nm yakınında bulunmuştur. Metal ftalosiyenin türevlerinde aşağıdaki sıraya göre görünür absorpsiyon bandlarında düşük enerjiye doğru kayma tespit edilmiştir :

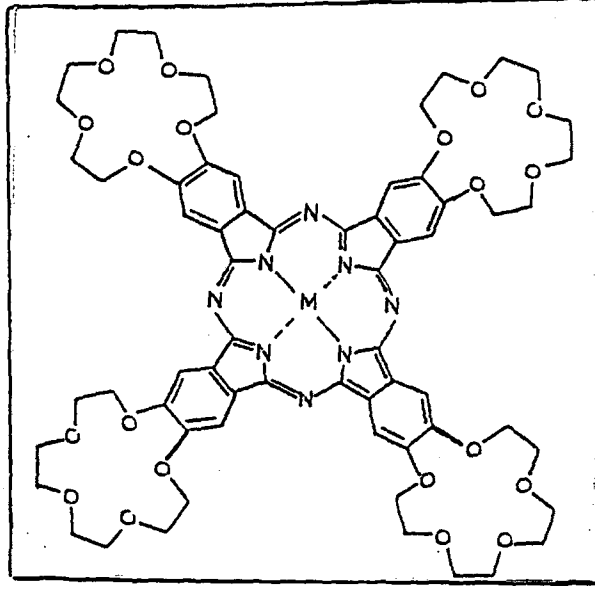


Na^+ , K^+ iyonlarının taç eter grupları ile etkileşimi neticesinde ftalosiyanın birimlerinin Q bandı geçişlerinde genişleme ile kendini gösteren hipsokromik etki dikkati çekmiştir. Ftalosiyanın molekülleri, yapısındaki taç eterlerin Na^+ ve K^+ iyonları ile sandviç kompleksi yapmaları sebebiyle agregatlar oluşturmuşlardır. U.V.-görünür bölge spektrumunda Q bandının 630 nm'deki genişlemesinden bu sonuç çıkarılmıştır. Kobalt ftalosiyaninin diğer metalli ftalosiyaninlerden daha iyi K^+ iyonunu bağladığı çözücü ekstraksiyon denemelerinden anlaşılmıştır.

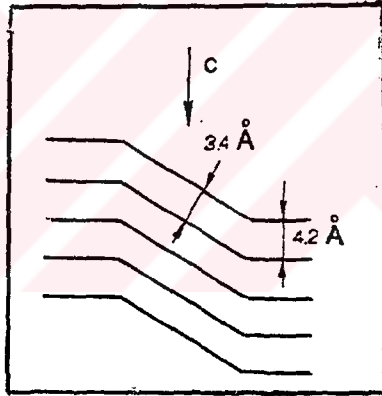
Ftalosiyaninlerin termal özellikleri incelenmiş, termal stabilitenin $\text{H}_2 > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$ şeklinde değiştiği gözlenmiştir[21].

İyon kanalları doğal membranlarda mevcuttur. Sentetik model sistemlerinde bunu başarmak çok güçtür; ancak misel ve polimerler yapılarında boşluklar bulundurabildiklerinden iyon taşınımı mümkündür. Tetra sübstitüe taç eterli bakır ve metalsiz ftalosiyaninlerin X ışınları difraksiyon metodu ile molekül yapıları incelenmiştir. Kristal fazda ftalosiyanın molekülünün iki boyutlu (a,b) düzlemde bulunduğu ve iki ftalosiyanın molekülünün merkezleri arasındaki mesafenin yaklaşık 20 Å olduğu bulunmuştur. Ftalosiyanın düzlemleri birbirlerine 4.2 Å mesafede ve C doğrultusunda üst üste çakışırlar; bu arada taç eter grupları ise ftalosiyanın düzlemleri ile 30°'lik açı yaparlar ($3.4/4.2=0.8 \approx \cos 30$). Kristal fazda, bakır ve metalsiz ftalosiyanın; a=20.5, b=18.0, c=4.2 Å boyutlarında ortorombik yapıda olduğu görülmüştür. Kristal fazda ftalosiyanın moleküllerinin üstüste çakışması ile iyon kanalları oluşturduğu tespit edilmiştir.

Mezofaz durumunda ise ftalosiyanın halkaları ve taç eter makrosiklikleri yaklaşık olarak düzlemseldir ($a=b=20.8 \text{ Å}$).



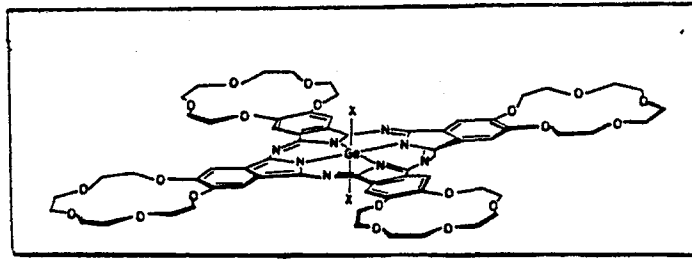
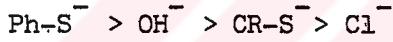
Şekil 2.4.4. Tetra[15-crown-5]Süstitüeli Metal Ftalosiyanin



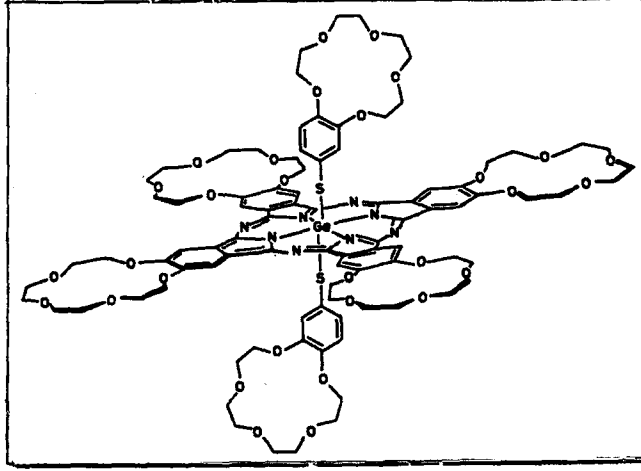
Şekil 2.4.5. Tetra[15-crown-5]Süstitüe Ftalosiyaninde Kristal Fazların (C) Eksenı Boyunca Yapısı

Kristal halde taç eterler arasındaki mesafe 4.2 Å iken mezofaz durumunda aynı mesafenin 8.2 Å olduğu görülmüştür. İyon kanalları mezofaz durumunda da mevcut olduğu halde, metalsiz ftalosiyaninde 150°C'a ısınma ile yapı kristal forma döner. Bakır ftalosiyanin ise metalsiz ftalosiyanine göre daha stabil mezofaz durumu gösterir. Özetle her iki ftalosiyaninde de hem kristal durumda hem de mezofaz durumunda toprak alkali ve alkali metallerin taşınmasına izin verecek iyon kanalları olduğu tespit edilmiştir[22].

4 A Grubu metal ftalosiyeninleri, moleküle eksenel pozisyonlarda değişik grupların takılmasına imkan verebilmeleri bakımından ilginçtir. Üstelik 4 A grubu metal ftalosiyeninlerinden bazıları, lineer yapılı polimerleri teşkil edebilirler. Lineer yapılı polimerik maddeler ise metalli makrosiklik iletkenlerin üretimi için önemli bir yaklaşımdır. Bu amaç doğrultusunda, eksenel pozisyonlarda sırasıyla klorür, hidroksit, tiyofenolat, 4'-benzo(15-crown-5)tiyolat grupları içeren yeni tetrabenzo(15-crown-5)süstitüeli germanyum ftalosiyenin sentezleri yapılmıştır(Şekil 2.4.6.), (Şekil 2.4.7.). Grup 4 A Ftalosiyeninleri hazırlanırken 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5), 4',5'-diiminoizoidolino(15-crown-5) ya da metalsiz ftalosiyenin ve uygun metal tuzları kullanılmıştır. Şekil 2.4.6. ve Şekil 2.4.7'deki moleküllerinin spektrumları mononükleer metalli ftalosiyeninlerde olduğu gibi 700-680 nm'de bir Q bandı ve 350 nm'de Soret geçişi gösterir. Eksenel ligandlar Q bandlarını aşağıdaki sıraya göre düşük enerjiye doğru kaydırmaktadır[23].

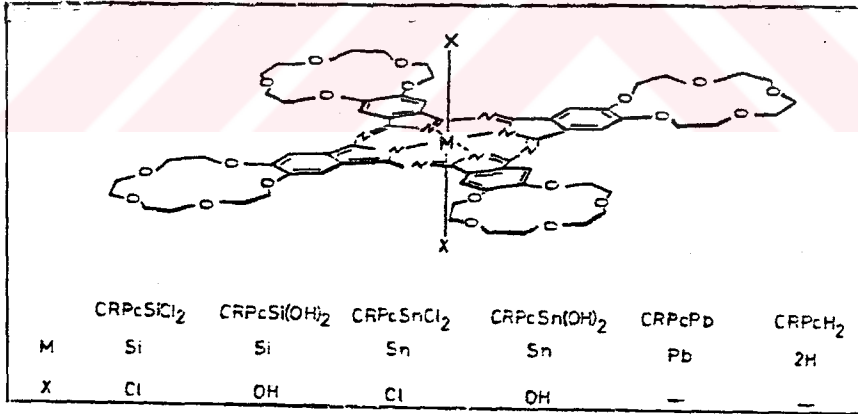


Şekil 2.4.6. Eksenel Pozisyonlarda, Klorür, Hidroksit, Tiyofenolat Grupları İçeren Tetra[15-Crown-5]Süstitüe Germanyum Ftalosiyeninler



Şekil 2.4.7. 4'-Benzo(15-Crown-5)Tiyolat Grupları İçeren Tetra[15-Crown-5]Süstitüe Germanyum Ftalosiyinin

Grup 4A elementlerinden olan silisyum ve kalay metallerininde tetrasüstitüe taç eter grubu içeren ftalosiyininleri hazırlanmıştır (Şekil 2.4.8.).



Şekil 2.4.8. Grup 4A Metal Ftalosiyininleri

M : Metal, metalsiz

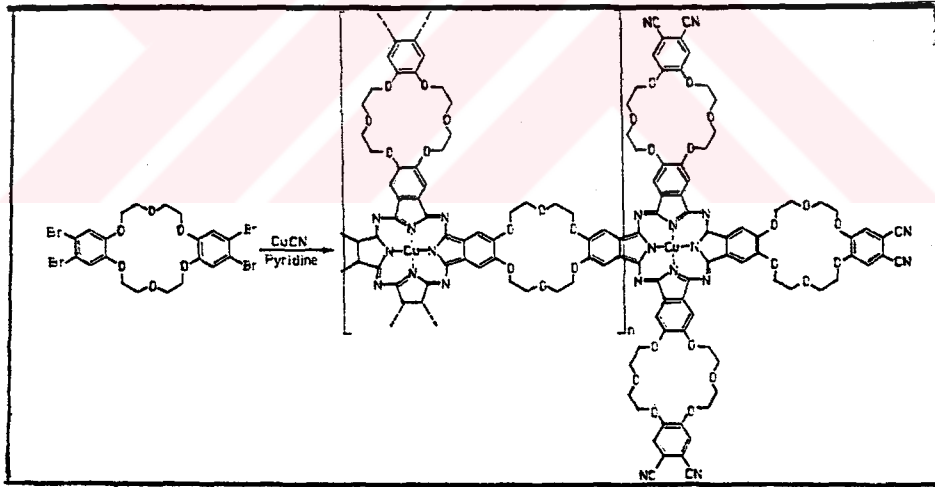
CRPc : Tetrabenzo[15-crown-5]süstitüeli ftalosiyinin

X : Eksenel pozisyon grupları

Dihidroksi[tetra(15-crown-5)ftalosiyininato]silikon türevi, polikondenzasyon reaksiyonu neticesinde lineer yapıllı polimere çevrilmiştir.

Neticede tetra süstitüe taç eter grubu içeren 4A grubu metal ftalosiyaninlerin termal stabilitelerinin, geçiş metalli ftalosiyaninlere göre daha yüksek olduğu maddelerin bozunma noktası değerlerince doğrulanmıştır[24].

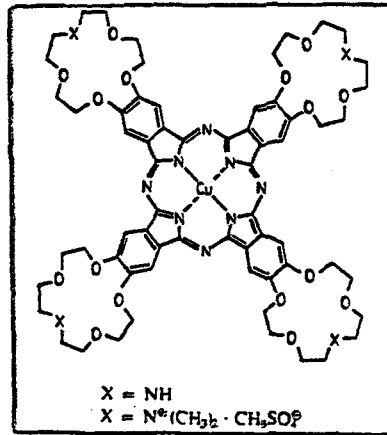
Polimerik ftalosiyaninler, gösterdikleri katalizör ve yarı iletkenlik özellikleri bakımından enteresandır. Polimerik ftalosiyanin sentezi, ya metal iyonları varlığında tetrakarboksilik asit türevlerinin polimerizasyonu ile (örnek, tetranitriller); ya da reaktif fonksiyonel gruplu ftalosiyaninler ile polimerler arasında yapılacak bir reaksiyon vasıtasıyla gerçekleşir. Yapısında [18-crown-6] bulunduran polimerik yapıda bir bakırftalosiyanin, tetrabromodibenzo[18-crown-6]nın CuCN ve piridin içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.4.9.).



Şekil 2.4.9. Tetrabromodibenzo[18-Crown-6]'dan Çıkılarak Elde Edilen Polimerik Yapılı Bakır Ftalosiyanin

Polimerik maddenin çözünürlüğü iyi olmadığı için polimerdeki ftalosiyanin birimlerinin sayısı hesaplanamamıştır. Polimer yapıdaki maddenin THF içerisinde Na^+ ve K^+ pikratları kullanılarak alkali iyon bağlama özellikleri araştırıldığında, polieter gruplarının K^+ iyonlarını Na^+ iyonlarına göre daha iyi bağladığı tespit edilmiştir[25].

