

SUBSTİTUE FTALOSİYANİNLER İÇİN YENİ BAŞLANGIÇ
MADDELERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Haziran 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Temmuz 1992

Tez Danışmanı

: Prof.Dr.Üzer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof.Dr.Ali İhsan OKUR

Prof.Dr.Ahmet GÜL

ÖNSÖZ

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

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

Şekillerin çizimlerinde yardımlarını gördüğüm Kimya Müh.Eyüp YAHŞİ'

Tezi büyük bir titizlikle daktilo eden Sayın Müzeyyen GÜNAÇIK'a teşekkürü borç bilirim.

İstanbul, 1992

İsmail YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanınlar	3
2.2. Taç Eterler	9
2.3. Taç Eterli Ftalosiyanınlar	12
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	27
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	28
3.1. Maddeler	28
3.2. Aletler	28
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	29
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin	
Sentezi	29
4.1.1. 4,5 Dibromo α -Ksilen Sentezi	29
4.1.2. 1,2 Dibromo-4,5-Bis(Bromometil)	
Benzen Sentezi	30
4.1.3. Hidrazobenzen Sentezi	30
4.1.4. 2,3-Difenil-6,7-Dibromo-1,2,3,4-	
Tetrahidro Ftalazin İçin Ftalosiyanın.....	
Denemeleri	31
4.1.6. Klor-Amfi-Glioksim Sentezi	32
4.1.7. Klor-anti-Glioksim Sentezi	33
4.1.8. 2(1H)-Kinoksalinonaksim-Sentezi	33
4.1.9. 2,2'-Hidrazokinoksalin Sentezi	33
4.1.10. 2,3-Bis(2-Kinoksalino)-6,7-.....	
Dibromo-1,2,3,4-Tetrahidroftalazin Sentezi.....	34
4.1.11. 2,3-Bis(2-Kinoksalino)-6,7 Dibromo-	
1,2,3,4-Tetrahidro Ftalazin İçin	
Ftalosiyanın Denemeleri	35
4.1.12. 1,11-Dikloro-3,6,9-Trioksaundekan	
Sentezi	35
4.1.13. Benzo[15-Crown] Sentezi	36
4.1.14. 4'-Nitro Benzo [15-Crown-5] Sentezi.....	37
4.1.15. 4'-Aminobenzo [15-Crown-5] Sentezi	37
4.1.16. 4'-Asetilamino [15-Crown-5] Sentezi	38
4.1.17. 4'-Asetilamino-5'-Nitrobenzo [15-Crown-5].....	
Sentezi	38
4.1.18. 4'-Amino-5'-Nitrobenzo [15-Crown-5] Sentezi	39
4.1.19. 4'-p-Tolilsulfonilamino-5'-Nitrobenzo	
[15-Crown-5] Sentezi.....	40

4.1.20. 1,2-Bis (Bromometil) Benzen Sentezi	40
4.1.21. 1,2-Bis {[(5'-Nitrobenzo-15-Crown-5)..... 4'-il] p.Tolilsülfonil} Azametil} Benzen Sentezi	41
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	43
5.1. 2,3-Difenil-6,7-Dibromo-1,2,3,4-..... Tetrahidroftalazin	43
5.2. 2,3-Bis (2-Kinoksalino)-6,7-Dibromo-..... 1,2,3,4- Tetrahidroftalazin	46
5.3. 4'p.Tolilsülfonil Amino-5'Nitro Benzo [15-Crown-5]	48
5.4. 1,2-Bis {[(5'NitroBenzo-15-Crown-5) 4'il]..... p.Tolilsülfonil} Azametil} Benzen	51
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	57

ÖZET

Ftalosiyoninler genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri metal tuzları arasındaki reaksiyondan elde edilebilirler. Ayrıca O-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile bakır siyanür arasındaki reaksiyonda diğer bir elde türüdür.

Bu çalışmada, ftalosiyanın sentezi için yeni başlangıç maddeleri yapılmıştır. Bu maddeler sırasıyla ; 2, 3 - difenil-6-7- dibromo-1, 2, 3, 4-tetrahidroftalazin (1); 2, 3-bis (2-kinaksalino)-6,7-dibromo-1, 2, 3, 4-tetrahidroftalazin (2) ve 1, 2 -Bis{[(5-nitrobenzo-15-Crown-5) 4'-il] p.tolilsülfonil} azametil} benzen (4)'dir. Hidrazobenzen ve 1,2-dibromo-4, 5 bis (bromometil) benzen'in, N,N-dimetil anilin'deki ekzotermik reaksiyonundan (1) elde edilir. 2,2'-hidrazokinoksalin ve 1, 2-dibromo-4, 5-bis (bromometil) benzen'in DMF'deki reaksiyonundan (2) elde edilir. Benzo (15-crown-5)'den çıkılarak, sırasıyla, nitroamino-, (asetilamino), (asetil amino) nitro- ve 4' amino-5'-nitrobenzo (15-crown-5) elde edilerek, bazik ortamda p-tolilsülfonil klörür ile tosillenmesinden, 4'-p-tolilsülfonilamino-5'-nitrobenzo [15-crown-5] elde edilir (3)'ün, 1,2- bis (bromometil) benzenle DMF'deki reaksiyonundan (4) elde edilir.

Bu reaktanlarla, TMÜ, piridin, DMF ve Kinolin'de yapılan ilk ftalosiyanın denemelerinden olumlu bir sonuç alınamamıştır.

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

SUMMARY

SYNTHESIS OF NEW REACTANTS FOR THE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

The importance of the rapidly developing coordination chemistry in our daily life is increasing continuously.

Coordination compounds or metal complexes are compounds that contain a central atom or ion, usually a metal ion surrounded by a cluster of ions or molecules which is called ligand. The complex tends to retain its identity even in solution, although partial dissociation may occur. Ligands are considered to be Lewis bases which donate electrons (usually one electron pair per donor group) to the metal ion acting as a Lewis acid.

The metal atom is referred to as the central metal atom or coordinated metal atom or ion. All of the groups attached directly to the central metal are coordinating groups or ligands. A ligand attached directly through only one coordinating atom is called a monodentate, "onetoothed" ligand. Carbonmonoxide and chloride ion for example are monodentate ligands. A ligand that may be attached through more than one atom is multidentate, the number of actual coordination sites being indicated by the terms bi, tri, tetra etc. prefixes. Multidentate ligands attached to a central metal by more than one coordinating atom are called "chelating ligands". Their complexes are called chelates. The ligands directly bonded to the metal are said to be in the inner coordination sphere, and the counter ions that balance out the charge remaining on the complex after the coordination number of the central metal has been satisfied are said to be outer sphere ions.

The complexes of transition metals with various ligands are known since Werner. The stable complexes of the macrocyclic polyethers with alkali and alkaline-earth metal salts are important subjects of intensive investigations since the works of Pedersen in 1967. Pedersen prepared more than 60 compounds in order to ascertain the optimum ring size and the preferred constitutional arrangement of oxygen atoms in the

macrocycles for them to complex with a wide variety of cationic species.

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

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

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

The stability of copper phthalocyanine to light acids and alkalis makes these coloured valuable as pigment for painting on paper or textile goods. The phthalocyanine pigments are also used in colouring paper, rubber, plastics and linoleum.

Metal phthalocyanines can be prepared as follows:

1- The reaction of phthalonitrile or its substitution products with metal or metal salts.

2- The reaction of phthalic anhydride, phthalimide or their substitution products with urea in the presence of metallic salt.

3- The reaction of ortho-dihalogenated aromatic compounds with metal cyanides.

4- Direct addition of metals to metal free phthalocyanine or metal interchange with other metal phthalocyanines under suitable conditions.

The radius of the cavity in the center of phthalocyanine molecule measures approximately 1.35⁰A according to X-ray diffraction data. All of the metallic phthalocyanine complexes which resist the attack of mineral acids contain metals whose normal effective radii are of this order of magnitude. Larger or smaller atoms can be demetallized by acids. The order of stability of complexes of phthalocyanine with +2 metal ions is that expected on the basis of the Irving-Williams series except that the square planar ligand favors the d⁸ configuration of nickel (II). The order Ni²⁺ Cu²⁺ Fe²⁺ Zn²⁺.

Most of the unsubstituted phthalocyanines can exist in two crystalline modifications, which differ from each other in solubility, shade and thermodynamic stability. The metastable form is termed the "alpha" modification, the more stable form is termed the "beta" modification. The two forms are readily identified by their x-ray diffractions patterns.

The more stable beta modifications of the phthalocyanine pigments are produced when they are treated with organic solvents, the rate of phase change being dependent upon the temperature and the nature of the solvent. The metastable alpha forms of the phthalocyanine pigments are produced when they are precipitated from polar or saltforming solvents.

The alpha forms revert spontaneously to the beta modifications when they are heated 200⁰C, or when they are exposed, even at room temperature, to many organic solvents, particularly those of aromatic character.

In the present work, we have synthesized for the first time 2,3-diphenyl-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine; 2,3-bis(2-quinoxalinol-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine and 1,2-bis{[(5'-nitrobenzo-15-Crown-5) 4'yl] p.tolyl-sulphonyl} azamethyl} benzene. The latter contains two benzo [15-crown-5] moieties bridged with azamethyl groups.

2,3-diphenyl-6,7-dibromo- 1,2,3,4- tetrahydro phthalazine (1) was obtained by exothermic reaction of hydrazobenzene with 1,2-dibromo-4,5 bis (bromomethyl) benzene in N, N-dimethylaniline (Fig-1).

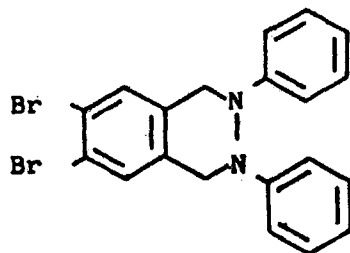


Fig:1. 2,3-Diphenyl-6,7-Dibromo-1,2,3,4- Tetrahydrophthalazine(1)

In the I.R. spectrum, characteristic absorption bands of the (1) are observed at 3050 cm^{-1} (CH aromatic); 2850 , 2820 cm^{-1} (CH aliphatic); 1340 cm^{-1} (Ar-N); 620 cm^{-1} (C-Br). In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (1) two aromatic protons of phthalazine core are observed as singlet at 7.60 ppm ; four methylenic protons appear as singlet at 4.60 ppm ; ten protons of two phenyl substituents appear as multiplet at $6.80\text{--}7.20\text{ ppm}$.

2,3-Bis (2-quinoxalino)-6,7-dibromo-1,2,3,4- tetrahydro phthalazine (2) was obtained by the reaction of 2,2'- hydrazoquinoxaline with 1,2-dibromo-4,5 bis (bromomethyl) benzene, in dry DMF for 12h at 120°C (Fig-2).

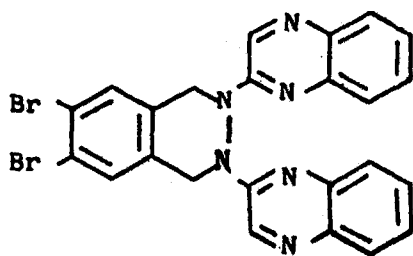


Fig:2. 2,3-Bis(2-quinoxalino)- 6,7-Dibromo-1,2,3,4- Tetra Hydrophthalazine.(2)

In the I.R. spectrum of (2), are observed at 3050 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$); $2920, 2890\text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$); 1605 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); 620 cm^{-1} ($\text{C}-\text{Br}$). In the $^1\text{H-NMR}$ of (2), two azomethine protons of quinoxaline are observed as singlet at 8.90 ppm ; two aromatic protons of phthalazine core appear as doublet at $7.80-8.00\text{ ppm}$; eight aromatic protons of quinoxalines appear as multiplet at $7.20-7.60$; four methylenic protons appear as doublet at $4.20-4.25\text{ ppm}$.

The first step for the synthesis of azamethyl bridged bis (crownethers) was the synthesis of 4'-amino-5'-nitrobenzo [15-Crown-5] which was tosylated with p.toluensulphonyl chloride in pyridine at $5-10^\circ\text{C}$ to obtain 4'-p.tolylsulphonyl amino-5'-nitro benzo [15-Crown-5] (3)

1,2-Bis{[[[(5'-nitrobenzo-15-Crown-5) 4'-yl] p.tolylsulphonyl] azamethyl} benzene (4) was obtained by the reaction of (3) with 1,2 (bromomethyl) benzene, in dry DMF for 3h at 140°C (fig.3.).