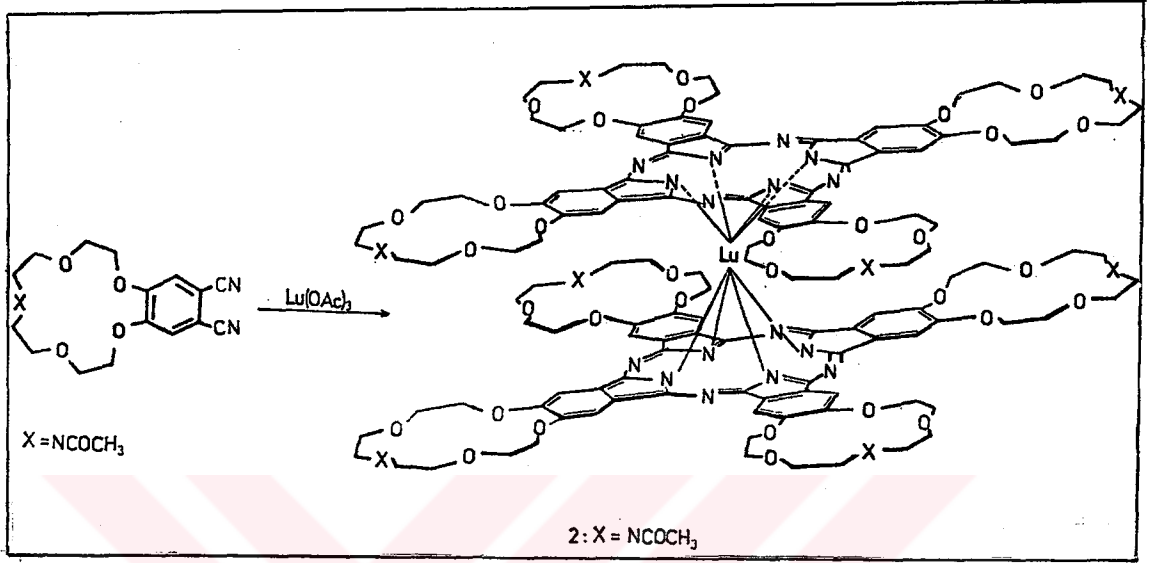
Daha önce sentezi yapılan ve birçok özelliği incelenen tetra sübstitüe taç eterli ftalosiyaninler ile mukayese imkânı sağlamak amacıyla tetra sübstitüe monoaza taç eterli yeni bir bakırftalosiyanin molekülü sentezlenmiştir. Reaksiyon monoazabenzo[15-crown-5]'in dibrom türevinden CuCN ile piridin içinde yapılmıştır(Şekil 2.4.10.). Monoazabenzo[15-crown-5]'in dibrom türevi DMSO'da metillendirilmiştir. Bu madde ile aynı yöntem kullanılarak tetra sübstitüe monoaza taç eterli bakırftalosiyaninin kuaterner amonyum tuzu da sentezlenmiştir. Neticede elde edilen her iki ftalosiyaninin de DMSO'da çözüldüğü, kuaterner amonyum tuzu halinde bulunan ftalosiyaninin ise suda fevkalade çözüldüğü tespit edilmiştir. İki ftalosiyanininde DMSO'da çekilen görünür bölge absorpsiyon spektrumları birbirine çok yakındır. Q bandları 680 nm'de şiddetlidir. Kuaterner amonyum tuzu halindeki ftalosiyanin molekülüne ait su da çekilen görünür bölge spektrumunda 635 nm'de yeni bir band ortaya çıkmıştır. Bu band ftalosiyanin moleküllerinin dimerik yapıda olduğuna işarettir. Sulu ftalosiyanin çözeltisine alkali metal tuzlarının (NaSCN, KSCN) ilavesi ile görünür bölge absorpsiyon spektrumunda bir değişiklik olmamıştır. Bu hadise, makrosiklik halkada pozitif yüklü azot atomunun sulu ortamda güçlü solvatize olmasına bağlanmıştır[26].



Şekil 2.4.10 Tetra Sübstitüe Monoaza Taç Eterli Bakır Ftalosiyanin

Yapısında yine taç eter grupları içeren yeni bir lutesyum diftalosiyanin

sentezi araştırma grubumuz tarafından sentez edilmiştir(Şekil 2.4.11.). Yeni molekülün elektrokimyasal özellikleri siklik voltametrde incelenmiştir[27].



Şekil 2.4.11. Tetra[15-Crown-5] Süstitüe Grupları İçeren Lutesyum Difitalosiyanin'in Sentez Şeması

2.5. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden ftalosiyaninlerin gösterdiği çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler, bu makrosiklik grubu, bilimsel ve ticari bakımdan çok kıymetli bir hale getirmiştir. Ftalosiyanin 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 her iki makrosiklik grubu ihtiva etmesi amacıyla sırasıyla oksijen ve azot atomu üzerinden ftalosiyanin molekülüne sekiz adet benzo[15-crown-5] taç eter gruplarının süstitüe edilmesiyle iki yeni bakırftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerin yapılmasındaki bir amaç ftalosiyanin molekülüne komşu taç eter grupları vasıtasıyla çözünürlük özelliği kazandırmak, diğer bir amaç ise yeni molekülün agregasyon ve alkali metal iyonu bağlama özelliklerini incelemektir.

Sentezi amaçlanan ilk bakırftalosiyanin molekülünde, taç eter grupları ftalosiyanin molekülüne sekiz adet (oksimetil) grubu vasıtasıyla süstitüe edilmiştir. Aynı ftalosiyanin molekülünün diğer metal türevleri de Ni(II), Co(II), Pb(II) sentez edilmiştir.

Sentezi amaçlanan ikinci bakırftalosiyanin molekülünde, taç eter grupları, ftalosiyanin molekülüne (p.tolilsülfonilazametil) grubu vasıtasıyla süstitüe edilmiştir.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. MADDELER

Tetraetilen glikol, benzen, tiyonil klorür, piridin, n.bütanol, katehol, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, petrol eteri, n.heptan, asetik asit, asetik anhidrit, sodyum tiyosülfat, kloroform, sülfirik asit, o.ksilen, n.bromosüksinimid, bakır(I)siyanür, kinolin, fosforik asit, etil asetat, DMF, toluen, diklormetan, nötral aliminyumoksit, dolgu malzemesi, TMÜ, amonyum hidroksit, nikel(II)klorür, kobalt(II) klorür, kurşun(II)oksit, etilen glikol, nitrik asit, 2-propanol, %10 palladyum-aktif kömür, hidrazin hidrat, p.toluensülfonil klorür Merck firmasının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir. Sodyum sülfat, potasyum karbonat ve etil alkol iç piyasadan temin edilmiştir.

3.2. ALETLER

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer 598 (İ.T.Ü.)
U.V.-Vis Spektrofotometresi	: Varian DMS 90 (TÜBİTAK-Gebze)
NMR Spektrometresi	: Bruker AC-200 (TÜBİTAK-Gebze)
Elementel Analizler	: Carlo-Erba 1106 (TÜBİTAK-Gebze)

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada sentezi yapılan yeni organik maddelerin elementel analiz sonuçları Ek Tablo A.1'de; I.R. spektrumları çıkarılan karakteristik bantlar, Ek Tablo A.2'de; NMR spektrumları alınabilen maddelere ait kimyasal kayma değerleri ^1H -NMR için Ek Tablo A.3'de; ftalosiyanın moleküllerine ait U.V.-Görünür Bölge absorpsiyon spektrumu verileri Ek Tablo A.4'de gösterilmiştir.

4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

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

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. Karıştırılarak ısıtmaya 16 saat daha devam edilir. Soğutulduktan sonra 50 ml su ile seyreltilmiş 13 ml derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilâve edilir.

Karışım ayırma hunisine aktarılır. Ürünü içeren 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, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3$ elde edilir.

4.1.2. Benzo[15-Crown-5] [11],[28]

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'in 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, süzülür ve katı madde 200 ml metanol ile yıkanır.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Döner buharlaştırmada çözücüler uzaklaştırılır. Kalıntı 500 ml petrol eteri (50-70°) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent terar ekstraksiyona alınır. bu işlem yaklaşık 70 g ürün eldeedilinceye 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'-Asetil Benzo[15-Crown-5] [28],[29].[30]

2 litrelik balon içindeki 400 g polifosforik asit üzerine viskoziteyi düşürerek karıştırmayı kolaylaştırmak için 50 ml asetik asit ilave edilir ve 45°C'ye kadar soğutulur. 15 ml asetik anhidrit ilave edilip iyice karıştırılan 45°C'deki karışıma, 40 g(0.15 mol) benzo[15-crown-5]'in 60 ml asetik asitteki çözeltisi yaklaşık 1 saat içerisinde ilave edilir. Karıştırmaya 45°C'de 3 saat daha devam edilir. Bu esnada karışımın rengi sarıdan turuncuya doğru değişir.

Reaksiyon sonunda polifosforik asidin polimerizasyonunu bozmak için bu karışım, 500 g buz + 500 g su karışımı üzerine dökülür, karıştırılarak sarı-kırmızı renkli çözelti elde edilir. Kloroform

ile ekstrakte edilir(8x100 ml). Kloroform fazı suyla, %5 karbonat çözeltisi ve tekrar suyla yıkanır, Na_2SO_4 ile kurutulur ve solvent uzaklaştırılır. Sarı renkli katı bir kütle elde edilir (54 g).

n-Heptan ile sıcakda kaynatılarak ürün ekstrakte edilir. Sıcak çözelti dekantasyonla behere aktarılır, soğutulur, oluşan kristaller süzülerek ayrıldıktan sonra solvent tekrar işleme alınır. Beyaz kristaller halinde 4'-asetil benzo[15-crown-5], $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$, elde edilir. Verim 37 g (%80), e.n. 94-95°C.

4.1.4. Perasetik Asit[28]

250 ml'lik bir balona 30 ml glasiyel asetik asit konur ve karıştırılarak 0.35 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir. Bu karışıma oda sıcaklığında 100 ml %30 H_2O_2 katılarak dengeye gelmesi için 4-5 gün bekletilir. Böylece elde edilen yaklaşık %9'luk perasetik asit bir hafta içerisinde kullanılmalıdır.

4.1.5. 4'-Asetoksi Benzo[15-Crown-5] [28] [30]

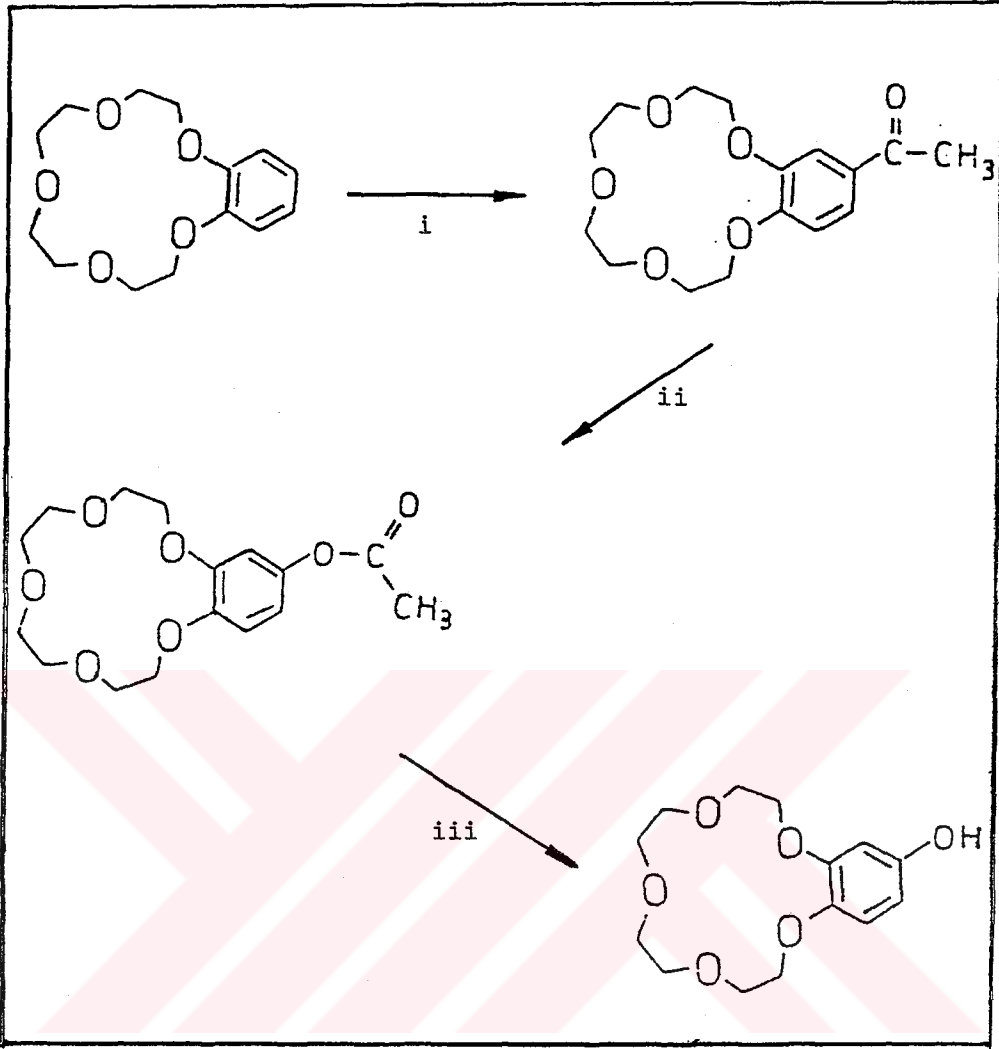
31 g (0.1 mol) 4'-asetil benzo[15-crown-5], 500 ml'lik balon içinde 100 ml asetik asitte çözülür. Bu çözeltiye su banyosu üzerinde 30-35°C'de karıştırılarak 160 ml %9'luk perasetik asit damla damla 30 dakika içinde ilave edilir. 30-35°C'da karıştırılmaya 5 saat daha devam edilir. Reaksiyon sonunda fazla perasidi bozmak için, karışım buzla soğutulur ve 55 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nın 200 ml sudaki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir(Sıcaklık 35°C'yi geçmemelidir). Sona doğru bir bulanıklık ve çökme olur, bir gece bekletilerek süzülür, berrak çözelti elde edilir. Bu süzüntü kloroformla ekstrakte edilir(7x100 ml). Kloroform fazı, su, %5 karbonat çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır, Na_2SO_4 ile kurutulur ve destillenir. Yağ halinde ham ürün elde edilir. Sıcak n-heptan ile ekstrakte edilerek pamuk görünümlü beyaz kristaller halinde 4'-asetoksibenzo[15-crown-5], $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ elde edilir. Verim 14 g (%43) E.n. 57-58°C.

4.1.6. 4'-Hidroksibenzo[15-Crown-5] [28],[30]

500 ml'lik iki boyunlu balona, 33 g (0.1 mol) 4'-asetoksibenzo[15-crown-5] konur ve balon 40-50°C'deki su banyosu üzerine yerleştirilir. 250 ml % 10'luk NaOH çözeltisi damlatma hunisine konur. Çözelti içinden 5 dakika süreyle saflaştırılmış azot gazı geçirildikten sonra damlatma hunisi balona takılır. İçinden azot gazı geçirilen ve karıştırılan balona NaOH çözeltisi 15 dakikada ilave edilir. Bu sırada ester çözülür ve karıştırmaya aynı sıcaklıkta ve azot altında 4 saat daha devam edilir. Reaksiyon sonunda balon su+buz banyosunda soğutulur. Su+Buz banyosundaki balona, azot altında 130 ml %25 H_2SO_4 damla damla 30 dakikada ilave edilerek nötralleştirilir. Sona doğru bir bulanma olur, pH $\approx$ 2 olmalıdır, 15 dakika daha karıştırmaya devam edilir. Oluşan çökelek süzülür, hafif asitli suyla yıkanır vakumda kurutulur. Beyaz kristaller halinde 4'-hidroksibenzo[15-crown-5], $C_{14}H_{20}O_6 \cdot 3H_2O$ elde edilir. Verim 30 g (% 84). E.n. 70-72°C.

4.1.7. 4,5-Dibromo o-ksilen [31]

220 g (2.06 mol) o-ksilen, 5-10°C'ye soğutulur. Birkaç miligram demir tozu ve bir kristal iyod ilave edilir, karıştırılır. İyodun rengi kaybolduğunda bromlama katalizörü hazırlanmış olur. Bu çözeltinin üzerine 660 g (4.1 mol) brom dikkatli olarak damlatılır, bu esnada sürekli karıştırılır. Önemli miktarda hidrobromür asidi çıkışı olur. Bromun yarısı damlatıldıktan sonra 200 ml metilen klorür ile reaksiyon ortamı seyreltilir. Bromun geri kalanı damlatılır, 5-10°C'da karıştırmaya devam edilir. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 200 ml metilen klorür daha ilave edilir. Karışımdaki bromun fazlası, organik fazın seyreltik sulu sodyumbisülfid çözeltisi ile çalkalanması sonucu ayrılır. Organik faz destile su ile yıkanır, $MgSO_4$ ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda evapore edilir. Madde n.hegzandan iki defa



Şekil 4.1. 4'-Hidroksi benzo[15-crown-5]'in Sentez Basamakları

i. polifosforik asit/asetik anhidrit, 45°C

ii. perasetik asit, 35°C

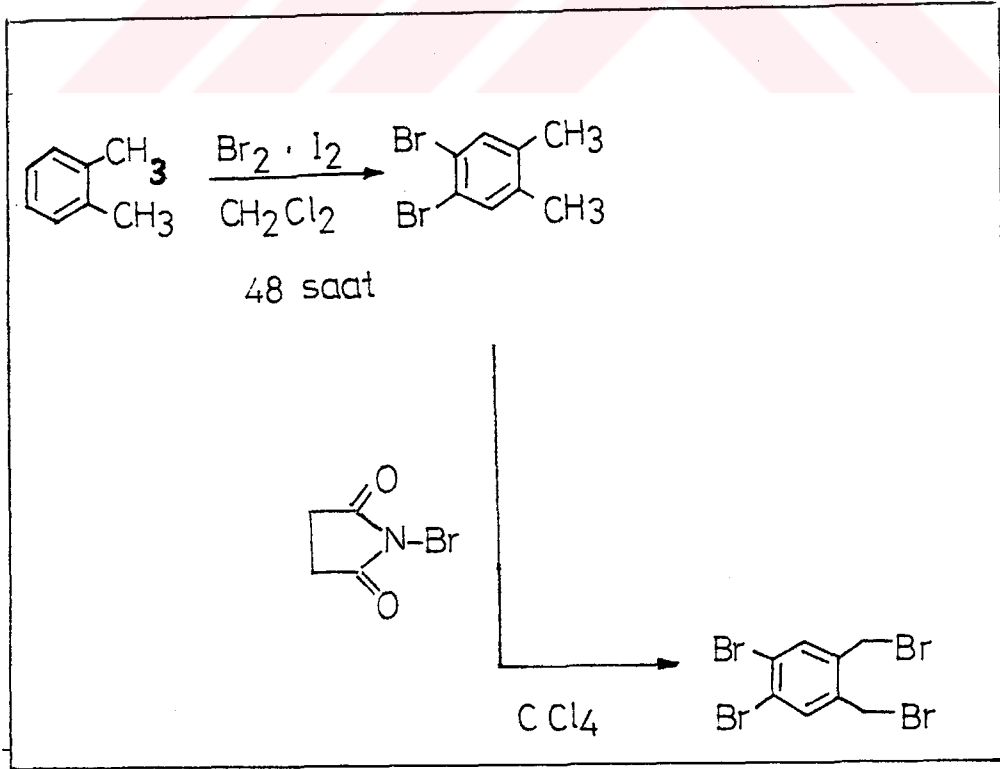
iii. sodyum hidroksit, 40-50°C

kristallendirilir. Ürün beyaz kristaller halinde ele geçer.

$C_8H_8Br_2$ Verim: 217.5 g (% 40) E.n. 86°C.

4.1.8. 1,2-Dibromo-4,5 bis(bromo metil)benzen[31]

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 karbon tetraklorür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında refluks edilir. Radikalik reaksiyon refluks başlangıcından yarım saat sonra başlar. Reaksiyon kaynama yavaşlayıncaya kadar sürdürülür. Reaksiyon sona erdirilince sıcak karışım süzülür, süzüntüler döner buharlaştırıcıda çözücüsü tamamen uzaklaştırılınca kadar çekilir. 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.



Şekil 4.2. 1,2-Dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen'in sentezi

4.1.9. 4'-Nitro benzo[15-crown-5] [32]

10 g (0.037 mol) benzo[15-crown-5], 140 ml CHCl_3 ve 120 ml CH_3COOH karışımında çözülüp karıştırılarak, 40 ml HNO_3 (% 65) 30 dakika içerisinde damlatılır. Oda temperaturünde 24 saat karıştırılmaya devam edilir. Bu karışım, Na_2CO_3 veya NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir, kloroform fazı ayrılır. Su fazı üç defa kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazları birleştirilir, Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Kloroform uçurulduğunda sarı bir madde kalır. Etanol'den tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. Verim : 9.3 g (% 79.6) E.n. 84°C.

4.1.10. 4'-Aminobenzo[15-crown-5] [32]

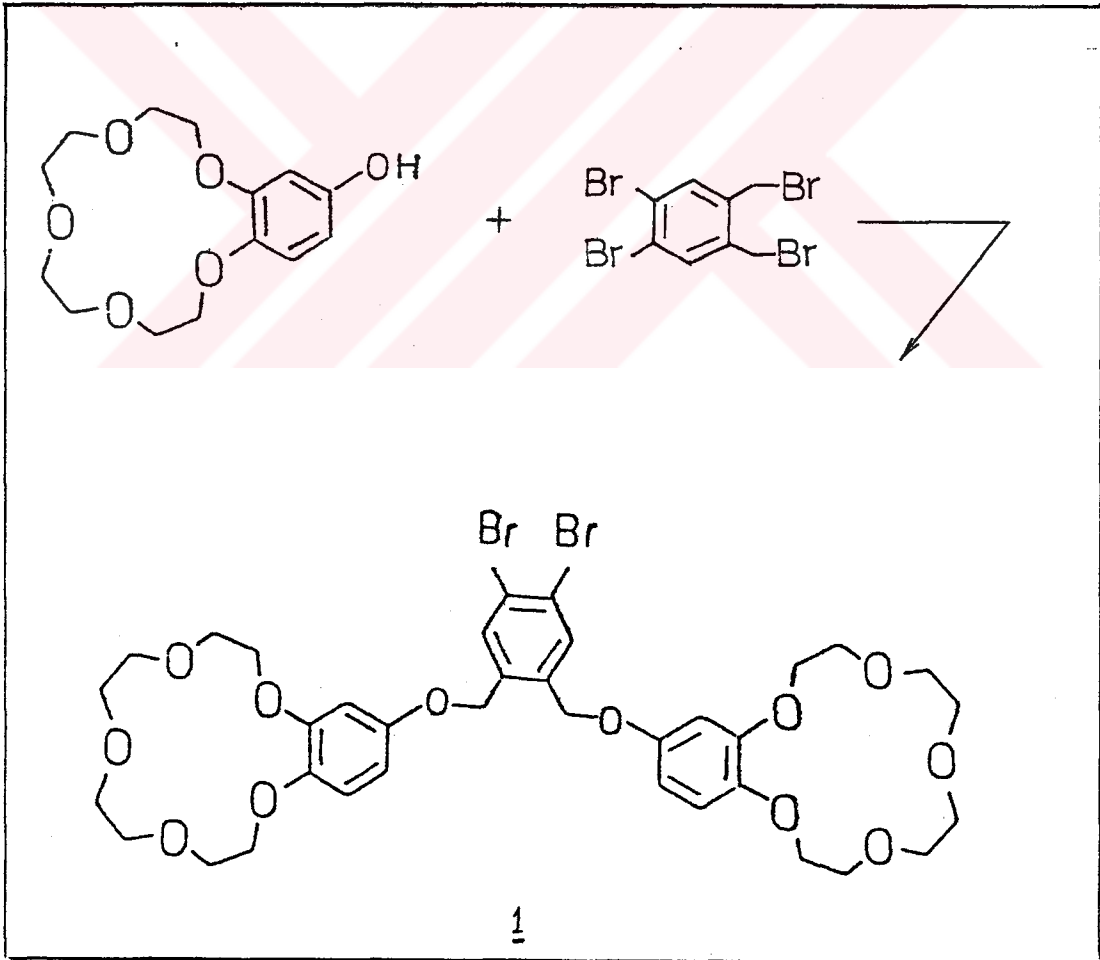
5 g (0.016 mol) 4'-nitrobenzo[15-crown-5], 100 ml n.bütanol'de çözülür. 0.9 g % 10 Pd/aktif kömür ve 22 ml % 100 hidrazin hidrat ilavesi ile indirgenme başlatılır. Geri soğutucu altında 1 saat kaynatılan çözeltinin köpükleri renksizleşince süzülür ve 30 ml n.bütanol ile yıkanır. Birleştirilen süzüntüler buharlaştırılır. Kalıntı kloroform fazına çekilip su ile iki defa yıkanarak hidrazin uzaklaştırılır. Kloroform çözeltisi Na_2SO_4 üzerinden kurutulur, çözücü uçurulur. Yağ halindeki kalıntı 2+propanol'den soğukda bir haftada beyaz iğne şeklinde kristallendirilir. Verim : 3.4 g (% 75) E.n. 73°C.

4.1.11. 1,2 Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}-4,5-dibromo benzen (1)

5g (14.8 mmol) 4'-hidroksi-benzo[15-crown-5], azot gazı altında 40 ml etil alkol de çözülür ve karıştırılır. 0.592 g (14.8 mmol) NaOH, 150 ml etil alkol'de çözülür, ilk çözeltiye 15 dakika içinde ilâve edilir. Karışım 40°C'da 40 dakika kadar azot altında karıştırılır. 3.12 g (7.4 mmol) 1,2 dibrom-4,5-bis(bromo metil benzen), 70 ml etil alkol'de çözülür, reaksiyon ortamına 1 saat içinde damla damla verilir, karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon 60°C'da azot altında 24 saat daha

sürdürülür. Alkol döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Kırmızı yağ görünümündeki madde, 80 ml kloroform da çözülür, organik faz 40 ml destile su ile üç defa yıkanır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Yağ görünümündeki madde sıcak etanol ile çözülür, soğukda p.eteri ilavesi ile beyaz renkli madde çöker. Süzme ile ayrılan beyaz katı madde asetondan kristallenir. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{O}_{12}$ Verim : 2.67 g (% 44) E.n. 128°C.

Madde, metanol, kloroform, etil asetat, asetik asit, benzen, THF, DMF, DMSO'da iyi çözünür; aseton, toluen, dioksan da az çözünür, dietil eter, n.hegzan, n.bütanol de çözünmez.



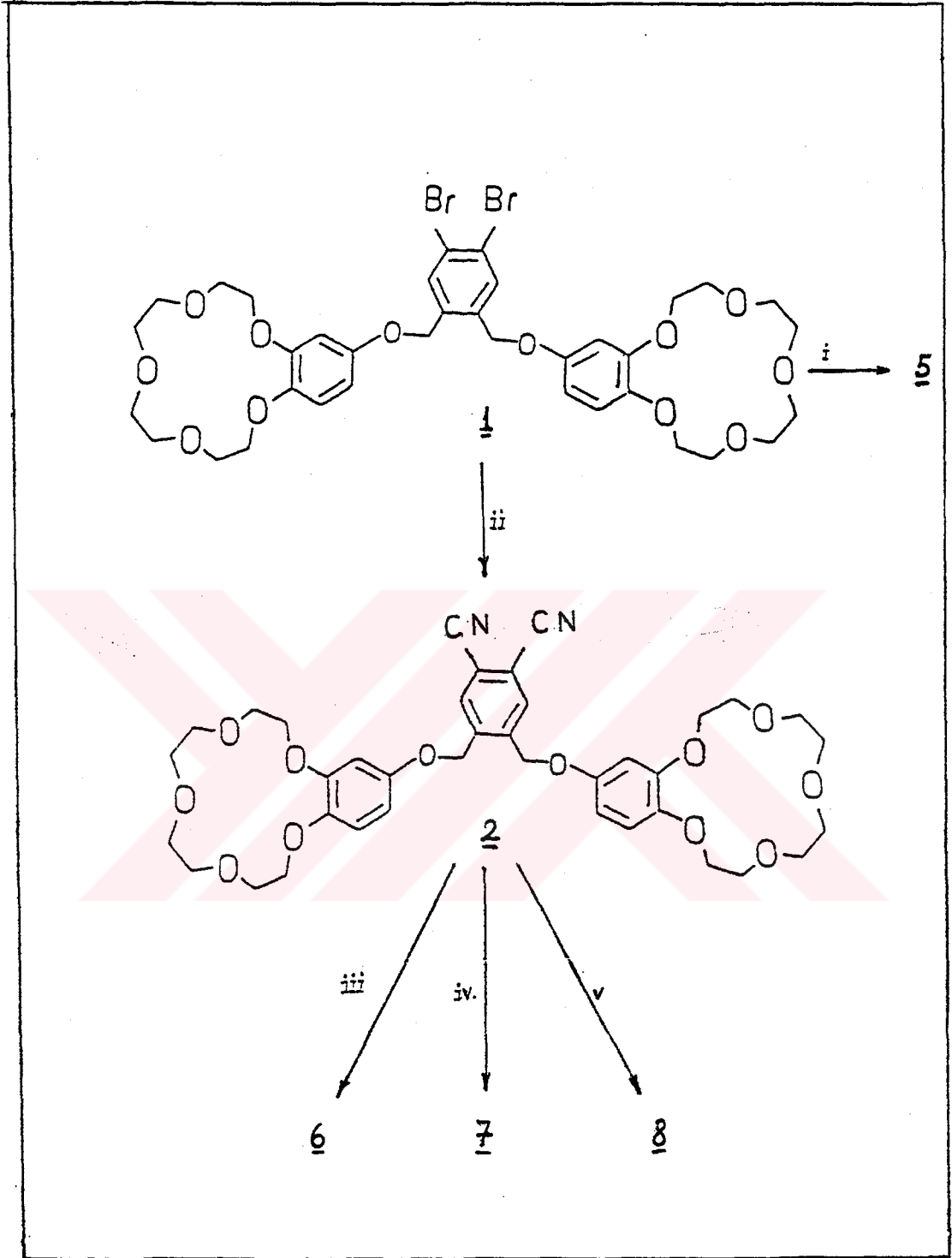
Şekil 4.3. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksümetil}-4,5-dibromo benzen (1)'in sentezi

4.1.12. 1,2-Bis {[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}-4,5-disiyano
benzen (2)

Havası tamamen boşaltılmış üç boyunlu 250 ml balondan, nemi ve oksijeni tutulmuş azot gazı geçirilirken, 7 g (8.46 mmol) (1), 44 ml TMÜ, 0.5 ml piridin, 2.256 g (2.52 mmol) CuCN balona konur. Balon yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Reaksiyon 160°C'da 33 saat geri soğutucu altında kaynatılarak ve karıştırılarak sürdürülür. Reaksiyon sona erince oda sıcaklığına gelmesi beklenir. 80 ml % 25'lik NH_4OH çözeltisi damla damla çözeltiye karıştırılarak ilave edilir. Çözeltiden 24 saat sürekli hava geçirilir. Maddenin çöküşü çok uzun bir süreyi gerektirdiğinden karışım santrifüj edilir. Böylece çökelti ve süzüntüler ayrılır. Çökelti % 10'luk NH_4OH ile birkaç defa yıkanır. Son olarak bol miktarda distile su ile pH=7 oluncaya kadar yıkanır. Madde vakum etüvünde 110°C'da kurutulur. Bu şekilde elde edilen ham ürün sokslet cihazında toluen ile ekstrakte edilir. Döner buharlaştırıcıda çözücü ayrılır. Katı madde, nötröl Al_2O_3 kolon dolgu maddesi ile (1/100)metil alkol/kloroform çözücü karışımında kolonda ayrılır. Çözücü uçurulur, metil alkol, etil alkol, etil asetat, dietil eter ile yıkanır, kurutulur. (5/1) Aseton/metil alkol karışımında kristallendirilir. 110°C'da vakumda kurutulur. Madde saf halde iken koyu sarı faz halindedir. $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{N}_2$ Verim: 2.13 g (% 35) E.n. 190°C. Madde diklormetan, kloroform, piridin, DMF'de iyi çözünür; metanol, etil asetat, aseton, asetik asit, toluen de az çözünür; etanol, karbondetra klorür, n.heptan ve dietil eterde çözünmez.