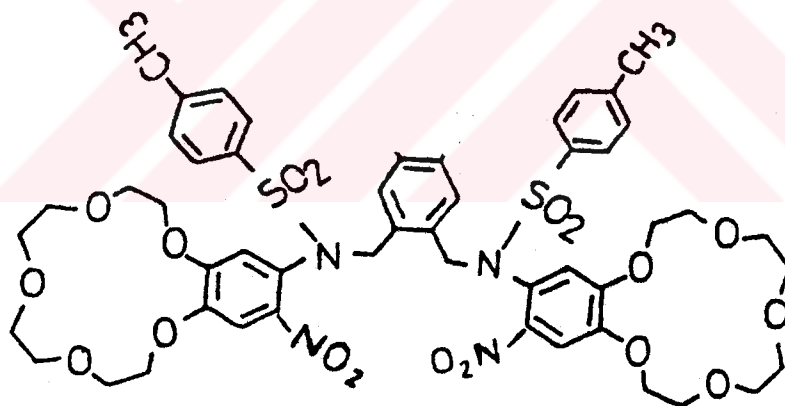


Fig:4. 1,2-Bis{[[[(5'-Nitrobenzo-15-Crown-5) 4'-yl] p.tolylsulphonyl] Azamethyl} Benzene (4)

In the I.R. spectrum of (4), are observed at 3050 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$); $2910, 2850\text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$); 1340 cm^{-1} ($\text{Ar}-\text{N}$); $1230, 1260\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$); $1160, 1180\text{ cm}^{-1}$ (SO_2); 1555 cm^{-1} ($\text{Ar}-\text{NO}_2$). In the $^1\text{H-NMR}$ of (4); sixteen aromatic protons of (4) come out as multiplet between $7.56-7.32\text{ ppm}$; thirty two aliphatic etheric protons of crown ethers appear at $4.10-3.72\text{ ppm}$; six methyl protons of tosyl group is observed as singlet at 2.44 ppm .

The preliminary experiments to prepare new phthalocyanines from the newly synthesized reactants (1), (2) and (4) with CuCN in pyridine, DMF, TMU or quinoline unfortunately gave no positive result.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri üzerinde ilk modern çalışmaları Alfred Werner başlatmıştır. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atom veya iyonunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkiliyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligandlar, metale verebilecek serbest elektron çiftleri içerdiğinden birer Lewis bazı, metaller ise Lewis asididir. Bağ oluşumunda ligandların donör özelliklerinin büyük önemi vardır. Eğer ligand sadece bir donör atom içeriyorsa, bu tür ligandlar tek dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlama sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiği olarak adlandırılır [1]. Metal içeren ftalosiyanınler şelat bileşiğine örnek olarak gösterilebilir.

Günümüzde koordinasyon bileşikleri iki kısımda incelenir:

- 1- Klasik koordinasyon bileşikleri,
- 2- Organometalik bileşikler

Klasik koordinasyon bileşikleri genellikle yüksek değerlikli metal iyonları ile donör atomları V. VI. ve VII. grup elementleri olan ligandlar arasında oluşur. Bu tip bileşiklerde ligandın σ -donör özelliği fazla, π -donör veya π -akseptör özelliği zayıftır [2].

Organometalik bileşiklerde ise metal nötral veya düşük değerlikli olmalı ve metal ile koordine olan ligandlardan en az bir tanesi karbon donör atomuna sahip olmalıdır (ancak bağ tabiatlarının benzerliğinden dolayı metal nitrozilleri ve diazot bileşikleri de bu sınıfta incelenir).

Koordinasyon bileşiklerine başarı ile uygulanabilen bağ teorilerinden ilki 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. Kristal-alan teoride ise metal ile ligand arasındaki bağın iyonik karakter taşıdığını savunmakta ve valens bağ teorisi ile yapısı açıklanamayan birçok molekülün yapısı aydınlatılabilmektedir. Bu arada ortaya atılan ligand-alan teorisi ile de komplekslerin elektronik spektrumlarında yük transfer reaksiyonları açıklanabilmektedir.

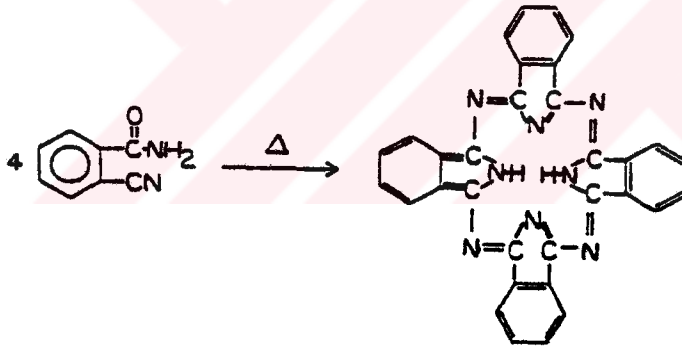
Koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları şöyle sıralanabilir: Polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, tekstil sanayiinde boyar madde, metal iyon ekstraksiyonlarında, ilaç sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidant dezenfektan, fungusit, insektisit ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Ancak her geçen gün kullanım alanları artmakta ve yeni bileşikler sentezlenmektedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler:

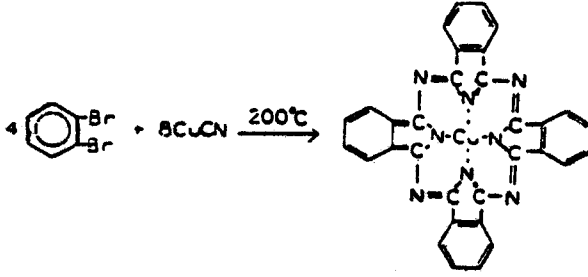
Ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirazin içeren çok koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluşturlar. Bu bileşikler parlak mavi, yeşil tonlardadır. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışıığa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

Ftalosiyonin 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.).



ŞEKİL: 2.1.1. Serbest Ftalosiyanin Sentezi.

1927'de Dresbach ve Vander Weid tarafından ikinci defa phthalosiyanin sentezi gerçekleştirildi. Dresbach ve Vander Weid bu reaksiyonu o-dibromobenzen, bakır (I) siyanür ve piridin kullanarak, yaklaşık % 23 verimle gerçekleştirip bakır ftalosiyanini elde ettiler (Şekil-2.1.2.).



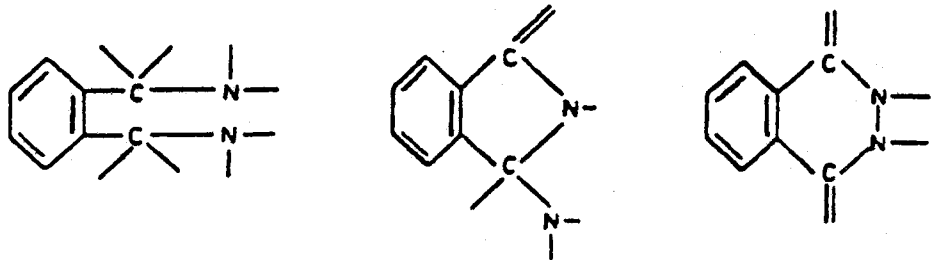
ŞEKİL: 2.1.2. Bakır Ftalosiyanin Sentezi.

Ftalosiyonin üçüncü kez 1928'de, ftalimid üretimi esnasında demir bir reaktörde çözünmüş haldeki ftalikanhidrit içerisinde amonyak geçirilirken tesadüfen dikkati çekmiştir. Bu reaksiyonda görülen koyu mavi renkli madde Dunworth ve Drescher tarafından izole edilerek demir ftalosiyanin olduğu kanıtlanmıştır.

1929'da Londra Üniversitesinde Linstead tarafından sentezlenen demir ftalosiyaninin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri açıklandıktan sonra diğer geçiş metallerinin de ftalosiyanin türevleri elde edilmiştir.

1930'dan sonraki dönemde ftalosiyaninlerin X-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarıiletkenlik özellikleri araştırılmıştır.

Ftalosiyoninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil gurupları aromatik gruba doğrudan bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli bir diğer şart da karboksi veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır (Şekil-2.1.3.).

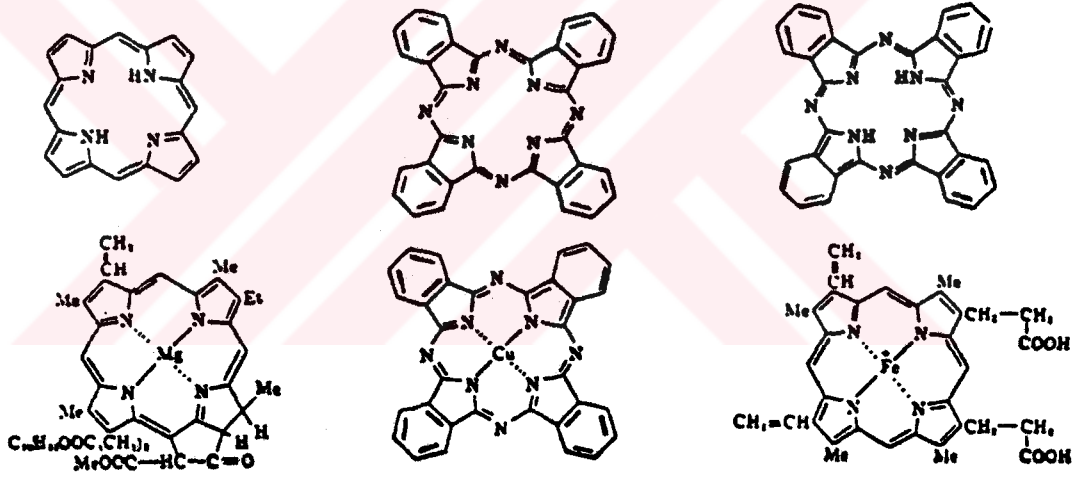


ŞEKİL: 2.1.3. Ftalosiyanin Eldesinde Kullanılan Bazı Reaktifler.

Ftalosiyenin sentezinde ilk basamakta 1, 3-diiminoisoindolin oluşur. Ftalosiyeninler, daha sonraki basamakta uygun çözücü içinde geçiş metali tuzlarıyla 1,3-diiminoisoindolin'in ısıtılmasıyla elde edilirler.

Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin yapıda olup, dört isoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Bundan ötürü metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlerinkine kıyasla daha düşüktür. Metal içeren ftalosiyoninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar.

Ftalosiyoninlerin, yapı olarak yeşil yaprakların pigmenti olan klorofil ve kaga renk veren hemin'ile yakın benzerliği vardır (Şekil-2.1.4)



ŞEKİL: 2.1.4. Porfirin Halkasının Tabii ve Sentetik Anologları
a) Porfirin, b) Tetrabenzotetraaza Dehidroporfirin,
c) Metalsiz Ftalosiyenin, d) Klorifila,
e) Bakır Ftalosiyenin, f) Hemin.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan isoindol'ün hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Metal içeren ftalosiyeninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali

metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitlerle, sulu alkol hatta su ile muamele edildikleri zaman metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkolda oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzlarıyla muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile Lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Bazı türleri inert ortamda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışında diğer anorganik asitlerle muamele edildiği zaman yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi, metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo aromatik karakter taşımasıdır. Ancak, berilyum, kalay, kurşun ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyeninler kararlı değildirler. Bu komplekslerin kararlılığı ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin ortasındaki boşluğun çapına uygun olması ile gerçekleşir. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür.

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünmeme özelliğine karşılık, kovalent türde olanlar, bazı organik çözücülerde çözünürler. 1-Kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde sıcakta orta derecede çözünürler. Buna karşılık, Ftalosiyenirlere taç eter gibi çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir.

Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimid'e dönüşür.

Bakır ftalosiyenin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyeninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyoninlerin özellikle demir ftalosiyoninin ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyonin varlığında benzaldehit benzoik asite hava ile oksitlenebilir.

Ftalosiyoninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu metalleriyle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. Co Cl₂'deki Kobalt'ın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyoninlerin düzlemsel konfigürasyonları ftalosiyonin yapısal kararlılığını gösterir.

Substitue olmamış ftalosiyoninlerin iki kristal formu vardır; α -yapısı ve β -yapısı. Bu iki form arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkı vardır. β -formu, α -formuna kıyasla daha karardır.

Meta stabil α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanarak elde edilebilir. Derişik sülfirik asit içinde çözülmüş ftalosiyoninin hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi sağlanabilir. Daha karardlı olan β -yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α -yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa veya aromatik karakterde organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısına dönüşür. Metal ftalosiyoninlerin başlıca sentez yöntemleri aşağıda belirtilmiştir

[3]:

- 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) o-siyano benzamid'in bir metal ile reaksiyonundan
- 4) 1, 3-Diiminoizindolin'in hidrofilik çözücü içerisinde, bir metal tuzu ile olan reaksiyonundan.

Metal ftalosiyanin sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin havada yükseltgenme reaksiyonlarında, atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasfiyesinde katalizör olarak kullanılır. Demir, bakır, nikel, kobalt, palladyum ftalosiyaninler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyaninler yakıt hücrelerinde katalizör olarak önemlidir. Metallsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel, platin ftalosiyaninler hidrojenlenme katalizörü olarak; bakır ftalosiyanin ile diklorotitanyum ftalosiyanin polimerizasyon katalizörü olarak kullanılır. Metal ftalosiyaninler havadaki bakteri, virüs ve hidrokarbon gibi tüm kirleticilerin yükseltgenerek temizlenmesinde katalizör rolü oynar.

Ftalosiyaninler renk verici özellikleri dolayısıyla alüminyum renklendirilmesinde, pigment olarak ise pvc, epoksi reçine plastik ve yanmaz plastik malzemesinin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan, çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar.

Ftalosiyaninler 1200-800⁰ F arası sıcaklıklarda fevkalade kaydırıcı özelliklere sahiptirler, bu sebeple otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağ olarak kullanılırlar. Silikon ve metallsiz ftalosiyaninler karışımı maddeler yağlayıcı olarak kullanılırlar. Penta eritrol esterleri ve bakır ftalosiyanin karışım ile hazırlanan gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik stabilite gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyaninlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyanin sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak, işaretlemeye kullanılırlar. Bakır ftalosiyanin mavileri askorbik asitle birlikte kullanılarak sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır.

2.2. Taç Eterler:

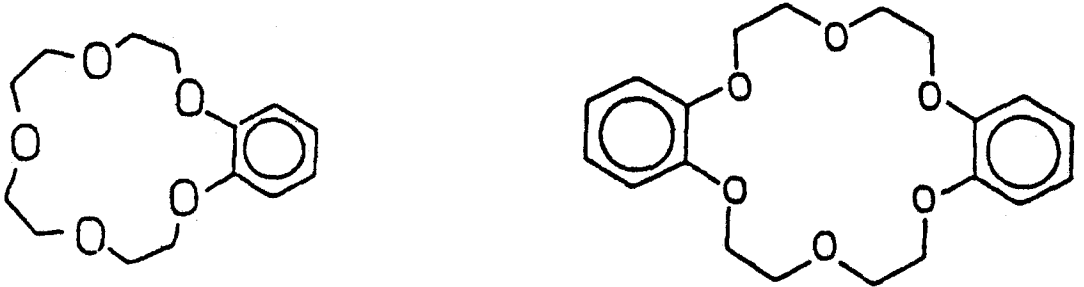
Sadece oksijen hetero atomu içeren tek halkalı polieterlere "taç eter" (crownether) denir. Makrosiklik eterler ilk kez 1937'de Luttringhaus tarafından incelenmiştir [4]. Oksijen hetero atomunu içeren değişik türdeki makroriklik bileşiklerin, alkali ve toprakalkali metaller ile kararlı kompleksler oluşturduğu ilk kez bulan pedersen'dir [5].

Taç eterlerin iç kısmı elektro negatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik yapıda bir iç oyuk ile, dış kısmında hidrofobik karaktere sahip esnek bir çevreden oluşmaktadır (Şekil-2.2.1.).

Makrosiklik polieterler bağ teşkil ederken bir takım konformasyonel değişimlere uğramaktadır. Esnek karakter taşıyan dış yapıdaki hidrofobik çevre, maddenin çözünebilir olmasında büyük katkısı vardır [6].

Taç eterlerin çözünürlükleri suda ve alkolda az olmasına rağmen aromatik çözücülerde iyi, metilenklörür ve kloroformda çok iyidir.

1967'de ilk defa pedersen tarafından sentez edilen dibenzo [18-crown-6] bileşiği metanolda çözünmez. Fakat bileşik sodyum iyonu bağladığı zaman çözünür hale geçer [7].



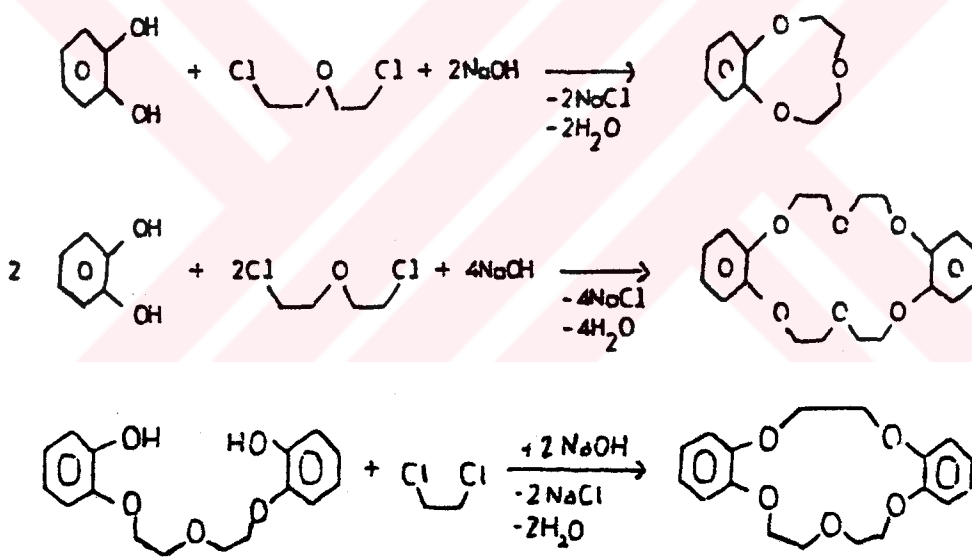
ŞEKİL: 2.2.1. Benzo[15-crown-5] ; Benzo[18-crown-6]

Yeni tip makrosiklik bileşikler genel olarak hidrofilik, esnek olmayan, elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı bir merkez ile esnek ve hidrofobik özellik gösteren yan gruplar içermektedir [8].

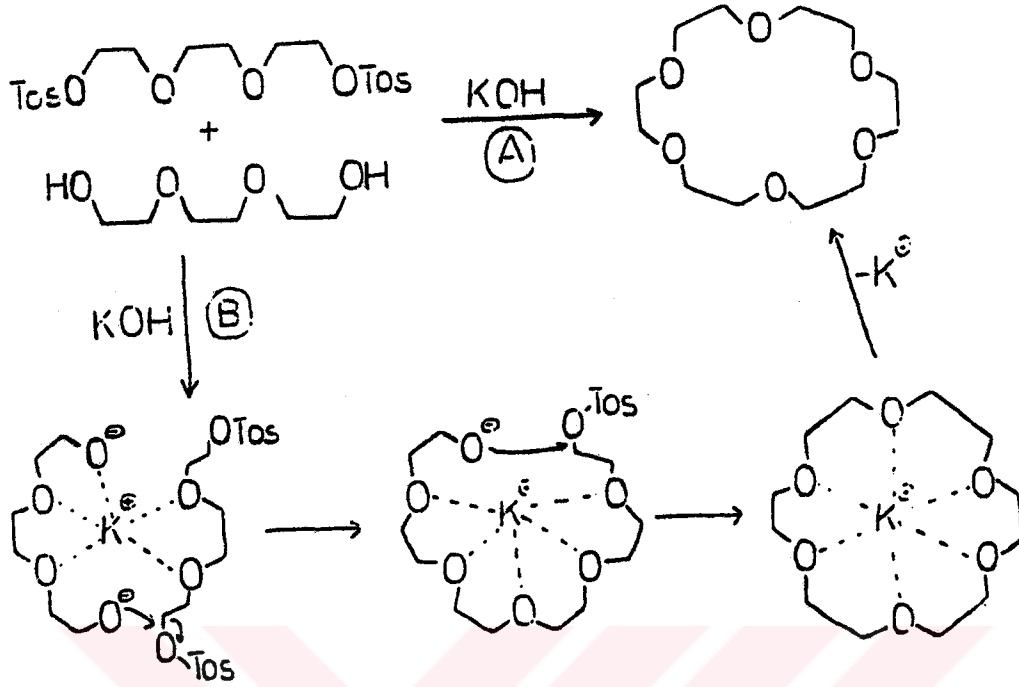
Ta eterlerin isimlendirilmesinde pedersen tarafından önerilen isimlendirme şöyledir [9].

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

Taç eter bileşikleri aromatik veya alifatik diol bileşikleri ile aromatik veya alifatik dihalojenrlerinden williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir [10] ekil-2.2.2.). Dihalojenrler yerine ditosilat bileşikleri de kullanılmaktadır [11] (ekil- 2.2.3).



ŞEKİL: 2.2.2. Taeterlerin Sentezi.



ŞEKİL: 2.2.3. Taç Eterlerin Sentezi.

Makrosiklik Ligantların alkali ve toprak alkali metal iyonları ile yaptığı bağlar, elektostatik yapıda olduğu kabul edilmektedir. Ligand üzerindeki bazik guruplar, küresel bir pozitif yük olan metal atomu üzerinde mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde yayılmıştır. Bu özellik tamamen ligandın geometrisi ve koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. K⁺ iyonunun bis [benzo-15-crown-5] ligandıyla vermiş olduğu kompleks, metal-ligand bağına tipik bir örnek olarak verilebilir. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yarı çapı ile kompleksin karakteristik özellikleri arasında önemli bir alaka vardır. İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen, K⁺, Ba²⁺ katyonları diğer küçük ve büyük katyonlara oranla, makrosiklik ligantlar tarafından daha seçimli bağlanırlar. Toprak alkali metal seçimliliğine, Ca⁴⁴ ve ⁴⁰Ca'nın disikloheksa (18-crown-6) kullanılarak ayrılması iyi bir örnek teşkil eder.

Benzo [18-crown-6] molekülünün K⁺ ve Ba²⁺; ile yaptığı komplekslerin stabiteleri diğer Na⁺, R⁺, Sr²⁺ iyonları ile yaptığı kompleks yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi K⁺ ve Ba²⁺

iyonlarının ligand kavitesine büyüklük olarak diğerlerine göre daha iyi uymasındandır.

Benzo [18-crown-6]'dan daha büyük polieter halkalarında 1:1 ve 1:2 komplekslerinin oluşması ihtimalinin artmasına bağlı olarak seçimlilik azalmaktadır. Deneysel veriler küçük makrosikliklerin küçük katyonları büyük makrosikliklerden daha iyi bağlayabileceğini oldukça doğrulamaktadır.

Taç eter gruplarındaki süstitüentlerin katyon seçimliliği ve kompleks stabilitesi üzerine etkileri bilinmektedir. Örneğin dibenzo [18-crown-6] molekülünün dinitro türevi DMF içerisinde, Na^+ katyonuna karşı, dibenzo [18-crown-6]'ya göre daha az bir afinite gösterir. Bunun sebebi (NO_2) grubunun elektron çekici özelliğinden ileri gelmektedir. Aynı moleküle (NH_2) grubu bağlandığında bu grubun elektron salıcı özelliğinden dolayı kompleks stabilitesi artacaktır. Aşağıda belirtilen değişik guruplar ile hazırlanmış komplekslerin stabileteleri hesaplanmış ve şöyle bulunmuştur:



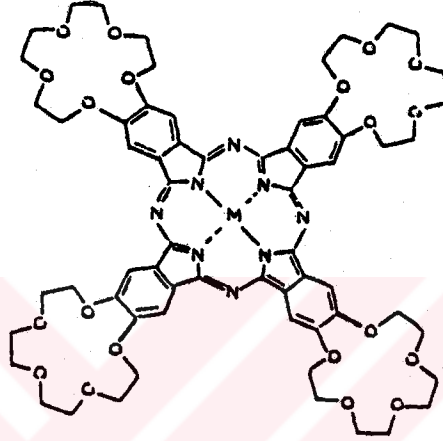
Benzo [15-crown-5] molekülünün 2'den 8'e kadar değişik uzunlukta üretilen zincirleri ile bağlanması neticesinde elde edilen bir (benzo 15-crown-5) bileşiklerinin K^+ iyonunu bağlama özellikleri incelenmiş ve K^+ iyonunun bis (benzo-15-crown-5) molekülü, taç eterlerin birbirine paralel hale gelmesini mümkün kılan bir zincir boyutunda maksimum kompleks stabiletesi göstermiştir [12].