4.1.13. 4'-p.tolilsülfonilaminobenzo[15-crown-5] (3)

8.2 g (0.0289 mol) 4'-aminobenzo[15-crown-5], 30 ml kuru piridin de çözülür. 5.52 g (0.0289 mol) p.toluen sülfonil klorür, 0-5°C buz su banyosunda tutulan kuru piridin içerisindeki çözeltiye küçük porsiyonlar halinde, katı olarak karıştırmak suretiyle ilâve edilir.



Şekil 4.4. Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) Metalli Ftalosiyeninlerin (5, 6-8) Sentezi

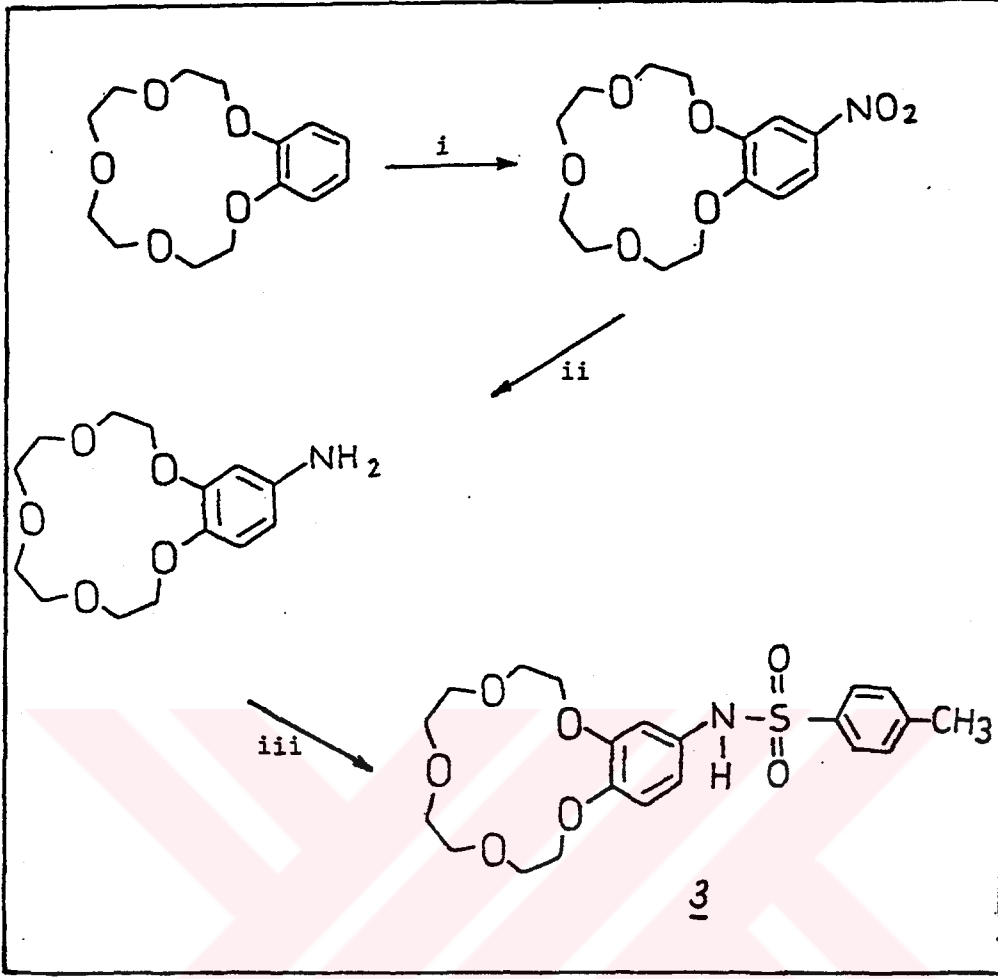
i. kinolin/piridin, CuCN, 4 saat

ii. TMÜ, CuCN, 33 saat

iii. NiCl₂.6H₂O, kinolin, 6 saat

iv. CoCl₂.6H₂O, etilenglikol, 8 saat

v. PbO, etilenglikol, 7 saat



Şekil 4.5. 4'-p.tolilsülfonilamino[benzo-15-crown-5]'(3)'ün Sentezi

- i. Nitrik asit (%65), oda temperaturü
- ii. Hidrazin hidrat (%100), %10 Pd-aktif kömür
- iii. p.tolilsülfonil klorür, 0-5°C, piridin

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. Elektrikli karıştırıcı ile süratli bir karıştırma yapılırken behere piridinli' çözelti damla damla ilave edilir. 15 dakika karıştırma devam ettirilir, kendi haline bırakılan çözeltide katı madde çöküşü olur. Filtre edilen katı madde su ile yıkanır, 50 ml kloroformda çözülür ayırma hunisine alınır. Organik faz hafif asitli (HCl) sulu

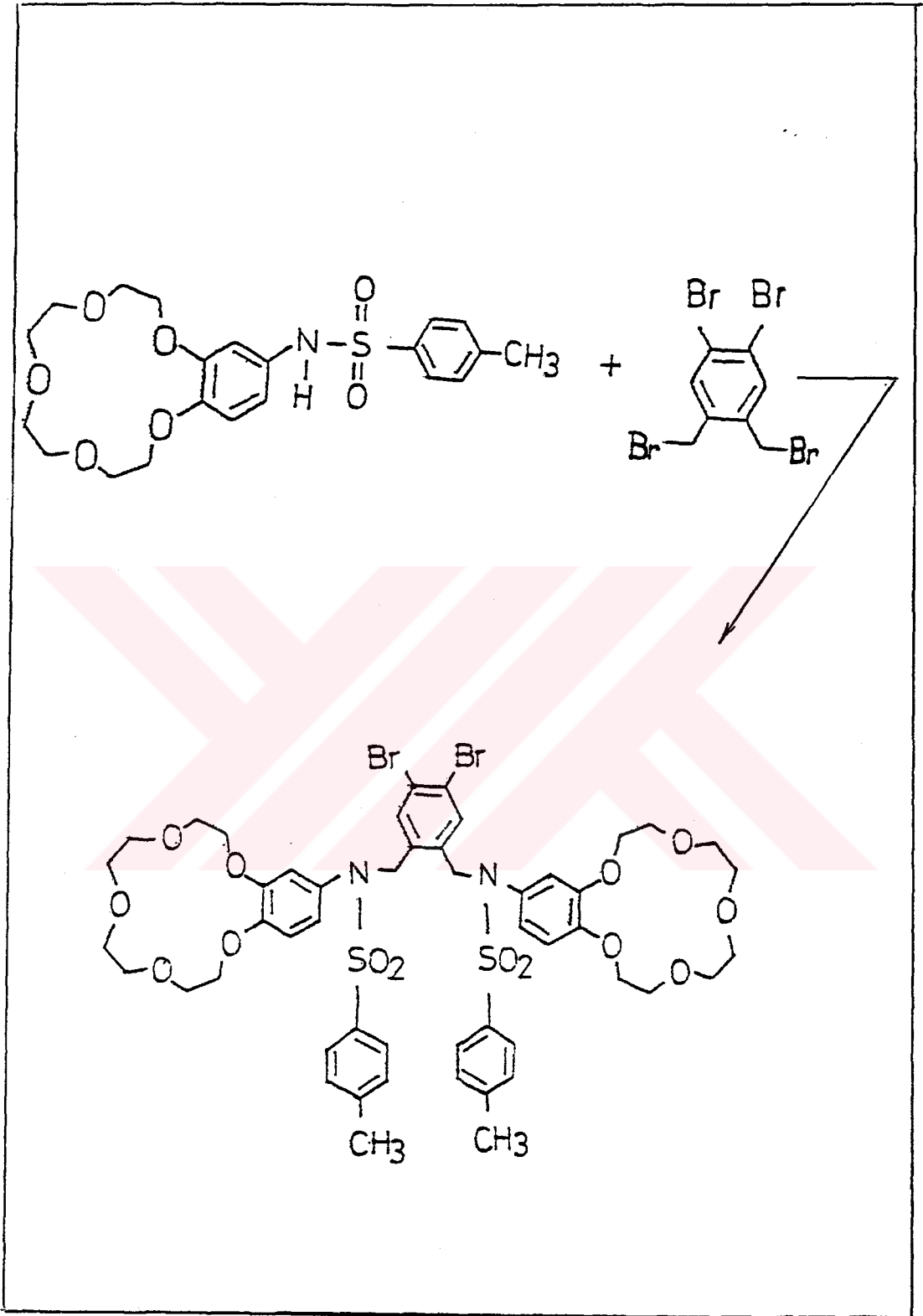
çözelti ile iki üç defa çalkalanır, sulu faz atılır. Organik faz nötralleninceye kadar bol saf su ile yıkanır. Na_2SO_4 ile kurutulan organik fazın evaporatörde kloroformu uçurulur. Yağ görünümündeki madde, 20 ml asetonda çözülür, su ilavesi ile kristal halde çöker. Madde şeffaf renksiz iri kristaller halindedir. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_7\text{S}$
Verim: 11.39 g (% 90) E.n. 122°C Madde, diklorometan, kloroform, asetonitril, piridinde iyi; dietil eter, metanol aseton, etil asetat, n.bütanol de az çözünür; n.heptan ve p.eterinde çözünmez.

4.1.14. 1,2-Bis{[[(benzo-15-crown-5)4'-il]p.tolilsülfonil]azametil}-
4,5-dibromo benzen (4)

Reaksiyon iki boyunlu 250 ml'lik balonda yapılır. 2 g (4.57 mmol) (3); 40 ml kuru DMF'de çözülür. 1.26 g K_2CO_3 ilave edilir ve karıştırılır. Reaksiyon balonunun bir boynuna kuru CaCl_2 tüpü takılır, diğerrine damlatma hunisi ile 0.964 g (2.3 mmol) 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen 15 ml kuru DMF'de çözülüp damlatılır. Damlatma işlemi 4 saat de tamamlanır. Reaksiyon su banyosu içinde 35-40°C'da 48 saat daha karıştırılır. Oda temperaturüne soğutulup yaklaşık 800 ml su+buz karışımına dökülerek yarım saat sürekli karıştırılır.

Süzme güç olduğu için madde santrifüj ile ayrılır. Bol sıcak su ile yıkanan katı madde vakumda 50°C'da kurutulur, Katı madde sıcak petrol eteri ile yıkanır, tekrar vakumda kurutulur. $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$
Verim : 1.7 g (% 65.5) E.n. 95-100°C Madde; kloroform, diklorometan aseton, benzen, etil asetat, DMF'de iyi çözünür; toluen, karbontetrahlorür de az çözünür, metanolde çözünmez.

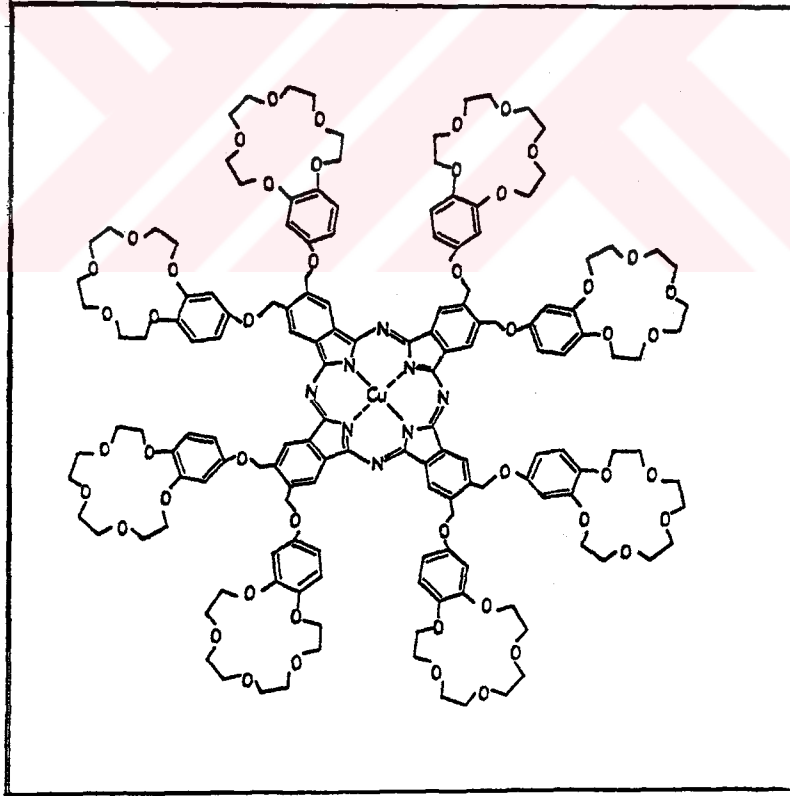
4.2. {2,3,9,10,16,17,,23,24-oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]-
oksümetil]ftalosiyaninato}metal(II)



Sekil 4.6. 1,2-Bis{[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil]azametil]-4,5-dibromobenzen (4)'in Sentezi

4.2.1. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]
oksümetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (5)

0.20 g (0.242 mmol)(1), 0.057 g (0.636 mmol) CuCN ve 0.25 ml taze distillenmiş kinolin*, argon altında, 220°C'da 4 saat süreyle karıştırılır, bu esnada maddenin rengi koyu yeşile döner. Reaksiyon bitiminde karışım 40°C'a soğutulur, 10 ml metil alkol ilave edilir, 40°C'da yarım saat karıştırılır, süzülür. Katı madde reaksiyona girmeyen organik maddelerin uzaklaştırılabilmesi için birkaç defa etil asetat ile kaynatılır, süzülür. Katı kütle kurutulur, 50 ml diklorometan'da çözülür, süzülür. Süzüntüdeki çözücü 4/5 oranında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır.