2.3. Taç Eterli Ftalosiyenler:

Çok kararlı bir bileşik sınıfını oluşturan ftalosiyenlerin çeşitli uygulama alanlarında kullanılabildiğini engelleyen en önemli faktör, çözünürlüğünün, çok kullanılan solventlerde hemen hemen hiç olmamasıdır. Alkali ve toprak alkali metalleri bağlama özelliğine sahip olan taç eterler ise, vic-dioksimlerin metal komplekslerine çözünürlük özelliği kazandırmıştır. Bu bilgiler ışığında 1986 yılında Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU'nun araştırma gurubu tarafından ilk

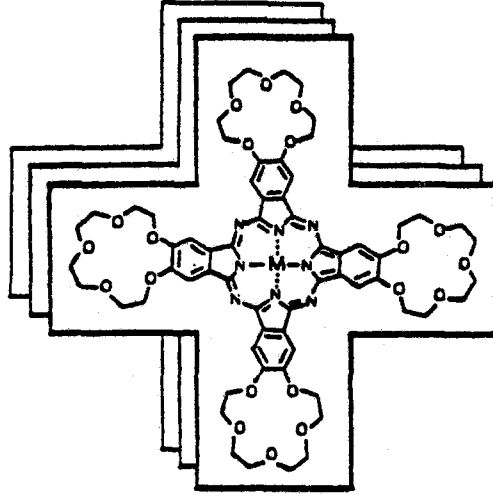
taç eterli ftalosiyanin sentez edilmiştir [13]. Biyolojik madolleme ve homojen katalizleme alanında önemli ilerlemeler sağlayacağı düşünülen, yapısında dört adet taç eter gurubu ihtiva eden çözünebilir nitelikteki yeni madde bakır ftalosiyanin'dir.

Benzo(15-crown-5) isimli taç eter bileşiğinin 4', 5' - pozisyonlarında dibrom türevi hazırlanıp CuCN ile reaksiyonunda ilk taç eterli ftalasiyanin hazırlanmıştır (Şekil-2.3.1.).



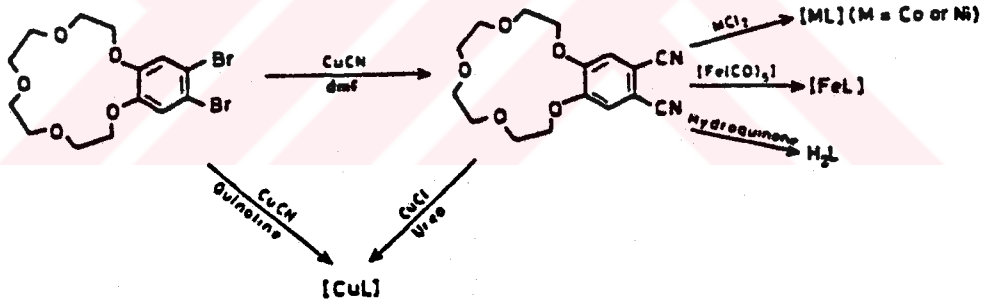
ŞEKİL: 2.3.1. Tetra [15-crown-5] Substitüeli Metal Ftalosiyanin.

Kloroform, diklorometan, aseton, etanol, metanol, piridin, dimetilsülfoksit ve dimatilformamid gibi çözücülerde çok iyi çözünen bu bileşik alkali metal bağlama özelliği göstermekte ve sulu ortamdan organik faza alkali pikratların ekstraksiyonunu gerçekleştirebilmektedir. Dört adet taç eter substitüent ihtiva eden bakır ftalosiyanin ve metalsiz ftalosiyanin üzerinde X- ışını difraksiyonu yöntemiyle yapılan incelemeler, düzlemsel ftalosiyanin çekirdeklerinin katı ve sıvı kristal hallerde taç eter gruplarına üst üste yönlendirilerek iyon kanalı oluşturduğu tesbit edilmiştir [14].



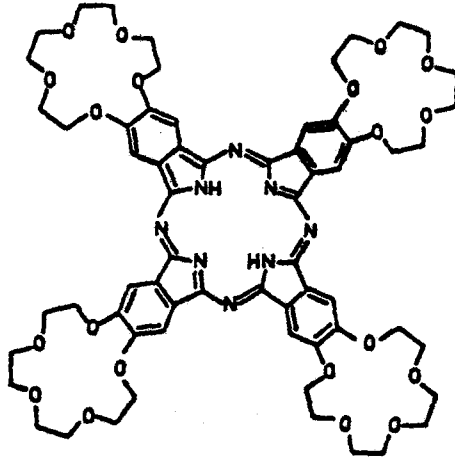
ŞEKİL: 2.3.2. Tetra [15-Crown-5] Sübetitüeli Ftalosiyanin'in Moleküler Yapısı.

Taç eterli ftalosiyaninlerin genel bir sentez yöntemini belirlemek üzere dibromo benzo [15-Crown-5] in CuCN ile mutedil şartlarda disiyano-türevi sentez edilmiş ve buradan da değişik metal tuzları ile Cu, Ni, Co ve Fe Ftalosiyaninler sentez edilmiştir. (Şekil-2.3.3.).



ŞEKİL: 2.3.3. Disiyano [15-Crown-5]'in Hazırlanışı.

Hidrokinonla ise metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil-2.3.4.).



Şekil: 2.3.4. Tetra [15-Crown-5] Sübstitüeli Serbest Ftalosiyanin.

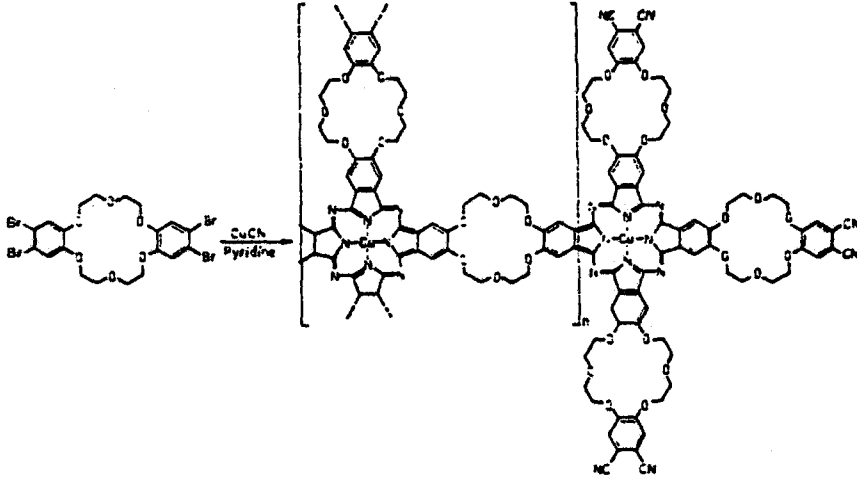
Bu ftalosiyaninlerin kloroformdaki çözünürlüğü yaklaşık olarak 10^{-3} mol/L mertebesindedir ve aynı çözücü içerisindeki UV-VIS spektrumlarında Q bandları 660 nm. civarında, β bandları ise 350 nm. civarında ortaya çıkmaktadır (Tablo-3.2.1.).

FAB yöntemiyle elde edilen spektrumlarından da kütle spektrumlarını ve isotop yaygınlıklarını görmek mümkün olmuştur (Tablo-2.3.2.).

TABLO: 2.3.2.

Bileşik	M(H ⁺ sp)	M	Teorik izotopik Formül	Vaygınlıklar Kütle	Bağıl Çokluk
[FeL]	1 328.42		$^{12}_6\text{C}_3^{13}_1\text{H}_2^{56}_{26}\text{Fe}_1^{16}_1\text{O}_2$	1 329.424 50	30.98
			$^{12}_6\text{C}_6\text{H}_2^{57}_{26}\text{Fe}_1\text{N}_8^{16}_2\text{O}_2$	1 329 421 64	1.03
			$^{12}_6\text{C}_6\text{H}_2^{56}_{26}\text{Fe}_1^{14}_7\text{N}_7^{15}_1\text{O}_2$	1 329.418 18	1.28
[CuL]	1.335.5	1 336.4	$^{12}_6\text{C}_3^{13}_1\text{H}_2^{63}_{29}\text{Cu}_1\text{N}_8^{16}_2\text{O}_2$	1 336.419 40	23.33
			$^{12}_6\text{C}_6\text{H}_2^{63}_{29}\text{Cu}_1^{14}_7\text{N}_7^{15}_1\text{O}_2$	1 336.413 08	0.96
[CoL]	1 330.93	1 331.4	$^{12}_6\text{C}_6\text{H}_2^{59}_{27}\text{CoN}_8^{16}_2\text{O}_2$	1 331.419 44	46.45
[NiL]	1 330.71	1.331.5	$^{12}_6\text{C}_3^{13}_1\text{H}_2^{58}_{28}\text{Ni}_1^{16}_1\text{O}_2$	1 331.424 90	23.66
			$^{12}_6\text{C}_6\text{H}_2^{14}_7\text{N}_7^{15}_1\text{N}_8^{58}_{28}\text{Ni}_1^{16}_1\text{O}_2$	1 331.418 58	0.98

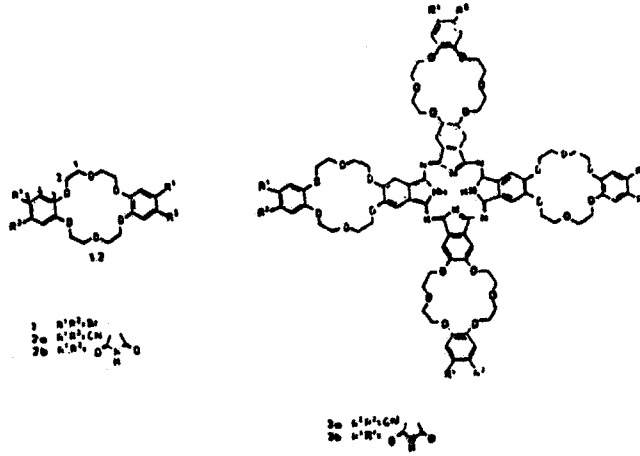
Polimerik ftalosiyoninler, gösterdikleri katalizör ve yarıiletkenlik özellikleri bakımından enteresandır. Polimerik ftalosiyoninlerin sentezi; ya metal iyonları varlığında tetrabarboksilik arit türevlerinin polimerizasyonu; ya da reaktif fonksiyonel gruplu ftalosiyoninler ile polimerler arasında yapılacak bir reaksiyon vasıtasıyla gerçekleşir. Dibenzo [-18-crown-6] bileşiğinden çıkılarak elde edilen simetrik yapıdaki, tetrabromidi benzo [18-crown-6] bileşiği değişik oranlarda CuCN ile reaksiyona sokulduğunda network polimer adı verilen düzlem halinde polimerik ftalosiyonin elde edilmiştir (Şekil-2.3.5.).



ŞEKİL: 2.3.5. Tetra Bromidi Benzo [18-Crown-6]'dan Çıkılarak Elde Edilen Polimerik Yapılı Bakır Ftalosiyanın.

CUCN/tetrabrom türevi oranına bağlı olarak polimerizariyon derecesi 1R spektrumu yardımıyla incelenmiştir.