Şekil 4.7. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]-
oksümetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (5)

* Kinolin yerine piridin kullanıldığında; reaksiyon kapalı tüpde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 2.5 saat sürdürülür, aynı ürün aynı verimle ele geçer.

Madde nötral Al_2O_3 kolon dolgu maddesi ve (50/1) kloroform/metanol çözücü karışımı ile kolonda ayrılır. Çözücüsü uçurulan madde $110^\circ C$ 'da vakumda kurutulur. Koyu yeşil toz görünümünde madde elde edilir.

$C_{152}H_{176}CuN_8O_{48}$ Verim : 0.070 g (% 37) E.n $> 250^\circ C$ Madde, diklorometan, kloroform, asetik asit, piridin de iyi çözünür; etil alkol, THF'da az çözünür, metil alkol, etil asetat, su, eter, hegzan, aseton-da çözünmez.

4.2.2. {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil]ftalosiyanimato}nikel(II) (6)

0.200 g (0.277 mmol) (2); 0.165 g (0.0695 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ bir havanda iyice öğütülür, 0.2 ml kinolin ilave edilir. İçine azot gazı verilmiş ağzı şilifli kapalı tüpde dikkatlice ısıtılıp karıştırılır. Yarım saat içinde temperatur $170^\circ C$ 'ye getirilir. Reaksiyon bu temperaturda 6 saat sürdürülür. Oda temperaturüne gelince ürün metanolde çözülür, çözünmeyen maddelerden süzülerek ayrılır. Parlak koyu yeşil renkli çözeltiden çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır, madde bol su ile yıkanıp, kurutulur. Katı haldeki madde etil alkol-diklorometan karışımında çözülür, etil asetat ilavesi ile çöktürülür, süzülür açık yeşil renkli süzüntüler atılır, katı madde etil asetat ile geri soğutucu altında birkaç defa kaynatılır, süzülür, katı madde ayrılır, kurutulur. (1/25) metil alkol/diklorometan çözücü karışımında, nötral Al_2O_3 üzerinden kolonda saf madde ayrılır. $C_{152}H_{176}NiN_8O_{48}$ Verim : 0.050 g (% 24.5) E.n $> 250^\circ C$ Madde metanol, diklorometan, DMF, piridin'de iyi çözünür; etanol ve benzende az çözünür; su, dietil eter etil asetat da çözünmez.

4.2.3. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil]ftalosiyanimato}kobalt(II) (7)

0.39 g (0.541 mmol) (2); 0.021 g (0.142 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 1.3 ml

etilen glikol geri soğutucu altında 180°C'ye kadar ısıtılıp karıştırılır, azot atmosferinde karıştırma ve ısıtılmaya 8 saat daha devam edilir. Reaksiyon kabı oda sıcaklığına kadar soğutulur, 2 ml su ilave edilir, karıştırılır, sulu faza $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geçişi olduğu için pembe renkl çözelti ayrılır. Etilen glikolün giderilebilmesi için madde defalarca sıcak suda kaynatılır, çok sıcak iken süzülür, katı madde etüvde 110°C'da kurutulur. Katı maddeye üç kez 10 ml porsiyonlar halinde etil alkol ilave edilir, karıştırılır, bir miktar madde çözünerek alkole geçer, yeşil renkli süzüntüler süzme ile lacivert-koyu yeşil renkli katı maddeden ayrılır. Katı madde, (1/25)metil alkol/kloroform solvent karışımında, nötral Al_2O_3 üzerinden kolonda ayrılır. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen kuru madde etil asetat ile üç kez kaynatılır, süzüntüler ayrılır. Katı madde 50 ml CHCl_3 'de çözülür. Organik faz önce 30 ml 1M HCl ile sonra da 30 ml 1M NaOH (sulu) çözeltileri ile ayırma hunisinde çalkalanır. Organik faz nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır, kurutulur. Katı madde, 15 ml kloroform/etil asetat (3:1) karışımında çözülür. Dietileter ilavesi ile çöktürülür, katı madde süzülür, bol miktarda dietil eter ile yıkanır, vakumda 110°C'da kurutulur. Parlak koyu yeşil-lacivert görünümlü toz halinde saf madde elde edilir.

$\text{C}_{152}\text{H}_{176}\text{CoN}_8\text{O}_{48}$ Verim : 0.090 g (% 22.6) E.n.: >250°C Madde kloroform, diklormetan, DMF, pridin, DMSO'da çözünür; etil alkol, metanol, benzen'de az çözünür; etil asetat, p.eteri, dioxan da hiç çözünmez.

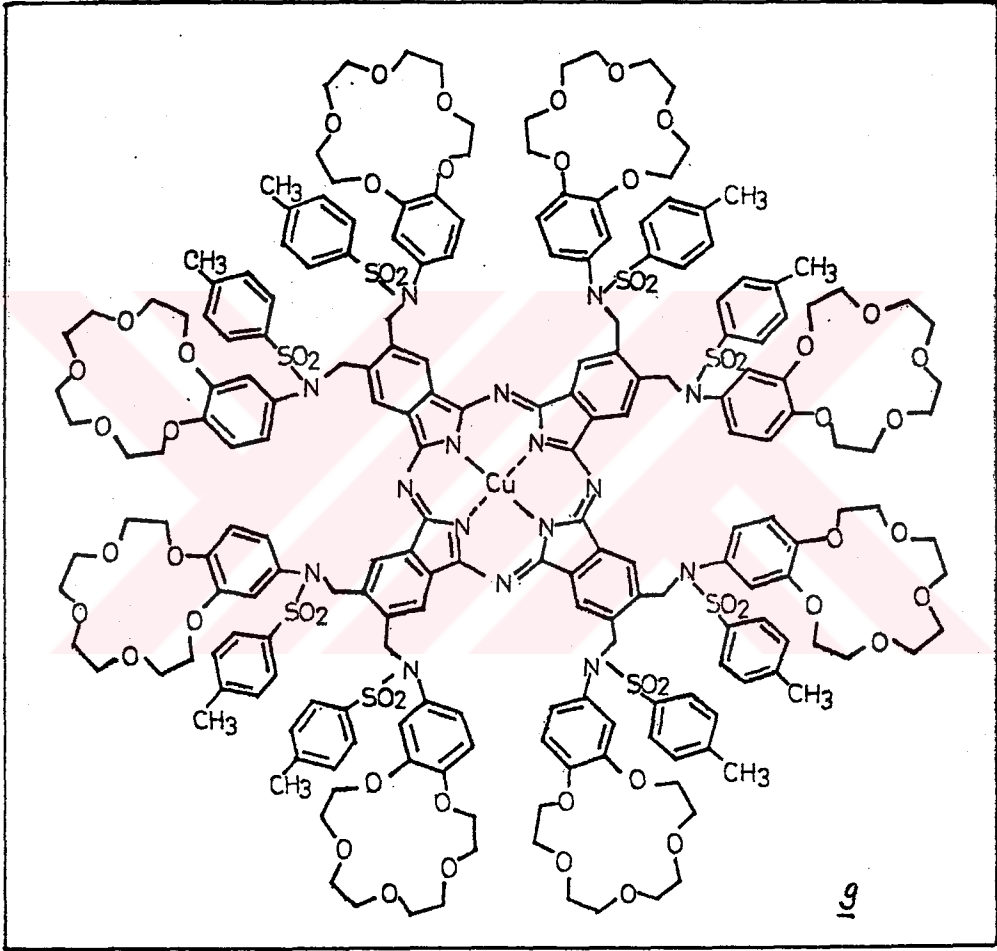
4.2.4. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi-
metil]ftalosiyanimato} kurşun(II) (8)

0.4 g (0.555 mmol)(2), 0.096 g (0.43 mmol) PbO, 0.7 ml etilen-glikol, kapalı tüpde 190°C'daki yağ banyosu içerisinde ısıtılıp karıştırılır. Reaksiyon toplam 7 saat sürdürülür. Reaksiyon kabı oda sıcaklığına kadar soğutulur, madde tüpün içinden diklormetan ve etil alkol (1:1)karışımı ile çözülerek alınır. Çözünmeyen kısım

süzülür, süzüntüdeki çözücü döner buharlaştırıcıda ayrılır. Yağ görünümündeki madde; sırasıyla petrol eteri, dietil eter ve su ile defalarca kaynatılır, katı hale gelen madde süzülerek ayrılır, kurutulur. (1/50) Metilalkol:kloroform karışımında nötral Al_2O_3 kolon ile saf madde izole edilir. Ele geçen katı madde vakumda $110^{\circ}C$ 'de kurutulur. Verim : 0.055 g (% 12.8) E.n > $250^{\circ}C$ $C_{152}H_{176}PbN_8O_{48}$ Madde; kloroform, diklormetan, aseton, asetik asit, piridin, TMÜ ve kinolinde çözünür; karbontetraklorür, n.heptan, n.hegzan, petrol eteri, dietileter ve suda çözünmez.

4.3. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolil-sülfonil]azametil]ftalosiyanimato}bakır(II) (9)

1.4 g (1.23 mmol) (4); 0.29 g (3.24 mmol) CuCN; 15 ml TMÜ, ağzı silifli tüpe konur. Yağ banyosu içerisine yerleştirilir. Temperatur $120^{\circ}C$ 'ye yükselinceye kadar reaksiyon ortamından azot gazı geçirilir, sonra tüpün ağzı sıkıca kapatılır. Dış banyonun sıcaklığı $180-190^{\circ}C$ arasında sabit tutulur. Isıtma ve karıştırma ile reaksiyon 8 saat sürdürülür. Reaksiyon bitirilince tüp yağ banyosundan çıkarılır, oda temperaturüne gelmesi beklenir. Koyu mavi yağ görünümündeki maddeye 10 ml metil alkol ilave edilir, hafifçe ısıtılır, metanol aktarılarak ayrılır. Maddeye 20 ml kloroform ilave edilir, çözünen madde süzülerek ayrılır, çözünmeyen kısım atılır. Süzüntüden çözücü buharlaştırılır, geriye kalan yağimsı madde önce dietil eter sonra da petrol eteri ile geri soğutucu altında kaynatılır. (4/1) dietil eter-etil asetat karışımında defalarca geri soğutucu altında kaynatılır. Katı madde süzme ile ayrılır, bol miktarda sıcak su ile yıkanır. Vakumda $110^{\circ}C$ 'da kurutulur. (1/50) Metil alkol-kloroform karışımında nötral Al_2O_3 kolon üzerinden saf madde izole edilir. $C_{208}H_{232}CuN_{16}O_{64}S_8$ Verim : 0.30 g (% 23) E.n.: > $250^{\circ}C$ Madde; kloroform, diklormetan, aseton, asetik asit, etil asetat, asetonitril, TMÜ, kinolin de çözünür; metanol ve karbontetraklorür'de az çözünür; n.heptan, petrol eteri, dietil eter ve su da çözünmez.



Şekil 4.8. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(((benzo-15-crown-5)-4'-il]-p.tolilsülfonil]azametil]ftalosiyaninato}bakır(II) (9)

4.4. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis}[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil]
ftalosiyanimato}bakır(II)'nin Alkali Metal Ekstraksiyonları

Bu çalışmada yöntem için literatürden [33] yararlanılmıştır. Pikrik asidin lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum tuzlarının ayarlı sulu çözeltileri hazırlanır. 0.1 Molar alkali metal hidroksitlerinin (Li, Na, K, Rb, Cs) sulu çözeltisi hazırlanır. Herbir çözeltiden 100'er ml alınır ve içine 7.10^{-5} mol (2.24 mg) pikrik asit ilave edilir. Bu şekilde alkali pikrat tuzları hazırlanır. Herbir alkali pikrat tuzu çözeltisi için $\lambda = 354$ nm'de U.V. spektrofotometresi ile (Ao) absorbans değerleri alınır. Pikratın maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu 354 nm olduğu için, aletin sıfır ayarı bu dalga boyunda yapılır. Taç eter konsantrasyonu 7.10^{-4} molar olacak şekilde bakır-ftalosiyaniminin kloroformdaki çözeltisi hazırlanır.

Eşit hacimlerde organik faz ve sulu faz (1.5 ml) pipet ile bir deney tüpüne konur ve 5 dakika süre ile süratle karıştırılır. Bu şekilde Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ pikratları için bu işlem yapılır. Daha sonra fazların ayrılabilmesi amacıyla çözeltiler bekletilir. Fazlar ayrıldıktan sonra sulu fazların ayrı ayrı $\lambda = 354$ nm'de absorbans değerleri ölçülür(Ae). Sulu fazdan organik faza transfer edilen alkali pikrat yüzdeleri, (Ao) ve (Ae) değerleri kullanılarak, $(\frac{Ao-Ae}{Ao}).100$ formülünden hesaplanır.

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}4,5-dibromobenzen (1)

4'-Hidroksibenzo[15-crown-5]'in, 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil)-benzen ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu neticesinde (1), % 44 verimle elde edilmiştir. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5]'in etil alkoldeki çözünürlüğü iyidir, üstelik reaksiyonda kullanılan 1,2-dibromo-4,5-dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen'i de sıcakda çözer. Bu sebeple etil alkol çözücü olarak seçilmiştir. Reaksiyon 4'-hidroksibenzo[15-crown-5]'in sodyum tuzu üzerinden yürütüleceği için ortamın bazik hale getirilmesi için NaOH kullanılmıştır.

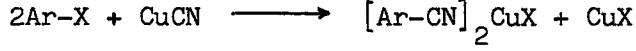
(1)'in I.R. spektrumunda, $2920-2870\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar alifatik C-H titreşimlerindenidir. Bu bandlar kuvvetlidir. Aromatik C-H'lara ait titreşimler 3070 cm^{-1} 'de olup zayıftır. (Ar-O-C) titreşimlerine ait band $1260-1220\text{ cm}^{-1}$ 'de olup kuvvetlidir. (C-O-C) eter titreşimlerine ait bandlar $1180-1125\text{ cm}^{-1}$ 'de olup; (C-Br) titreşimlerine ait band 620 cm^{-1} 'dedir.

^1H -NMR spektrumunda ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)'a ait iki proton 7.7 ppm 'de singlet halinde, (taç eter $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait altı proton $6.82-6.38\text{ ppm}$ 'de multiplet halinde; Ar- CH_2 'ye ait dört proton 4.98 ppm 'de singlet halinde; (taç eter CH_2 alifatik) grubuna ait otuz iki proton $4.11-3.71\text{ ppm}$ 'de multiplet halinde bulunmuştur.

5.2. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil}4,5-disiyanobenzen (2)

(2) Molekülünün sentezi literatür [21]'deki yöntemle benzer, fakat

reaksiyon süresi, seçilen çözücü ve ayırma yöntemleri bakımından farklıdır. Reaksiyonda kullanılan yöntemin adı Rosenmund-von Braun [34], [35] nitril sentezidir. Bu sentezde, CuCN, aromatik halojenür- ile reaksiyona sokulur:



Reaksiyonda, kinolin, piridin, DMF gibi çözücüler kullanılır.