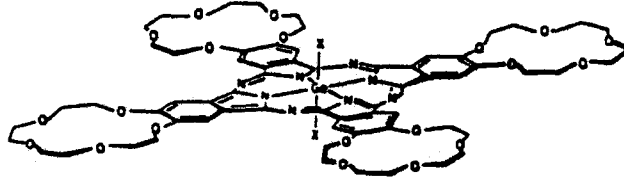
Tetrabromidi benzo [18-Crown-6]'nın Rosenmud Von Brown reaksiyonu ile tetrasiyona benzo [18-Crown-6] türevine dönüştürülmesiyle elde edilen başlangıç maddesi network polimer tipinde bütün metal ftalosiyoninlerin hazırlanmasını mümkün kılmıştır (Şekil-2.3.6.). Ayrıca tek bir ftalosiyanın gurubu taşıyan model bileşik de elde edilebilmiştir. Elde edilen polimerik yapıların model bileşiklerle karşılaştırılması suretiyle polimerizasyon derecesinin hesaplanması mümkün olmuştur. Polimer yapıdaki maddenin THF içerisinde Na^+ ve K^+ pikratları kullanılarak alkali iyon bağlama özellikleri araştırıldığında, polieter guruplarının K^+ iyonlarını Na^+ iyonlarına göre daha iyi bağlandığı terpit edilmiştir. Polimerlerin aynı zamanda sulu ve metanollü çözeltilerden Ag^+ iyonu bağlama özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir.



ŞEKİL: 2.3.6. Ftalosiyenin sentezinde kullanılan dibenzo-18-crown-6 türevleri (1, 2a, 2b) ve elde edilen monomerik ftalosiyenin model bileşiği.

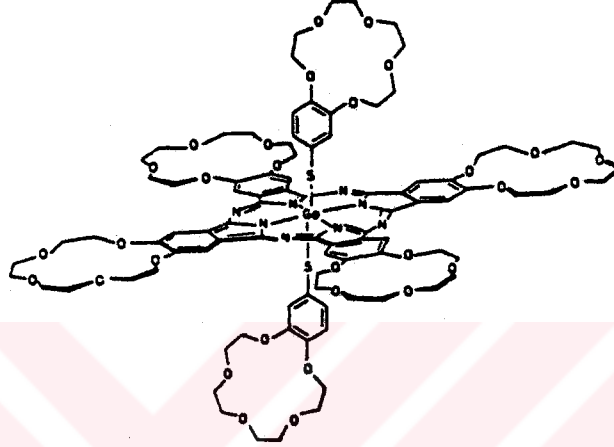
Cu, Ni ve Co'nun klörür tuzları ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kullanılarak değişik türde metal ftalosiyeninler hazırlanmış, metalsiz ftalosiyenin için pbO ve hidrokinon yöntemleri uygulanmıştır (Şekil-2.3.7) [15].

4A grubu metallerinin ftalosiyeninlerinde, metal iyonunun tetravalent olması dolayısıyla, düzlemsel ftalosiyeninlerin eksenel doğrultuda birbirine bağlanarak lineer bir polimer oluşturabildikleri bilinmektedir. Lineer yapıllı polimerik maddeler ise metalli makrosiklik iletkenlerin üretimi için önemli bir yaklaşımdır. Bu özellikleri taç eterli ftalosiyeninlerde araştırarak, polimerde taç eter gruplarının bir iyon kanalı oluşturup oluşturmayacağını incelemek amacıyla, eksenel pozisyonlarda sırasıyla klörür, hidroksit, tiyofenolat 4'-benzo (15-crown-5) tiyolat grupları içeren yeni tertabbenzo (15-crown-5) gurubu tarafından sübetitüe edilmiş Germanyum ftalosiyenin sentezleri yapılmıştır. (Şekil-2.3.8), (Şekil-2.3.9). Grup 4A Ftalosiyeninleri hazırlanırken 4', 5' -disiyo benzo (15-crown-5), 4', 5' -diiminoizoidolino (15-crown-5) ya da metalsiz ftalosiyenin ve uygun metal tuzları hazırlanmıştır.



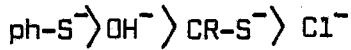
- (1) X = Cl
- (2) X = OH
- (3) X = SPh

ŞEKİL: 2.3.8. Eksenel Pozisyonlarda, Klörür, Hidroksid, Tiyofenolat Grupları İçeren Tetra [15-Crown-5] Substitüe Germanyum Ftalosiyanınlar.

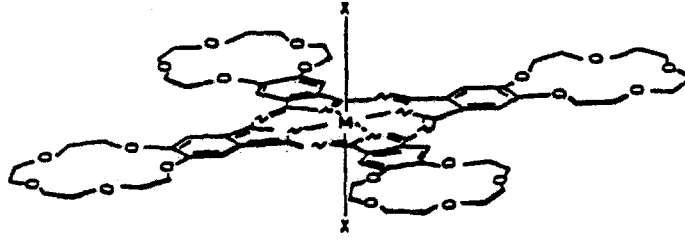


ŞEKİL: 2.3.9. 4'-Benzo [15-Crown-5] Tiyolat Grupları İçeren Tetra [15-Crown-5] Tüstitüe Germanyum Ftalosiyanın.

Şekil- 2.4.8 ve Şekil-2.4.9'daki moleküllerin spektrumları mononükleer metalli ftalosiyanınlar olduğu gibi 700-680 nm'de bir Q bandı 350 nm'de soğret geğışı gösterir. Eksenel Ligantlar Q bandlarını ağığıdaki sıraya göre düşük enerjiye doğru kaydılmaktadır [16].



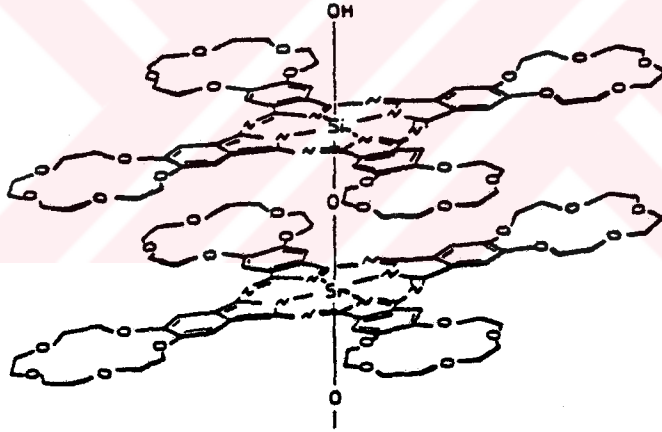
Grup 4A elementlerinden olan Silisyum ve kalay metallerinde tetra substitüe tağ eder. Grubu taşıyan ftalosiyanınleri hazırlanmıştır (Şekil-2.3.10.).



	CRPcSiCl ₂	CRPcSi(OH) ₂	CRPcSnCl ₂	CRPcSn(OH) ₂	CRPcPb	CRPcZn
M	Si	Si	Sn	Sn	Pb	Zn
X	Cl	OH	Cl	OH	—	—

ŞEKİL: 2.3.10. Grup 4A Metal Ftalosiyoninleri

Dikidroksi silisyum ftalosiyanın susuz CaCl_2 ile kinolin içerisinde kaynatıldığında 2 molekül arasında bir molekül su çıkışıyla polimerizasyonun meydana geldiği tespit edilmiştir. IR yöntemiyle yapılan, yaklaşık bir molekül ağırlığı tespiti ile polimerizasyon derecesinin 25 civarında olduğu bulunmuştur (Şekil-2.3.11).

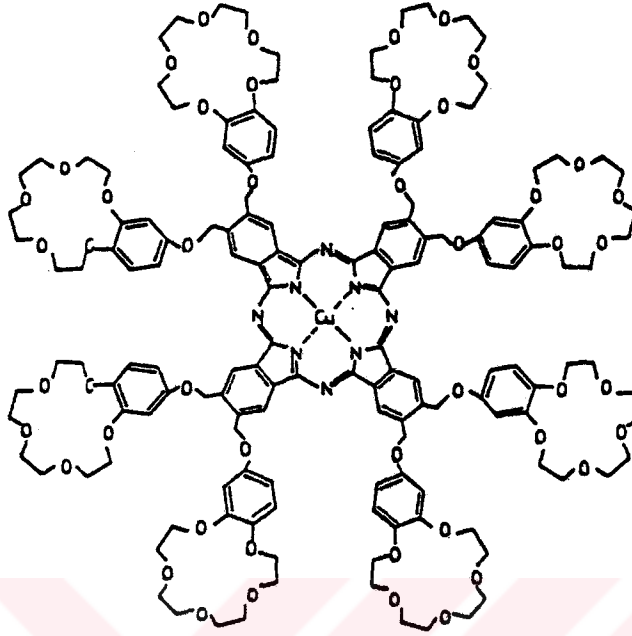


ŞEKİL: 2.3.11. $\text{Ho (CRPcSi-O)}_n\text{-H}$ polimer ($n \approx 25$).

Sonuç olarak tetra süstitüe taç eter grubu içeren 4A gurubu ftalosiyanınlar termal stabilitelerinin, geçiş metalli ftalosiyanınlere göre daha yüksek olduğu maddelerin bozunma noktası değerlerince doğrulanmıştır [17].

Ftalosiyanın üzerine oksimetil köprüleriyle esnek olarak bağlanmış sekiz taç eter ihtiva eden molekülün sentezi amacıyla önce 4,5, α , α' -tetra bromo ksilen ve 4'-hidroksi benzo [15-crown-5] elde edilmiş ve herikisinin kondenzasyonu ile elde edilen dibrom bileşiği Cu CN ile

reaksiyona sokularak bakır ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil-2.3.12.).



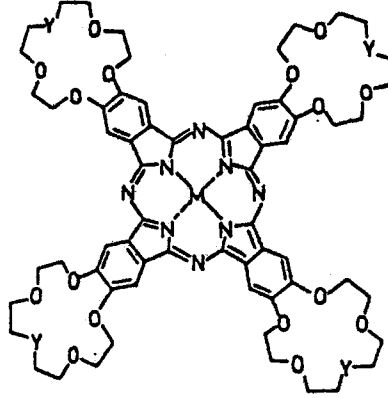
ŞEKİL: 2.3.11. {2.3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [[benzo-15-crown-5) -4'-] -oksümetil]ftalosiyanınato } bakır (II).

Başlangıç maddesi olan 1,2-Bis [(benzo-15-crown-5) 4'- il] oksümetil-4,5 dibromo-benzenin disiyano türevine geçilerek metalsiz ve Ni ftalosiyaninde hazırlanmıştır.

Bu bileşiklerin alkali metal mevcutiyyetinde UV- spektrumları ve alkali metal bağlama özellikleri incelenerek, taç eter gruplarının moleküller arası değil, molekül içi sandviç tipi kompleksler oluşturduğu sonucuna varılmıştır [18].

Bilinen çözünür substitüe ftalosiyanınleri artırmak gayesiyle, daha önce sentezi yapılan ve birçok özelliği incelenen tetra sübstitüe taç eterli ftalosiyanınler ile mukayese imkanı sağlamak amacıyla tetra sübstitüe manozaya taç eterli yeni bir bakır ftalosiyanın molekülü sentezlenmiştir. Reaksiyon monoazabenzo [15-Crown-5]'in brom türevinden CuCN ile piridin içinde yapılmıştır (Şekil-2.3.12). Dibrom bileşiği önce dimetilsülfat ile metillendirilirse kuaternar amonyum tuzu elde edilmekte, böylelikle elde edilen ftalosiyanın dört

kuaterner amanyum grubu ihtiva etmesinden ötürü suda çok iyi çözünmektedir. DMSO gibi bazı organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. Bu çalışmaları müteakiben tetrasübstitüe monoaza taç eterin aza gurubunda kuaterner amanyum tuzu ve asetil gurubu ihtiva eden, metalsiz, Ni ve pb ftalosiyeninler sentezlenmiştir [19], [20].