Aromatik bromür ve CuCN arasındaki reaksiyonun otokatalitik olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon hızını arttırmak amacıyla reaksiyon ortamına eser miktarda aromatik nitril, bakır sülfat ya da 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 süstitüsyon reaksiyonları nadirdir, fakat reaksiyon ortamında bakır iyonlarının bulunması durumunda gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar ile ilgili çok sayıda literatür olmakla birlikte reaksiyon mekanizması iyi anlaşılmamıştır. Literatürde, reaksiyonda kullanılan bakır(I) tuzunun katı halde reaktif olmaması dolayısıyla, reaksiyonda seçilecek çözücünün başlangıç maddesini çözmesi yanında, bakır(I) tuzunu da çözmesi, yüksek kaynamalı ve polar yapıda olması gerektiği vurgulanmaktadır[36].

(1)'den çıkılarak doğrudan bakırftalosiyanın sentezinde (2), reaksiyon esnasında oluşan bir ara ürün olarak düşünülebilir. Reaksiyon şartlarını değiştirerek, ftalosiyanın oluşmadan reaksiyonu

dinitril aşamasında durdurmak mümkün olmaktadır. Bu değişiklikler, reaksiyon temperaturünün ftalosiyanin oluşturmayacak sıcaklıkta ($<160^{\circ}\text{C}$) tutulması, reaktant konsantrasyonlarının azaltılması olarak kısaca özetlenebilir. Fakat yine de bir miktar ftalosiyanin oluşumu kaçınılmazdır. Reaksiyonda çözücü olarak kullanılan TMÜ, hem yüksek sıcaklıkta stabildir, hem de anorganik maddeyi çözer[37], reaksiyona girmeyen CuCN 'in bakır tetramin'e yükseltgenerek giderilebilmesi için, reaksiyon ortamına sulu amonyak çözeltisi ilave edilir, karıştırılır ve bu karışımdan 24 saat süreyle hava geçirilir.

Literatürde, reaksiyon karışımından nitril türevinin izole edilmesindeki zorluklardan bahsedilmektedir. Laboratuvar deneylerimiz de bunu doğrulamaktadır. Reaksiyon iyi belirlenemeyen birkaç ara ürün üzerinden yürümektedir. Çalışma şartlarındaki parametreler (sıcaklık, çözücü, reaksiyon süresi) ne kadar değiştirilirse değiştirilsin başlangıç maddesinin mononitril türevi olduğu tahmin edilen bir miktar ara ürün dinitril türevine dönüşmeden reaksiyon karışımında kalmaktadır. Bu madde dinitril türevinin saflaştırılması aşamasında güçlük çıkarmaktadır. Çünkü her iki maddenin çözünürlük özellikleri birbirleri ile aynıdır. Ancak uzun bir sürede gerçekleştirilen kolon çalışması ile moleküllerin birbirinden ayrılabilmesi mümkün olabilmektedir.

(2)'nin I.R. spektrumu verileri başlangıç maddesi (1) ile mukayese edilerek verilecek olursa, ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$)'lere ait titreşimler (1) maddesinde olduğu gibi zayıftır ve aynı yerdedir. ($\text{CH}_{\text{alifatik}}$), (Ar-O-C), (C-O-C), titreşimleri de (1) ile aynı yerde ve aynı şiddette görünmektedirler. Spektrumun en karakteristik bandı, 2220 cm^{-1} 'de çıkan ($\text{C}\equiv\text{N}$) titreşimlerine ait kuvvetli band'dır, bu band (1)'de yoktur. (1)'in en karakteristik bandlarından biri olan 620 cm^{-1} 'deki (C-Br) bandı, beklenildiği gibi yeni molekülde (2) kaybolmuştur.

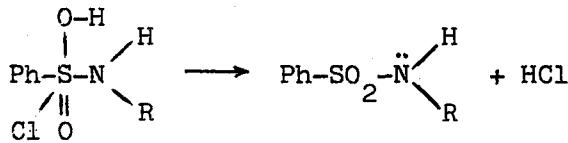
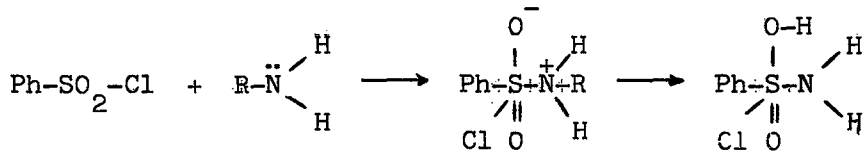
(2)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$)'a ait iki proton

8.04 ppm'de singlet halinde, (taç eter $\text{CH}_{\text{aromatik}}$)'a ait altı proton 6.84-6.37 ppm'de multipler halinde, $(\text{Ar}-\text{CH}_2)$ 'ye ait dört proton 5.10 ppm'de singlet halinde; (taç ter CH_2 alifatik)'e ait otuz iki proton 4.10-3.58 ppm'de multipler halinde bulunmuştur.

5.3. 4'-p.tolilsülfonilamino[benzo-15-crown-5] (3)

Bu maddenin sentezi, 4'-aminobenzo[15-crown-5]'in, p.toluensülfonil klorür ile [38] literatüre benzer şekilde tosillendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Aril ve alkil sülfonil koruyucu grupları, primer-aminlerden, sekonder aminlerin sentezinde kullanılırlar. P.tolilsülfonil (tosil) grubu amin sınıfının en iyi koruyucu grubudur. Aminler alkali ortamda p.toluensülfonil klorür ile reaksiyona sokularak tosillendirilirler.

Primer ve sekonder aminler, aril sülfonil klorürle reaksiyona girerek sülfonamidlere göre aşağıdaki mekanizmaya göre dönüşürler:



Reaksiyonun özel ismi HINSBERG REAKSİYONU'dur[39].

Molekülün I.R.spektrumunda, $(\text{CH}_{\text{alifatik}})$ 'lere ait titreşimler 2835, 2905, 2920 cm^{-1} 'de kuvvetli; $(\text{CH}_{\text{aromatik}})$ 'lere ait titreşimler 3050 cm^{-1} 'de zayıf; (Ar-O-C) 'lara ait titreşimler, 1230 ve 1285 cm^{-1}

dedir. Primersülfonamidlerde NH_2 gerilim frekansları primeraminlerdekine benzer, fakat sekonder sülfonamidlerde NH gerilimleri 3390 cm^{-1} yakınında bulunur ve bu değer sekonder aminlere göre 40 cm^{-1} kadar daha düşük enerjidedir. Sülfonamidlerle yapılan çalışmalarda SO_2 grubuna ait frekansların (primer, sekonder ve tersiyer sülfonamidler için) $1370\text{--}1333$ ve $1178\text{--}1159 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu belirtilmektedir [40].

Molekülün bu bilgiler ışığında I.R.'si değerlendirilmeye çalışıldığında, $(\text{R-SO}_2\text{-NHR})$ grubuna ait 1335 cm^{-1} 'deki kuvvetli bandlar ve $1175\text{--}1160 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar SO_2 grubu için karakteristiktir. Molekülde, (NH) rocking 850 cm^{-1} 'de, (NH) stretching ise 3140 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1230 cm^{-1} 'deki kuvvetli titreşim (Ar-NH-R) ve (Ar-O-C) titreşimlerinin kombinasyon bandına tekabül etmektedir.

(3)'ün NMR'ında; (-NH) 'a ait bir proton 9.8 ppm 'de singlet halindedir. D_2O ile pik kaybolmuştur. Tosilat grubundaki aromatik dört protondan ikisi $7.60\text{--}7.56 \text{ ppm}$ 'de dublet, diğer ikisi ise $7.34\text{--}7.30 \text{ ppm}$ 'de yine dublet halindedir. Taç eter grubundaki aromatik karbona bağlı protonlar üç tanedir; $6.67\text{--}6.56 \text{ ppm}$ arasında ortaya çıkmaktadır. Taç eter grubundaki alifatik hidrojenler onaltı tanedir ve $3.96\text{--}3.33 \text{ ppm}$ 'de multipler durumda görülmüştür. Tosil grubunda $-\text{CH}_3$ 'deki üç proton 2.32 ppm 'de singlet durumundadır.

5.4. 1,2-Bis{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]p.tolilsülfonil}azametil} - 4,5-dibromobenzen (4)

Literatürde belirtildiği şekilde sülfonamidlerin alkillendirilmesi reaksiyonu, uzun bir süre (≈ 48 saat) gerektirmiştir[41]. Reaksiyonu daha kısa süre devam ettirmek ara ürün oluşumu sebebiyle madde- nin saflaştırılması aşamasında güçlüklerle ve verim kaybına neden olmaktadır. Literatürde bu reaksiyonda kullanılan K_2CO_3 'dan, "DMF içinde

kullanıldığında tosil protonunu koparıcı iyi bir baz olarak bahsedilmektedir. Reaksiyonda kullanılan DMF, KOH üzerinden kurutulup, distillendikten sonra kullanılmış, K_2CO_3 ise önce öğütülmüş sonra vakumda $110^\circ C$ 'da kurutulmuştur.

(4)'ün karakteristik I.R. bandları şöyledir :

(CH)_{alifatik} 'lere ait titreşimler 2910 ve 2850 cm^{-1} 'de kuvvetli; (C-H)_{aromatik} 'lere ait titreşimler 3050 cm^{-1} 'de zayıf; (Ar-O-C)'lara ait titreşimler $1230-1260\text{ cm}^{-1}$ 'dedir. (Aromatik-N) grubuna ait titreşimler 1340 cm^{-1} 'dedir. Başlangıç maddesindeki NH grubu, bu molekülde olmadığı için NH'a ait rocking, stretching titreşimleri molekülde spektrumda da görülmemiştir. C-Br bandına ait titreşimler, sülfonamid grubunun $520-600\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyonu karışmış olduğundan belirgin değildir[42]. Molekülde tosil gruplarındaki $-SO_2-$ 'den ileri gelebilecek titreşimler $1160, 1180\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin olarak görülmektedir. 1130 cm^{-1} 'deki band (C-O-C) grubuna ait olabilir.

¹H-NMR spektrumunda, iki tosilat grubuna ait dört proton $7.56-7.51\text{ ppm}$ aralığında dublet, diğer dört proton ise $7.37-7.32\text{ ppm}$ aralığında beklenildiği gibi yine dublet'dir. (Taç eter CH_{aromatik}) lerdeki protonlar $6.66-6.37\text{ ppm}$ arasında multiplet olarak gözüktür. (Taç eter CH_{2 alifatik})'lerdeki protonlar, toplam otuziki tane olup, multiplet halindedir ve $4.08-3.72\text{ ppm}$ arasında görülmüştür. Brom atomlarının bağlı olduğu aromatik halkada toplam iki proton (CH_{arom.}) 7.28 ppm 'de ve beklenildiği gibi singlet durumunda bulunmuştur. Molekülde azot atomlarını brom ihtiva eden aromatik halkaya bağlayan (Ar-CH₂)'lerde toplam 4 proton mevcuttur. Beklenildiği üzere singlet durumunda 4.71 ppm 'de bulunmuşlardır. Molekülde toplam iki tosil grubu bulunduğu için, (tosil-CH₃)'lerde toplam altı proton 2.44 ppm 'de singlet durumundadır.

5.5. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (5)

(1)'in CuCN, piridin veya kinolin'de 4 saat süreyle kaynatılması neticesinde, saflaştırılma işleminden sonra % 37 verimle (5) elde edilmiştir.

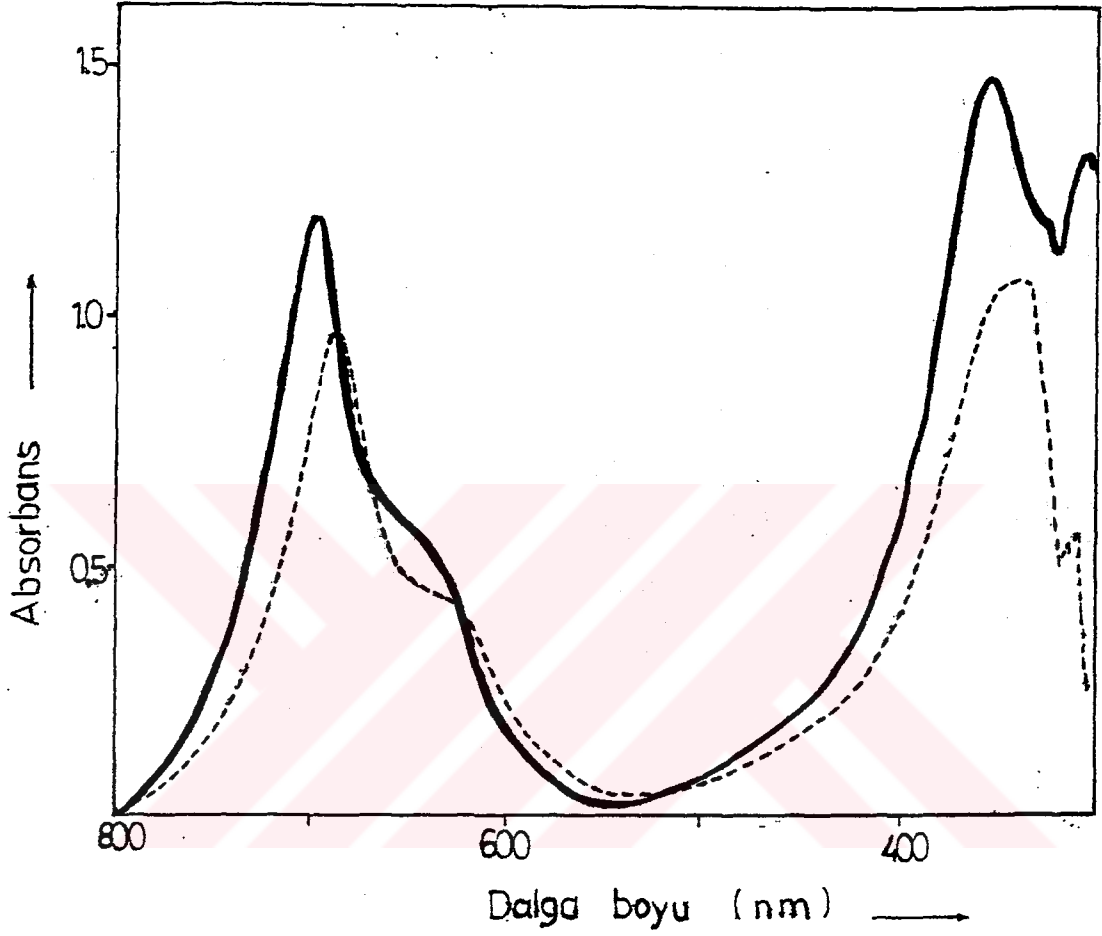
Bütün ftalosiyanın reaksiyonlarında; temperatur kontrolü, inert atmosferin sağlanabilmesi, hatta karıştırma hızı, başlangıç maddesi ve çözücünün sağlığı, başlangıç maddelerinin nem içermeyecek şekilde iyi kurutulmuş olması çok önemlidir. Bu sebeple kullanılan çözücüler önceden distillenmiş ve kurutulmuştur, başlangıç maddesi ise elementel analiz ve NMR bakımından sağ olduğu tespit edildikten sonra kullanılmıştır.

(5)'in I.R. spektrumundaki başlıca karakteristik bandlar şöyledir:

(CH_{aromatik}) titreşimlerine ait band, (Ar-O-C) titreşimlerine ait band, (C-O-C) bandları başlangıç maddesinde olduğu gibi yine aynı yerlerdedir; (C=N) titreşimlerine ait band 1640'da belirgin omuz şeklindedir, beklenildiği gibi bu band başlangıç maddesinde olmadığı için yenidir. (C-H) titreşimlerine ait bending bandı zayıf olarak 750 cm⁻¹dedir.

Molekül paramanyetik olduğu için NMR'i çekilememiştir

Bakırftalosiyanınin U.V. görünür bölge spektrumları piridin ve kloroformda ayrı ayrı çekilmiştir (Şekil 5.5). Spektrumlar; seçilen solvante göre biraz değişiktir. Kloroformda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi (Q bandı) 690-632 nm'ye kaymıştır. Farklı polaritedeki çözücülerin etkisiyle ortaya çıkan bu durum tetra(15-crown-5) süstitüe ftalosiyaninde karşılaşılan duruma benzerlik göstermektedir[20], [21].



Şekil 5.5. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[benzo-15-crown-5)-4'-il]-oksimetil]ftalosiyanimato}bakır(II) (5)'in U.V.-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumuna Çözücü Etkisi

———— : piridin
----- : kloroform
konsantrasyon : 1.6×10^{-5} M

5.6. { 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [[(benzo-15-crown-5)-4'-il] oksimetil] ftalosiyanimato} nikel(II) (6)

Literatürde nikel ftalosiyanim için en yaygın olarak ftalonitril türevleri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır[21]. Sentezde çözücü olarak kullanılan kinolin taze distillenmiştir. Reaksiyon verimi % 24.5'dur.

Maddenin I.R. spektrumu hemen hemen bakır ftalosiyanim (5) ile aynıdır.

Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} iyonlarının yarıçapları birbirine çok yakındır. (Tablo 5-1). Ni^{2+} metal iyonu ftalosiyanim halkasında aza gruplarının oluşturduğu düzlemin ortasında yer almakta ve tam kare düzlemsel bir geometriye oldukça yaklaşmaktadır [14].

Tablo 5-1. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} Metal İyonları İçin İyonik Yarıçap ($\text{\AA}$) Değerleri

Metal İyonu	İyonik Yarıçap ^o ($\text{\AA}$)
Cu^{2+}	0.69
Ni^{2+}	0.72
Co^{2+}	0.74
Pb^{2+}	1.20

Metal ftalosiyanimlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri Tablo 5-2 'de gösterilmiştir.

Tablo 5-2. Metal Ftalosiyanimlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Geçiş Bandları	Maksimum (nm)	Relatif Şiddet
Q	658	1
B	320	4
N	275	1
L	245	0.1

Ek Tablo A-4'de görüldüğü gibi (6) için Q bandı 670 nm'de ve Soret bandı (B) 332 nm'de ortaya çıkmıştır.

(6) yapısı diamagnetik olduğundan, ^1H -NMR spektrumu alınabilen bu bileşik için, ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$)'e ait sekiz proton 8.02 ppm'de singlet halinde, (taç eter $\text{CH}_{\text{aromatik}}$)'e ait yirmidört proton 6.78-6.35 ppm'de multiplet halinde, ($\text{Ar}-\text{CH}_2$)'ye ait onaltı proton 5.07 ppm'de singlet hali halinde, (taç eter CH_2 alifatik)'e ait yüzyirmisekiz proton 4.11-3.68 ppm'de multiplet halindedir.

5.7. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kobalt(II) (7)

Literatürde kobalt ftalosiyanın sentezi için ftalonitril türevi, etilenglikol ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmaktadır[21].

Molekülün paramanyetik, kobaltın(II) değerlikli olduğu, ^1H -NMR'dan anlaşılmıştır. Dolayısıyla ^1H -NMR'dan başka bilgi edinilememiştir.

Molekülün I.R'si bakır ve nikel ftalosiyaniminlerle aynıdır.

Kare düzlemsel alanda d^7 konfigürasyonu paramanyetik bir yapı ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle ^1H -NMR spektrumunda büyük kaymalar ve genişlemeler görüldüğünden sağlıklı bir analiz yapılamamıştır.

U.V.-görünür bölge spektrumunda nikel ftalosiyanine (6) benzer şekilde (7)'nin absorpsiyon bandları 685 nm'de (Q), 335 nm'de (B) gözlenmiştir.

5.8. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[[benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]ftalosiyanimato}kurşun(II) (8)

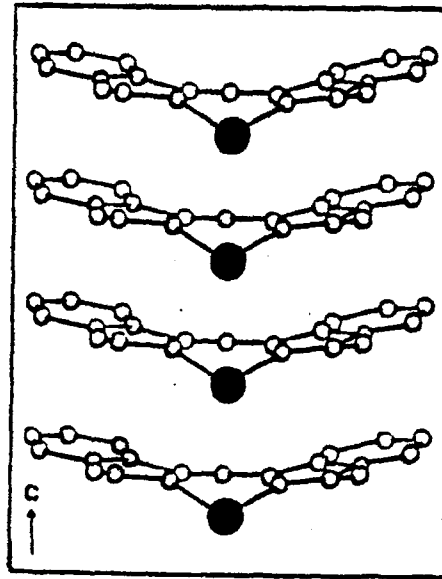
Pb^{2+} 'nin iyonik çapının büyük olması (Tablo 5-1) sebebiyle metal

iyonunun aza gruplarının oluşturduğu düzlemin bir miktar altında kalması beklenir. Bu nedenle ftalosiyanin halkasının düzlemsel olması beklenmemelidir (Şekil 5.8) [43].

Tetra(15-crown-5)süstitüe kurşun ftalosiyanin, ftalonitril türevine çözücü kullanılmaksızın porsiyonlar halinde PbO ilavesi sonunda reaksiyonun 220°C'da 3 saat daha sürdürülmesi neticesinde elde edilmiştir. Deneysel gözlemler, aynı reaksiyonun etilenglikol'ün çözücü olarak kullanıldığı durumda, elde edilen maddenin metalsiz ftalosiyanin olduğunu ortaya koymaktadır [24].

(2)'nin PbO ile etilenglikol'deki reaksiyonundan elde edilen ürün ise I.R., elementel analiz ve U.V.-Görünür Bölge spektrumundan anlaşıldığı üzere kurşunftalosiyanin'dir. U.V.-Görünür Bölge spektrumunda 678 nm'deki Q bandı, 620 nm'de bir omuz gösterirken, Soret bandı (B) 339 nm'de ortaya çıkmıştır.

Molekülün I.R. spektrumu diğer metal ftalosiyaninler ile aynıdır.



Şekil 5.8. Kurşunftalosiyanin Moleküllerinin Kristal Yapıda Sıralanışı

5.9. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [[[benzo-15-crown-5)-4'-il]-
p.tolilsülfonil]azametil]ftalosiyanimato}bakır(II) (9)

Taç eterlerin oksimetil köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanimler yanında, azametil köprüsü taşıyan bileşiklerin bir örneği olarak (9) bileşiği sentez edilmiştir. Azametil köprüsü aynı zamanda koruyucu grup olarak tosil içermektedir.

(4)'ün TMÜ içerisinde CuCN ile 8 saat süreyle kaynatılması neticesinde % 23 verimle (9) elde edilmiştir.

(9)'un I.R. spektrumundaki başlıca karakteristik bandları; (4)'ün spektrumuna bazı farklılıklara rağmen benzemektedir. Genel olarak ftalosiyanine ait (C=N) grubunun gösterdiği gerilme titreşimleri 1620 cm^{-1} 'de zayıf olarak görölmektedir. (C-Br) bandının ftalosiyanim molekülünde kaybolması ilk bakışda akla gelir, ancak bu bölgede sülfon amid grupları da etkileşim yaptığı için (4) ve (9) maddelerinin I.R. spektrumları bu bölgede yoğun absorpsiyon bandları göstermektedir. (9)'un (CH)_{alifatik} titreşimleri 2915 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} ile (4) molekülünün değerlerine çok yakındır. (CH_{aromatik}), (Ar-O-C), (C-O-C), (Ar-N), (R-SO₂-NH₂) gruplarına ait titreşimler (4) molekülünün değerleri ile aynı yerde çıkmıştır.

(9) Molekülü için 684 nm ve 342 nm'de görölen Q bandları, oksimetil köprölü analog bileşik olan (5) ile uyum içindedir ve bu sübtüent farkının U.V.-Görünür Bölge spektrumunda büyük değişikliklere yol açmadığını ortaya koymaktadır.

5.10. {2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [[[benzo-15-crown-5)-4'-il]oksimetil]
ftalosiyanimato}bakır(II)'nin Alkali Metallerle Etkileşimleri

Tetra(15-crown-5) sübtitüe ftalosiyanimlerin alkali metaller

etkisi ile dimerleşme ve agregasyon olayları gösterdiği bilinmektedir [20], [21]. Özellikle K^+ gibi iyon çapı büyük alkali metalleri, taç eter grupları ile sandviç türü kompleks oluşturma eğiliminde olduklarından düzlemsel ftalosiyanın moleküllerini de daha fazla dimerleşmeye ve agregasyona yönlendirmişlerdir. Sonuçta bu tür bileşikler hem sıvı kristal özellik kazanmışlar, hem de iyon kanalı oluşturmuşlardır.

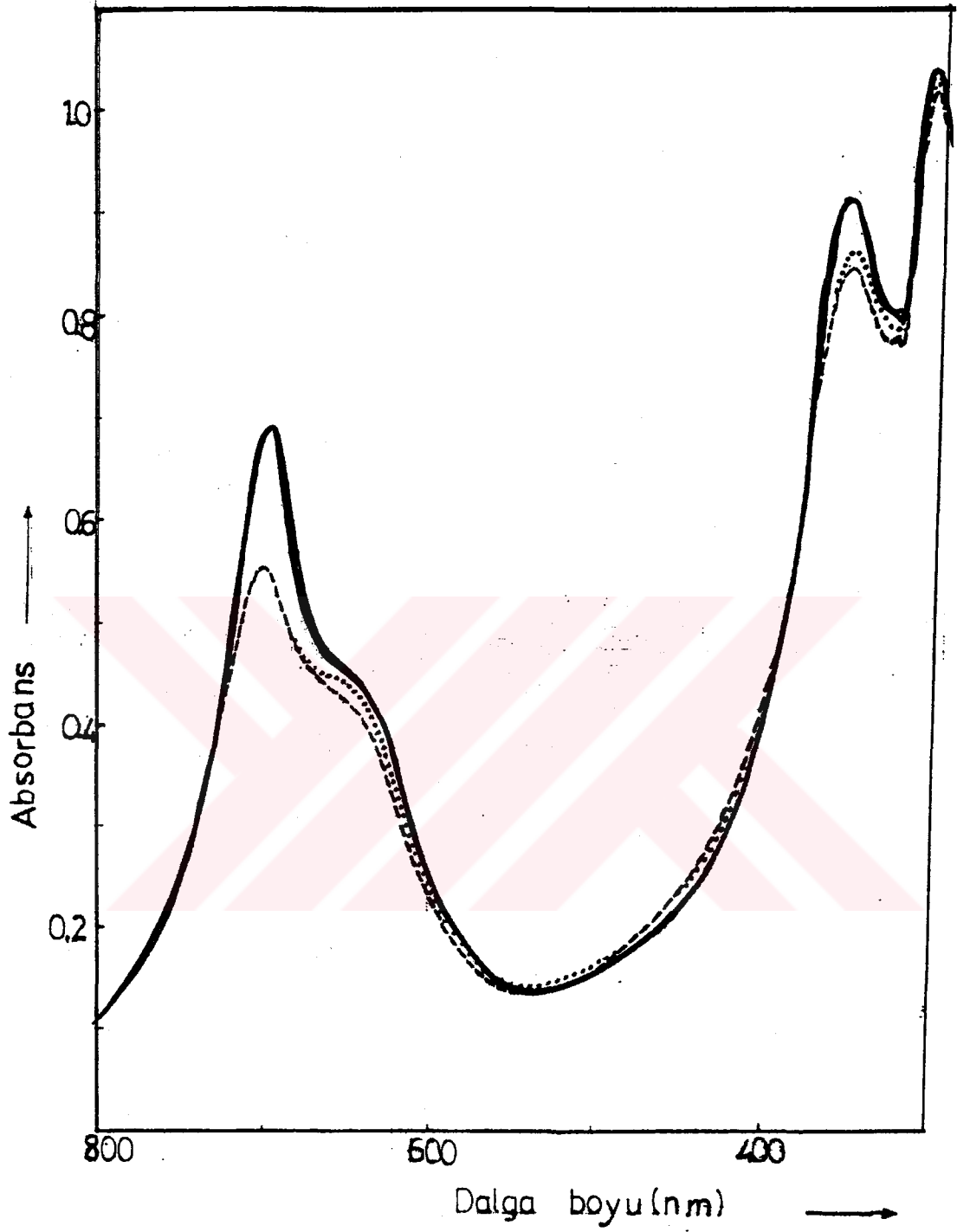
Esnek oksimetil grubu ile periferel olarak ftalosiyanine bağlanmış olan 8 taç eter biriminin birbirlerine karşı ne durumda olacaklarını belirlemek bu açıdan önem kazanmıştır. Taç eterler, molekül içinde komşu gruplarla alkali kompleksleri oluşturabilecekleri gibi, bu işlem farklı ftalosiyanın moleküllerine bağlı taç eter gruplarında da ortaya çıkabilir. Bu özelliği belirlemek için kullanılabilecek yöntemlerden iki tanesi; I) alkali metaller bulunduğunda, U.V.-Görünür Bölge spektrumlarında görülen değişimler ve II) sulu fazdan organik faza alkali metal ekstraksiyonudur.

Alkali metal iyonlarının ilavesiyle U.V.-Görünür Bölge spektrumunda meydana gelen değişiklikler Şekil 5.10'da gösterilmiştir. (5)'in kloroform çözeltisine bir miktar absolü etanol ilave edilerek elde edilen spektrum, aynı ortamda NaSCN ve KSCN bulunduğunda ele geçen spektrumlarla karşılaştırıldığında bir miktar değişimin ortaya çıktığı görülmekte ise de tetra(15-crown-5)süstitüe ftalosiyanın[21] ile aynı şartlarda meydana gelen şiddetli değişimler yanında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu durumda taç eter gruplarının alkali metalleri ile (5)'de moleküller arası değil, molekül içi sandviç kompleksleri oluşturduğu, dolayısıyla ftalosiyanın birimlerini üstüste sıralanmaya yöneltmediği anlaşılmaktadır. Bu durumda taç eterlerin iyon kanalı oluşturmaları da beklenmemelidir. Esnek oksimetil köprüleri taç eter gruplarının ftalosiyanın düzleminden başka düzlemlerde bulunmasını kolaylaştırmaktadır.

(5)'in yapısında bulunan 8 taç eter sebebiyle, alkali metal bağlama kabiliyeti, alkali metal pikratlarının sulu fazdan organik (kloroform) faza solvent ekstraksiyonu yöntemi ile hesaplanmıştır. (Tablo 5-3).