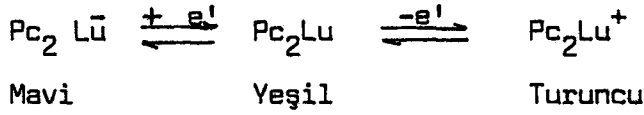


M=2H	Y=NC ₂ H ₅
M=Ni	Y=NC ₂ H ₅
M=Pb	Y=NC ₂ H ₅
M=2H	Y=NH
M=Ni	Y=NH
M=2H	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻
M=Ni	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻
M=Pb	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻

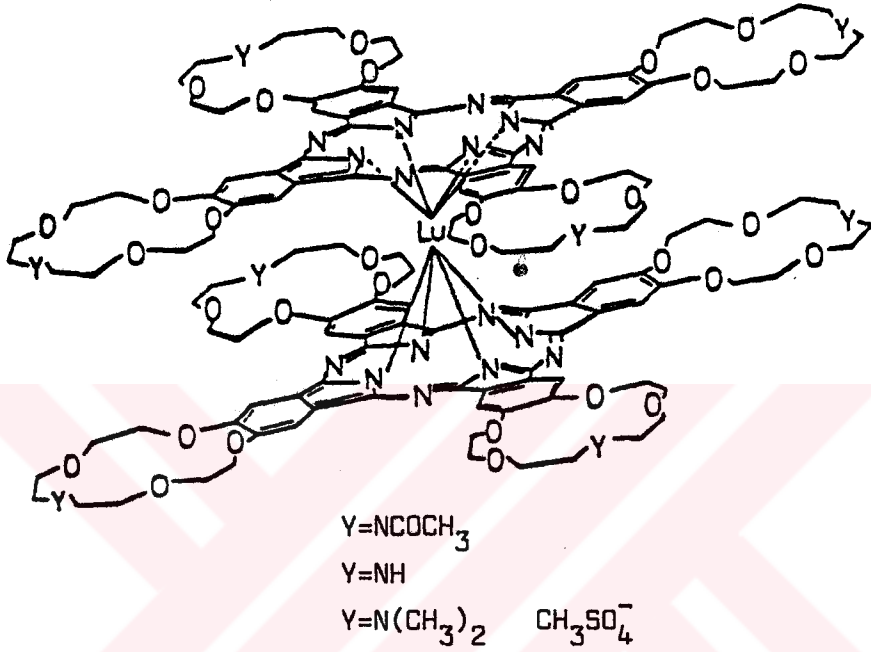
ŞEKİL: 2.3.12. Tetra Sübstitüe Monoaza Taçeterli Ftalosiyeninler.

Suda çözünen ftalosiyeninler lazer ışınları ile organizmadaki tümörlü hücrelerin yok edilmesinde kullanılabileceğinden fotodinamik terapi yöntemi için uygun maddeler bu şekilde sentez edilebilecektir.

Nadir toprak elementleri adı verilen lantanit ve aktinitler ftalosiyenin ile bir metal iyonunun iki ftalosiyeninle bağlandığı sandviç türü yapılar oluşturmaktadır. Bu alanda özellikle lutesyumdiftalosiyeninler yarı-iletken özellik taşımasından dolayı büyük bir önem kazanmıştır. Kısaca Pc₂Lu şeklinde gösterilen bu bileşiklerin tek elektronlu yükseltgenme ve indirgenme ürünleri çok farklı renklindedir.



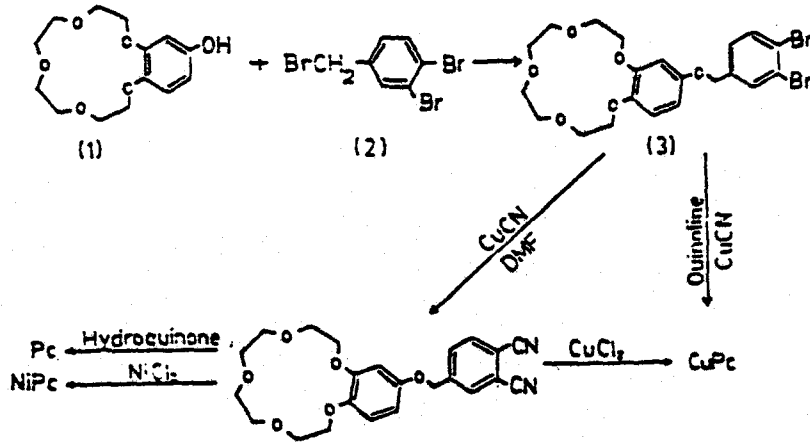
Sentezi araştırma grubumuz tarafından yapılan Lutesyum diftalosiyani-
ninin elektrokimyasal özellikleri siklik voltametrede incelenmiştir
(Şekil-2.3.13) [21].



ŞEKİL: 2.3.13. Tetra [15-Crown-5] Sübstitüe Grupları İçeren
Lutesyum Diftalosiyani.

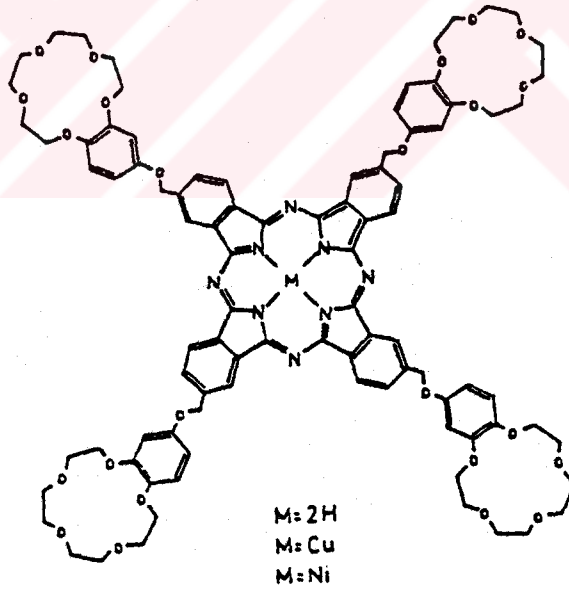
Polikristalin monaza taç eter sübstitüe ftalosiyani-
ninin (M=2H, Ni, Zn, Pb, Cu) ve lutesyum diftalosiyani-
ninin doğru akım iletkenliği Au-MPc-Au sandviçleri halinde ölçüldüğünde 10^{-10} - $10^{-12} \text{ S}_M^{-1}$ civarında
değerler bulunmuştur [22]. Yükseltgenlerle kimyasal toplama ve
sodyum, potasyum iyonları ile alkali metal katılma bileşikleri
oluşturmak suretiyle düzlemsel ftalosiyani birimlerinin üst üste
dizilmelerini artırma suretiyle iletkenlikte 10^1 - 10^2 mertebesinde
bir artış sağlanmıştır.

Ftalosiyanine dört adet taç eter grubunun esnek oksimetil
köprüleriyle bağlanmasıyla oluşacak bileşiklerin agregasyon ve
alkalimetall bağlama özelliklerini incelemek amacıyla yeni bileşikler
sentez edilmiştir (Şekil-2.3.4) [23].



ŞEKİL: 2.3.14. 1- $\{[\text{benzo-15-Crown-5}]-4\text{-il}\}$ -Oksimetil
3,4-Disiyanobenzen'in Sentezi.

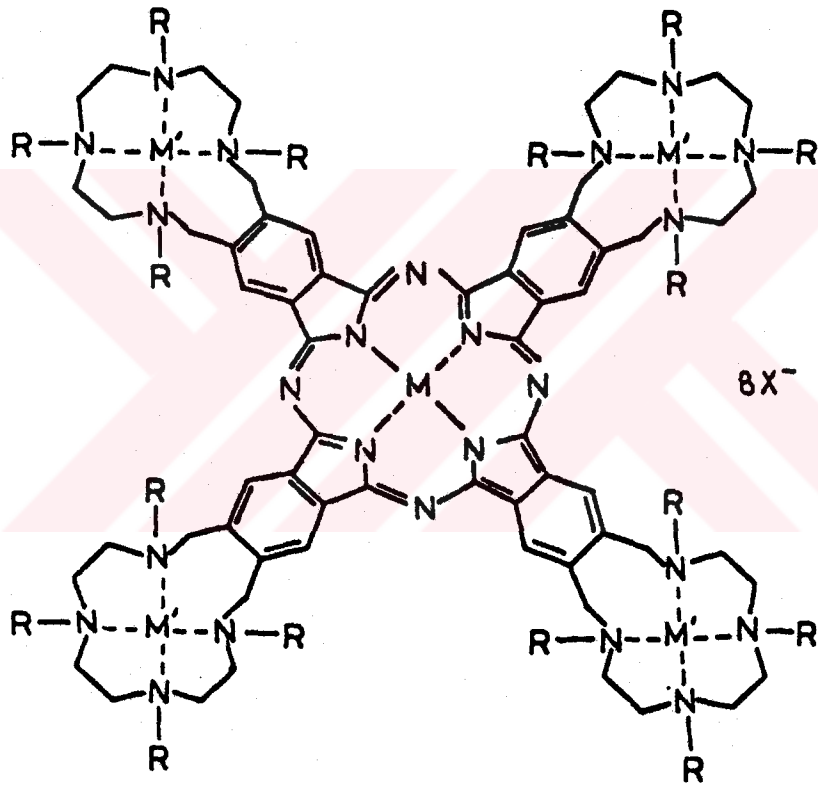
4' - Hidroksibenzo [15-crown-5]'ve P-toluidin'den çıkılarak çok basamaklı reaksiyon silsileri ile merkez iyon olarak Cu, Ni ve 2H ihtiva eden çözünür ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil-2.3.15).



ŞEKİL: 2.3.19. Tetrakis [benzo-15-Crown-5] Ftalosiyenin.

Makrosiklik taç eter grupları ihtiva eden ftaloniyeninlerle yapılan çalışmaları bir ileri adıma taşıyarak, makroaza halkaları ihtiva eden ftalosiyeninler sentez edilmeye başlanmıştır. $\alpha, \alpha', 4, 5$ -

tetra bromo-o-kilen ve trietilen tetreamin tetratosilattan hazırlanan makroaza halkası CuCN ile reaksiyona sokulmak suretiyle ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil-2.3.16). N-tosil halinde iken organik çözücülerde çok iyi çözünen bu bileşikte tosil grupları derişik sülfat asiti ile hidrolizlenebilmesi mümkün olmuştur. Makroaza halkalarındaki serbest amin grupları Ni(II) gibi geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturarak, ayrı ayrı değişik beş geçiş metali yer alabilmektedir [24].



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

ŞEKİL: 2.3.16. Dört Tetraaza Makrosiklik sübetitüeli Ftalosiyanın.

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı:

Ftalosiyanın'lerin gösterdiği çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler, bu makrosiklik grubu, bilimsel ve ticari açıdan çok kıymetli hale getirmiştir. Ftalosiyanın bileşiklerinin pigment olarak boya endüstrisindeki kullanımından başka optik, elektronik ve katalitik etkileri nedeniyle değişik malzemelerin hazırlanmasında ve ayrıca doğal porfirin yapılarının sentetik modeli olarak biyolojik yönden incelenmesinde büyük önem kazanmaktadır.

Makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanınler gerek artan çözünürlükleri, gerekse oluşturdıkları polinükleer kompleksler açısından son yıllarda artan sayıda araştırmının konusu olmaktadır. Sübititüe ftalosiyanınlerin hazırlanmasında, süstitüentin ftalosiyanın oluşumundan önce başlangıç maddesine bağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanınlerin sentezinde kullanılabilecek üç başlangıç maddesi sentez edilmiştir.