Tablo 5 -3. (5) Molekülünün Yapısındaki Taç Eterler Sebebiyle Alkali Metal Bağlama Değerleri

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ao	1.294	1.196	1.228	0.90	1.048
Ae	1.230	0.44	0.408	0.494	0.868
$(\frac{Ao-Ae}{Ao}).100$	4.9	62.9	66.7	45.1	17.2



Şekil 5.10. (5)'in U.V.-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumuna NaSCN, KSCN Etkileri.

- : 1.6×10^{-5} M(5), 5ml kloroform+0.2 ml abs. etanol
.... : 1.6×10^{-5} M(5), 5ml kloroform+0.2 ml 0.1 M KSCN
- - - : 1.6×10^{-5} M(5), 5ml kloroform+0.2 ml 0.1 M NaSCN

BÖLÜM 6. VARILAN SONUÇLAR

4'- Hidroksi benzo[15-crown-5]'in, 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen ile verdiği kondenzasyon reaksiyonundan yeni bir madde olan (1) sentez edilmiştir. Bozunma noktası 200°C'in üzerinde olan (1) molekülü, bakırftalosiyanın sentezi amacı ile kullanılmış ve okta-benzo[15-crown-5]süstitüe bakırftalosiyanın (5) elde edilmiştir.

Laboratuvar denemeleri (5)'in bir çok organik çözücünde çözünür özellikte olduğunu göstermiştir. (5)'in U.V.-Görünür Bölge spektrumlarının çözücüye bağlı olduğu, ftalosiyanine has $\pi \rightarrow \pi^*$ (Q bandı) geçişlerinden moleküllerin, çözücünün polaritesine de bağlı olarak monomer veya agregatlar halinde bulunabileceği düşünülmüştür.

(5)'in diğer metal ftalosiyanın türevlerinin sentezi için (1) molekülünün dinitril türevi (2), sentez edilmiş, bu maddenin uygun metal tuzları ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlarından (6), (7), (8) yapıları izole edilmiştir.

(5)'in U.V.-Görünür Bölge spektrumunun, belli miktarlarda ilave edilen K^+ ve Na^+ tuzları etkisiyle bir miktar değiştiği ama bu değişimin tetra(15-crown-5)süstitüe ftalosiyanın[21] ile aynı şartlarda meydana gelen şiddetli değişmeler yanında ihmal edilebilecek değerde olduğu görülmüştür. Bu durumda taç eter gruplarının alkali metal iyonları ile moleküler arası değil molekül içi kompleksler oluşturduğu dolayısıyla ftalosiyanın birimlerini üstüste sıralanmaya yöneltmediği anlaşılmıştır. Moleküler düzeyde agregasyonun tetra(15-crown-5)süstitüe ftalosiyanine göre daha zayıf olduğu sonucuna varılmıştır.

(5)'in alkali metal iyonu bağlama kabiliyetinin $K^+ > Na^+ > Rb^+ > Cs^+ > Li^+$ sırasına göre en yüksek K^+ 'da olduğu, alkali metal pikratları kullanılarak yapılan ekstraksiyon denemelerinden anlaşılmıştır.

Taç eterlerin oksimetil köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanimler yanında, koruyucu grup olarak tosil içiren azametil köprülü okta süstitüe bakırftalosiyanim (9) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Saflaştırılmış (9)'un birçok organik çözücüde iyi çözüldüğü tespit edilmiştir. (9)'un U.V.-Görünür Bölge spektrumu oksimetil köprülü analog bileşik olan (5)'in U.V.-Görünür Bölge spektrumu ile mukayese edilirse süstitüent farklılığı dolayısıyla spektrumda büyük bir değişiklik gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BEKAROĞLU, Ö., TAN, N., Genel Kimya Teori ve Problemler, 1986.
- [2] BEKAROĞLU, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fak., İstanbul, 1972.
- [3] MOSER, F.H., The Phthalocyanines Volume I Properties, pp.1-3, 1983.
- [4] MOSER, F.H., The Phthalocyanines Volume II Manufacture and Applications pp. 1-3, pp. 53-72, 1983.
- [5] VENKATARAMAN, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, University of Bombay Vol.II, pp. 1118-1124, 1952.
- [6] LUTTRINGHOUS, A., Neuartige Dioxybenzol-und Dioxynaphtalinöther, Ann.Chem., Band. 528, pp. 181-223, 1937.
- [7] PEDERSEN, C.J., Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., Vol.89, pp. 2495-2500, 1967.
- [8] VÖGTLE, F., WEBER, E., Neutrale Organische Komplex Liganden und ihre Alkali komplexe, I-Kronen ether, Cryptanden, Podanden, Kontakte, Vol.77, pp. 11-28, 1977.
- [9] PEDERSEN, C.J., Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., Vol.92, pp. 386-391, 1970.
- [10] CHRISTENSEN, J.J., EATOUGH, D.J., IZATT, R.M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidantate Macrocyclic Compounds. Chem. Revs. Vol.74, pp. 351-384, 1974.
- [11] PEDERSEN, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., Vol.89, pp. 7017-7036, 1967.
- [12] PATAI, J., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues, Part 1, New York, 1980.
- [13] LUIS, S.V., BURGUETE, M.I., SALVADOR, R.V., Synthetic Methods for Benzo-Crown Ethers, J. Chem. Research(S), pp. 62-63, 1990.

- [14] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds
Virginia Commonwealth University, Chapter: 1-4,
Virginia 1979.
- [15] BROWN, G.H., WOLKEN, J.J., Liquid Crystals and Biological
Structures pp. 1-44, New York, 1979.
- [16] GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of NN'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])
diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel
(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II),
and Uranyl(VI), J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 2537-2541,
1983.
- [17] AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of SS'-Bis(4'-
benzo[15-crown-5])dithioglyoxime and its Complexes with
Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium
(II), Platinum(II) and Platinum(IV), J. Chem. Soc. Dalton
Trans, No: 8, pp. 1827, 1987.
- [18] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö.,
Synthesis and Complexation of 1,2-Bis(2,3,5,6,8,9,11,12-
octahydro-1,4,10,13,7-benzo tetraoxa-azacyclopentadecin
7-yl)glyoxime, J. Chem. Research(S) pp. 146-147, 1990.
- [19] AHSEN, V., MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.,
ZEHNDER, M., Synthesis and Complexation of 1,2-Bis[(mono-
aza[15]crown-5)-N-yl]glyoxime. Crystal Structure of
(1,2-Bis[(monoaza[15]crown-5)-N-yl]glyoximate)palladium(II),
Helvetica Chimica Acta Vol.73, pp. 174-179, 1990.
- [20] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel,
Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties
J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 932-933, 1986.
- [21] AHSEN, V., YILMAZER, E., ERTAŞ, M., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and
Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of
a Novel Soluble Crown-ether-containing Phthalocyanine,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 401-406, 1988.
- [22] SIRLIN, C., BASIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E.,
BEKAROĞLU, Ö., Ion channel containing mesophases. Structural
Characteristics of Condensed Phases of Crown-Ether Substitu-
ted Phthalocyanines, Chem. Physics Letters, Vol.139, Number
3,4, pp. 362-364, 1987.
- [23] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and
Characterization of Germanium Phthalocyanines containing
Crown Ether Moieties, J. Chem. Research(S), pp. 234-235,
1988.

- [24] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Crown-Ether-Containing Phthalocyanines with Group-IV A Elements, Helvetica Chimica Acta, Vol.71, pp. 1616-1621, 1988.
- [25] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and its Alkali Metal Binding Property, Makromol. Chem., Rapid Commun. 8, pp. 243-246, 1987.
- [26] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö., Novel Phthalocyanines with Aza Crown Ether Moieties, Chem. Ber. 122, pp. 1073-1074, 1989.
- [27] BARDIN, M., BERTOUNESQUE, E., PLICHON, V., SIMON, J., Electrochemistry of Lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine Films, J. Electroanal. Chem. 271, pp. 173-180, 1989.
- [28] CAN, Ş., Tac Eterli Bir Salisilaldimin Schiff Bazı Sentezi ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve UO_2 (IV) ile Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, 1988.
- [29] GARDNER, P.D., Organic Peracid Oxidation of Some End Esters Involving Rearrangement, J. Am. Chem. Soc., Vol.78, pp. 3421-3424, 1956.
- [30] WADA, F., ARATA, R., GOTO, T., KIKUKAWA, K., MATSUDA, T., New Application of Crown-Ethers. III. Synthesis of 4'-Hydroxy benzo Crown Ethers and Their Bis(Benzo Crown Ether)s Linked by Poly(oxyethylene)Chain, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.53, pp. 2061-2063, 1980.
- [31] 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.
- [32] GÜL, A., 5,6-Dihidrosiklopent(f.g)asenaftilen 1,2-Diondioksim ve N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5])diaminoglioksim Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü, 1983.
- [33] 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.
- [34] KOELSCH, C.F., WHITNEY, A.G., The Rosenmund-von Braun Nitrile Synthesis, J. Org. Chem. Vol.6, pp. 795-803, 1941.

- [35] FRIEDMAN, B., SHECHTER, H., Dimethylformamide as a Useful Solvent in Preparing Nitriles from Aryl Halides and Cuprous Cyanide Cyanide; Improved Isolation Techniques, J. Org. Chem. Vol.26, pp. 2522-2524, 1961.
- [36] CLARK, J.H., DUKE, C.V.A., MILLER, J.M., BROWN, J.S., Evidence for the Existence of Cu^+ and $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ in supported Copper Cyanide, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 877, 1986.
- [37] PERRIN, D., ARMAREGO, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals Second Edition, pp. 846, 1980.
- [38] PATAI, S., The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of the Amino Group, pp. 675-676, 1968.
- [39] OSKAY, E., Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Sayfa 285, 1975.
- [40] BELLAMY, L.J., The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3. Edition pp. 406-407, 1975.
- [41] CHAVEZ, F., and SHERRY, A.D., A Simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles, J. Org. Chem. Vol.54, No.12, pp. 2990-2992, 1989.
- [42] SKOOG, D.A., WEST, D.M., Principles of Instrumental Analysis, pp. 155, 1971.
- [43] VERMEHREN, P., Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninat-ruthenium(II), Osmium(II) und Tetrabenzoporphyrinat-ruthenium(II)-Komplexen, Doktora Tezi, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1989.

EKLER

Tablo A.1. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Verileri ve Elementel Analiz Değerleri

Tablo A.2. Sentezlenen Maddelerin Karakteristik I.R. Bandları

Tablo A.3. Sentezlenen Maddelerin ¹H-NMR Verileri

Tablo A.4. U.V.-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu Verileri



Tablo A.1. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Verileri ve Elementel Analiz Değerleri

Madde	Renk	% Verim	ELEMENTEL ANALİZ		
			C	H	N
1	Beyaz	44.0	51.92 (52.18)	5.48 (5.35)	-
2	Sarı	34.0	62.16 (63.32)	5.99 (6.15)	4.01 (3.83)
5	K.Yeşil	37.0	61.60 (61.95)	5.78 (6.02)	3.97 (3.80)
6	Mavi-Yeşil	24.5	61.81 (62.06)	6.63 (6.03)	4.51 (3.81)
7	Mavi-Yeşil	12.8	59.50 (59.08)	5.63 (5.74)	3.29 (3.63)
8	Lacivert-Mavi	22.6	59.80 (62.05)	5.72 (6.03)	4.14 (3.81)
3	Şeffaf, Renksiz	90.0	57.09 (57.65)	6.37 (6.22)	3.66 (3.20)
4	Krem	65.0	50.41 (57.65)	5.47 (5.15)	2.60 (2.47)
9	Mavi	23.0	58.59 (58.09)	5.48 (5.44)	6.60 (5.21)

Teorik değerler, parantez içinde verilmiştir.

Tablo A.2. Sentezlenen Maddelerin Karakteristik I.R. Bandları

	(CH) arom.	(CH) alif.	C≡N	C=N	Ar-N	R-SO ₂ -NHR	Ar-O-C	C-O-C	N-H	C-H	C-Br
1 -	3070	2920- 2870					1260 1220	1180 1125			620
2 -	3070	2920 2870	2220				1260 1220	1180 1125			
5 -	3070	2920 2870		1640			1260 1220	1180 1125		750	
6 -	3070	2910 2860		1640			1260 1220	1180 1125		750	
7 -	3060	2910 2860		1640			1260 1215	1170 1120		750	
8 -	3070	2910 2860		1640			1260 1220	1180 1125		750	
3 -	3050	2835 2905 2920				1335 1175 1160	1285		850(rock.) 1135 3140(str.)		
4 -	3050	2910 2850			1340	1160 1180	1260 1230	1130			
9 -	3050	2915 2860		1640	1340	1160 1180	1260 1230	1130		750	

Tablo A.3. Sentezlenen Maddelerin ¹H-NMR Verileri

	-NH-Tos.	CH arom.	Tos. CH arom.	Tag eter CH arom.	Ar-CH ₂	Tag eter CH ₂ alif.	Tos. CH ₃
^a 1		7.76(2H, s)		6.82-6.38 (6H, m)	4.98(4H, s)	4.11-3.71(32H, m)	
^a 2		8.04(2H, s)		6.84-6.37 (6H, m)	5.10(4H, s)	4.10-3.58(32H, m)	
^a 6		8.02(8H, s)		6.78-6.35 (24H, m)	5.07(16H, s)	4.11-3.68(128H, m)	
^b 3	9.8(1H, s) (D O ile kaybolur)		7.60-7.56(2H, d) 7.34-7.30(2H, d)	6.79(1H, d) 6.67(1H, d) 6.56(1H, m)		3.96-3.33(16H, m)	2.32(3H, s)
^a 4		7.28(2H, s)	7.56-7.51(4H, d) 7.37-7.32(4H, d)	6.66(2H, d) 6.61-6.37(4H, m)	4.71(4H, s)	4.08-3.72(32H, m)	2.44(6H, s)

s : tek (single) a : Spektrum CHCl₃'de çekilmiştir.
m : çok (multiple) b : Spektrum DMSO'da çekilmiştir.
d : dublet (çift)

Tablo A.4. U.V.-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu Verileri

Madde	Kullanılan Çözücü	$\lambda_{\max}$ (log ϵ)
5	Piridin	311(4.52); 335(4.82); 632(4.43); 685(4.78)
5	Kloroform	311(4.93); 348(4.97); 650(4.64); 690(4.88)
6	Kloroform	239(4.89); 285(4.73); 332(4.27); 640(.415); 670(4.34)
7	Kloroform	250(4.88); 300(4.97); 335(4.88); 640(4.72); 685(4.88)
8	Kloroform	282(4.97); 339(4.93); 620(4.73); 678(5.08)
9	Kloroform	240(5.32); 342(4.97); 616(4.67); 655(4.63); 684(5.44)

ÖZGEÇMİŞ

Sevgi Sarıgül, 1958 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Balıkesir'de tamamladıktan sonra 1977'de Hacettepe Üniversitesi Yabancı Diller Bölümünde bir yıl İngilizce hazırlık sınıfında okudu. 1982'de Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirdi. Bir yıl serbest çalıştı. 1983-1986 yılları arasında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı. Bu Üniversitede Yüksek Lisans derecesini aldı. Eylül 1986'dan beri İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evlidir.