- 1- 2,3-Difenil- 6,7-dibromo 1,2,3,4-tetrahidroftalazin (1)
- 2- 2,3- Bis (2-kinoksalino)- 6,7-dibromo-1,2,3,4- tetrahidroftalazin (2)
- 3- 1,2- Bis {[[[(5'-nitrobenzo-15-crown-5) 4'-il]]
p. tolilsülfonil] azametil} benzen (4)

Bu reaktanlarla yapılan ilk ftalosiyanın denemelerinden olumlu bir sonuç alınamamıştır.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler:

Tiyonil klörür, benzen, tetraetilenglikol, piridin, n.bütanol, katehol, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, petrol eteri, n.heptan, n.hegzan, asetik asit, asetik anhidrit, sodyumtiyasülfat, kloroform, sülfirikasit, etilasetat. o-ksilen, n.bromosüksinimid, bakır (I) Siyanür, kinolin, DMF, toluen, diklormetan, TMÜ, amonyum hidroksit. Kobalt (II) klörür, nitrik asit % 10 palladyum aktif kömür, hidrazin hidrat, p-toluensülfonil klörür, N,N-dimetilanilin, Sodyumsülfat, Etil alkol Merc firmasının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Aletler:

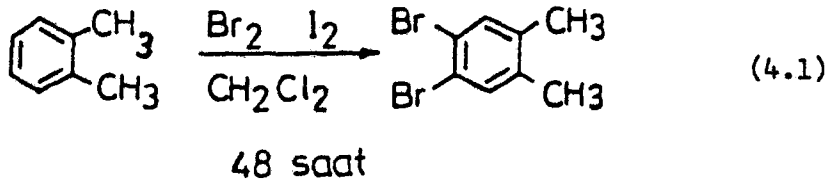
Infrared spektrofotometresi	: Perken Elmer 598 (İ.T.Ü)
NMR Spektrometresi	: Sarian DMS 90 (TÜBİTAK-Gebze)
Elementel Analizler	: Carlo-Erba 1106 (TÜBİTAK-Gebze)

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi:

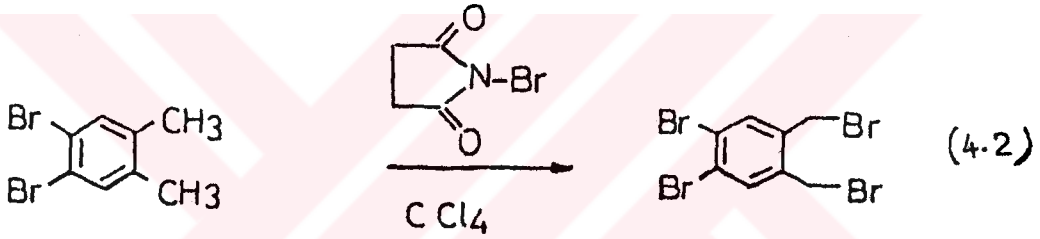
4.1.1. 4,5-Dibromo p - Ksilen [25]:

220 g (2.06 mol) p -ksilen, 5-10°C'ye soğutulur. Birkaç miligram demir tozu ve bir kristal iyod ilave edilir ve karıştırılır. İyodun rengi kaybolduğunda kromlama 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 klörür ile reaksiyon ortamı seyreltilir. Bromun geri kalanı damlatılır, 5-10 °C'da karıştırmaya devam edilir. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 200 ml metilen klörür daha ilave edilir. Karışımdaki bromun fazları, organik fazın seyreltik sulu sodyumbisülfid çözeltisi ile çalkalanması sonucu ayrılır. Organik faz destile su ile yıkanır, MgSO₄ ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda evapore edilir. Madde n-hegzandan iki defa kristallendirilir. Ürün beyaz kristaller halinde ele geçer. C₈H₈Br₂ verim: 217.5 g. (%40) E.N. 86°C.



4.1.2. 1,2- Dibromo - 4,5 Bis (Bromo Metil) Benzen [25]:

100 g (0.379 mol) 4.5-dibromo - g-ksilen, 140 g (0,786 mol) N-bromosükainimid ve 1.26 g (5.2 m.mol) benzoil peroksit, 400 ml karbon tetraklörür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Radikalik reaksiyon kaynama 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 1:1 arasındaki kloroform etanol karışımından kristallendirilir $C_8H_6Br_4$ Verim: 95.8 g. (% 60) E.N. 88°C.



4.1.3. Hidrazobenzen [26]:

84 g. (2.10mol) sodyum hidrokittin 185 ml sudaki çözeltisi, 50 g (0.41 mol) nitrobenzen, ve 500 ml metanol kuvvetlice karıştırılırken 70 g (1.11mg) çinko tozu ilave edilir. Karışım 10 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Renk başlangıçtan azobenzenden dolayı kırmızıdır. Hidrazobenzen oluşumu başlamasıyla renk parlak sarıya döner. Eğer kaynama sonunda renk tamamen dönüşmemişse reaksiyon ortamına 10 g. daha çinko tozu ilave edilir ve 2.3 saat daha kaynatılır. Sıcak çözelti buchner hunisinden süzülür ve filtre üzerindeki sodyum çinkat metanol ile yıkanır. Süzüntü soğumaya bırakılarak kristallendirilir. Hemen vakumda hidrazobenzen kristalleri süzülür ve vakumda kurutulur. $C_{12}H_{12}N_2$ Verim: 15 g. (%40) E.n. 126°C.

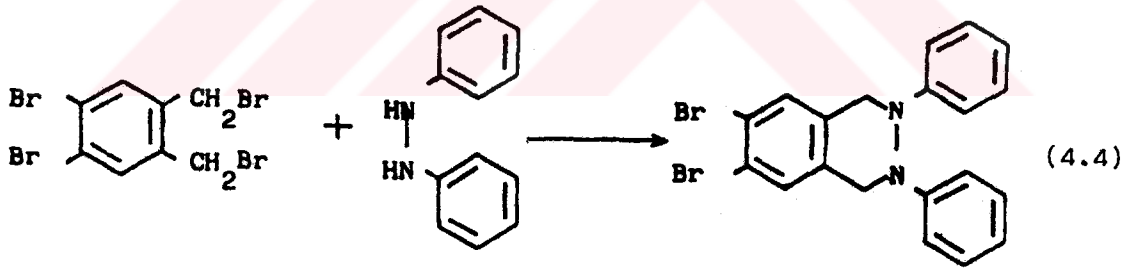
4.1.4. 2,3. Difenil-6,7-dibromo-1,2,3,4- Tetrahidroftalazin (1):

5 g (11.85 mmol) 1,2-dibromo-4,5 bis (bromometil) benzen, 2.4 g (13.03 mmol) hidrazobenzen, 20ml N,N- dimetilanilin'de çözülür. Ekzotermik reaksiyon başlayıncaya kadar karışım hafifçe ısıtılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra yavaşça soğutulur. Karışıma 20 ml metanol ilave edilerek kristallenmesi için soğutmaya bırakılır. Kristallenen madde süzülür. Kristal madde bolca soğuk metanolla yıkanarak ortamdaki N,N-dimetil anilin uzaklaştırılır. Madde tekrar metanol'dan kristallendirildiğinde beyaz kristaller elde edilir. $C_{20}H_{16}N_2Br_2$ Verim: 1,21 g (% 58) E.N. 142°C.

Madde, kloroform, etilasetat, asetik asit, benzen, THF, DMF, DMSO'da iyi çözünür; metanol'da sıcakta çözünür; hegzan ve eter'de çözünmez.

Teorik C 54.05 H3.60 N 6.31

Analiz C 54.45 H 3.62 N 7.20



4.1.5. 2,3-Difenil-6,7. Dibromo-1,2,3,4-Tetrahidroftalazin İçin Ftalosiyanın Denemeleri:

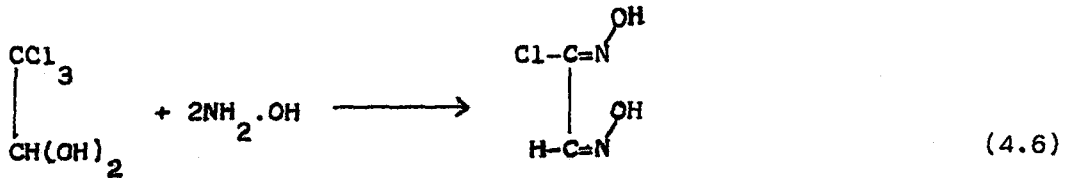
47 mg (0,128 mmol) 2,3 Difenil-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahidroftalazin ve 30 mg (0,332 mmol) CuCN iyice karıştırıldıktan sonra ağız silifli bir tüpe alınmış, bu karışıma 0,1 ml TMÜ ilave edilir. Sürekli azot gazı geçirilerek tüpün sıcaklığı 120°C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında, azot gazı girişini kesip tüpün ağız kapaatılmış, sıcaklık 180°C'ye çıkarıldı ve iki saat bu

sıcaklıkta reaksiyona devam edilmiştir. Karışım renginin yeşil tonlarına dönüşü ile kolayca belirlenen ftalosiyanın oluşumu gözlenmediğinden sıcaklık 200°C'ye çıkarıldı. Reaksiyon 15 saat daha devam ettirildiği halde ftalosiyanın oluşmadığı tespit edilmiştir.

Diğer ftalosiyonin denemeleri: aynı oranlardaki ligand ve CuCN'dan çıkılarak sırasıyla; taze destillenmiş kinolin içinde 205-210°C'de 15 saat; kuru DMF'de kapalı tüpte kaynatarak 15 saat; Kuru piridin'de kapalı tüpte kaynatarak 12 saat'de yapılan ftalosiyonin denemeleri sonuç vermemiştir.

4.1.6. Klor-Amfi-Gliksim [27].

49.5 g (0,3 mol kloralhidrat, 47.7 g (0,45 mol) Na₂CO₃ ve 62,55 g (0.9 mol) NH₂OH.HCl ihtiva eden bir çözeltiye katılarak bir gece kendi halinde bekletilir. Derişik çözeltide tabakalar halinde oluşan çökelti tuz-buz karışımı ile soğutulur. 54 g (1.25 mol) NaOH'in 100cm³ sudaki çözeltisi soğutulan çözeltiye temperatur -5°C'yi geçmeyecek şekilde damla damla ilave edilir. Buz ilavesi sonunda çözelti sararır ve oldukça fazla miktarda kloroform ayrılır. Soğutulan çözeltiye 32 ml. % 98'lik H₂SO₄ damla damla ilave edildiğinde pH = 3.5 civarında renksiz bir çökeltinin oluştuğu gözlenir. Çökelti nüçeden süzülerek kurutulur. Eterle ekstrakte edilerek madde eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur C₂H₃N₂O₂Cl Verim: 27 g(% 73,47). Madde 150°C'de gaz çıkararak bozunur.

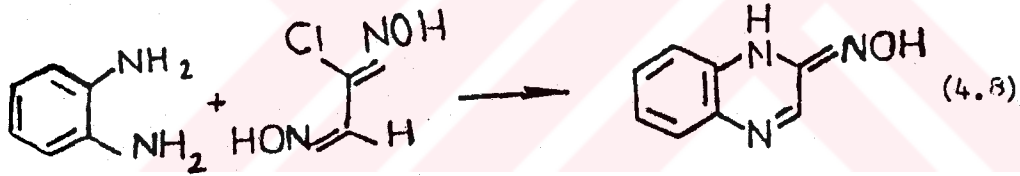


4.1.7. Kloranti-Glioksim [27], [28]:

29 40 g (0 24 mol) klor-amhi-glioksim 190 cm³ %36.5'lik HCl'de çözülür. Çözülen madde biraz sonra çöker. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutulur ve süzülür $C_2H_3N_2O_2Cl$. Verim: 23.52 (% 80) madde 169-170°C gaz çıkararak bozunur.

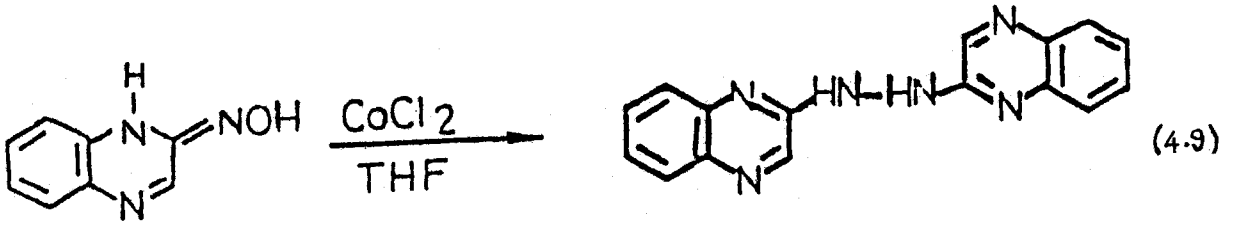
4.1.8. 2(1H)- Kinoksalinonoksim [29]:

3.24 g (30 mmol) 1,2 benzendiamin'in 60 ml mutlak alkoldaki çözeltisi, 2.45 (20 mmol) s-trans-kloroetandial dioksimin 40 ml çözeltisine yavaşça ilave edilir. 5 dakika sonra sarı bir ürün çökmeye başlar ve 3 saat sonra reaksiyon tamamlanır. Reaksiyon karışımı süzüldükten sonra sıcak suyla ve soğuk etanol'la yıkanır. Ham ürün alkol'dan kristallendirilir. Parlak sarı bir madde elde edilir. $C_8H_7N_3O$ Verim: 2,5 g (% 77) E.n. 190 °C.



4.1.9. 2,2-Hidrazokinoksalin [30]:

0.644 g (4 mmol) 2(1H)-kinoksalinonoksim 100 ve T.H.F'de çözülür ve buna 0.5 g (2 mmol) $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ ilave edilir. Yeşil çözelti bir saat geri geri soğutucu altında kaynatılınca renk yavaşça kahverengine döner. Çözelti bir gece kendi haline bırakıldığında kırmızıkahverengi bir çökelti oluşur. Çökelti süzüldükten sonra Ham ürün sıcak etanol ve diklormetanla yıkanır. Asetik asitten tekrar kristallendirildiğinde kırmızı bir madde elde edilir $C_{16}H_{12}N_6$ verim 0.5 g (% 60) E.n 250 °C.

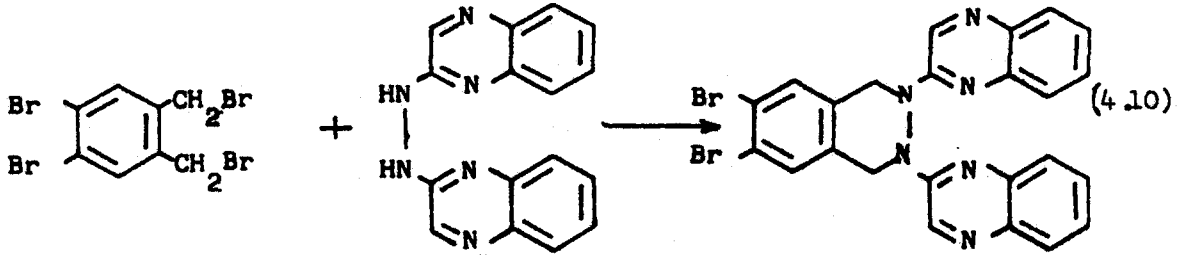


4.1.10. 2,3 Bis(2-Kinoksalino)- 6,7-Dibromo- 1,2,3,4-Tetrahidroftalazin (2)

0.50g (1.74 mmol) 2,2'-hidrazokinoksalin 10 ml kuru D.M.F'de çözülür ve buna 0.48 g (3.48 mmol) K_2CO_3 ilave edilir. Karışım $100^\circ C$ de 30 dakika karıştırılır. Bu karışıma, 0.73 g (1.74 mmol) 1.2-dibromo-4,5 bis (bromo metil) benzen'in 10 ml DMF'daki çözeltisi 30 dakika içinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi sona erdikten sonra reaksiyonun tamamlanması için 24 saat daha devam ettirilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım soğumaya bırakılır. Karışıma, 150 ml buz, 100 ml su karışımına karıştırarak yavaşça dökülür. Bu halde 2 saat daha karıştırılır. Maddenin süzülmesi çok güç olduğundan, santrifüjlenerek maddenin ayrılması sağlanır. Ele geçen ham ürün alkol'dan kristallendirilerek eterle yıkanarak vakumda kurutulur $C_{24}H_{16}N_6Br_2$ Verim: 94 g. (%42) E.N. $218^\circ C$.

Madde, kloroform, diklormetan, D.M.F, DMSO 'da çözünür. Eter, hegzan'da çözünmez.

Teorik	C 52.56	H 2.92	N 15.33
Analiz	C 52.19	H 2.81	N 14.79



4.1.11. 2,3-Bis (2-Kinoksalino) - 6,7-dibromo-1,2,3,4- Tetrahidro Ftalazin İçin Ftalosiyanın Denemeleri:

70 mg (0.128 mmol) 2,3-Bis (2-kinoksalino)- 6,7 - dibromo-1,2,3,4-tetrahidroftalazin ve 30 mg (0.332 mmol) CuCN iyice karıştırıldıktan sonra ağzı silifli bir tüpe alınmış. Bu karışıma 0,15 ml kuru TMÜ ilave edilip sürekli azot gazı geçirilerek tüpün sıcaklığı 120°C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında, azot girişi kesilip, tüpün ağzı kapatılmış, sıcaklık 180°C'ye çıkarılarak 2 saat bu sıcaklıkta reaksiyona devam edilmiş. Karışım renginin yeşil tonlarına dönüşü ile kolayca belirlenen ftalosiyanın oluşumu gözlenmediğinden sıcaklık 200°C'ye çıkarıldı. Reaksiyon 15 saat daha devam ettirildiği halde ftalosiyanın oluşmadığı tespit edilmiş.

Diğer ftalosiyanın denemeleri: aynı oranlarda reactant ve CuCN'den çıkılarak sırasıyla; taze destillenmiş kinolinde 205-210°C'de 15 saat; kuru DMF'de kapalı tüpte kaynatılarak 15 saat; kuru piridinde kapalı tüpte kaynatılarak 12 saat'de yapılan ftalosiyanın denemeleri sonuç vermemiştir.

4.1.12. 1.11 Dikloro-3,6,9- Trioksaundekan [31].

Gerisoğutucu 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'da kaynama başlar). 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, $C_8H_{16}Cl_2O_3$ elde edilir.

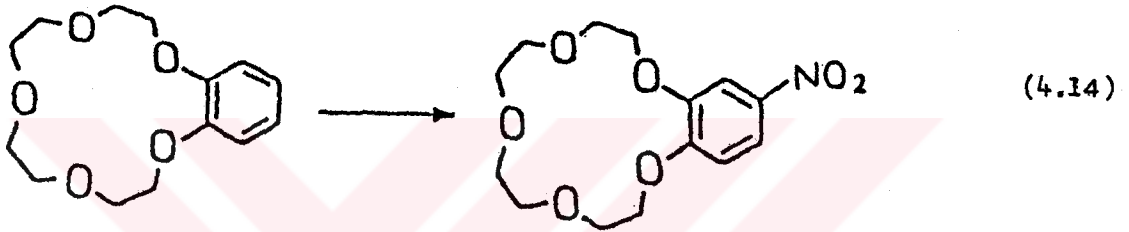
4.1.13. Benzo [15-Crown-5] [31] [33]:

Geri soğutucu ve azot borusu takılmış, 1 litrelik balona, 500 ml n-bütanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırasıyla, 55 g (0.5 mol) katehol, 43 g (1.07 mol) NaOH'ın 50 ml. sudaki çözeltisi ve 115 g (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan ilave edilir. Yağ banyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot altında 30 saat kaynar derecede karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 4ml derişik HCl ilave edilir, 30°C'ye kadar soğutulur, süzülür ve katı madde 200 ml metanol ile yıkanır.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Döner buharlaştırıcıda çözücüler uzaklaştırılır. Kalıntı 500 ml petrol eteri (50-70°C) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edinceye 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.

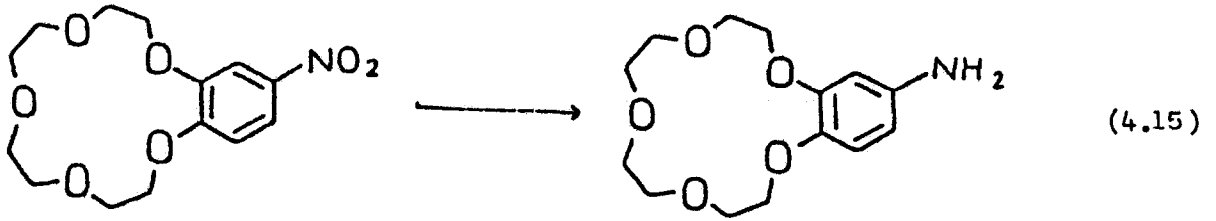
4.1.14. 4'-Nitro Benzo [15-Crown-5] [32]:

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'dan tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. Verim: 9,3 g.(%80) E.n. 84°C .



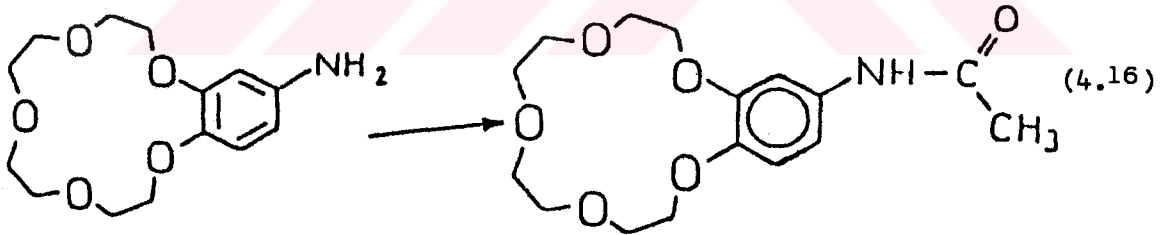
4.1.15. 4-Aminobenzo [15-Crown-5] [32]:

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 hidrazinhidrat 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'dan soğukta bir haftada beyaz iğne şeklinde kristallendirilir. Verim: 3.4 (% 75) E.n. 73°C .



4.1.16. 4'-Asetilamino [15-Crown-5] [33]:

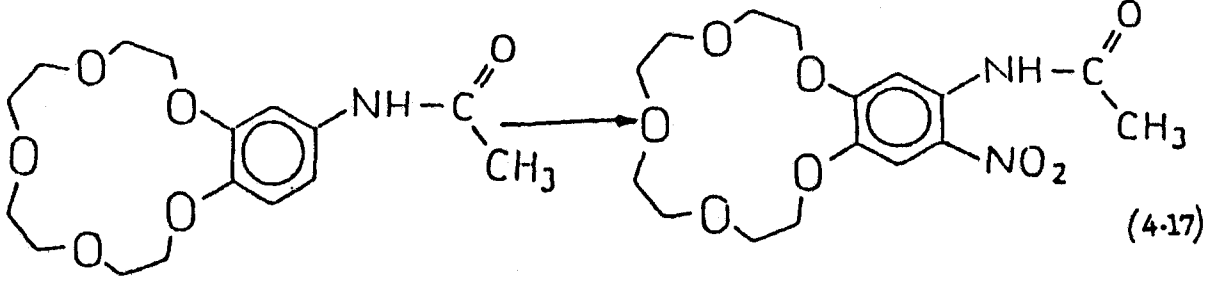
6.79 g. (0.0244 mol) 4'-Aminobenzo [15-Crown-5], 2.3 ml asetanhidrit; 2.3 ml asetik asit karışımından çözülerek 10 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulur 50 ml. soğuk suya yavaşça ilave edilir. Karışım suyla seyreltilip kloroform fazına çekilir. Kloroform buharlaştırıldığında geriye kahverengi yağimsı bir madde kalır. Kalıntı benzenden kristallendirildiğinde beyaz kristaller elde edilir. $C_{16}H_{23}NO_6$ Verim: 6 g. (% 75. 7) E.n. $144^{\circ}C$.



4.1.17. 4'-Asetilamino-5'-Nitrobenzo [15-Crown-5] [33]:

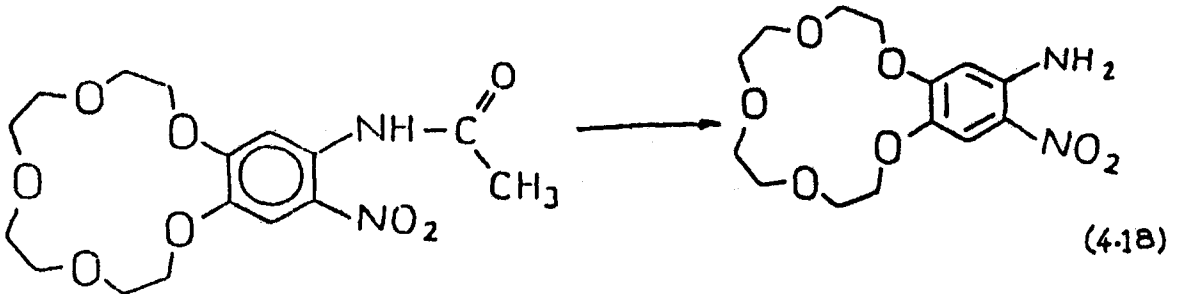
3.25 g.(0.01 mol) 4'-asetilaminobenzo [15-Crown-5], 40 ml kloroform ve 35 ml CH_3COOH karışımında çözülür. Bu karışıma damla damla 12,5 ml % 70'lik HNO_3 ilave edilir. 24 saat oda temperaturunda karıştırılır. Ortalama 100 ml. su katarak seyreltilir. Na_2CO_3 veya $NaOH$ ile çalkalayarak asidik ortam nötralleştirilir. Damlatma

hünusine alınan karışımından, alttaki kloroform fazı alınır. Geriye kalan su fazı kloroform'la ekstrakte edilir. Birleştirilen kloroform fazı buharlaştırılır. Geriye kalan parlak sarı madde alkolden kristallendirilir. $C_{16}H_{22}N_2O_8$ Verim: 3.0 g. (% 81) E.N. 172 °C.



4.1.18. 4'Amino-5'-Nitro Benzo [15-Crown-5] [33]:

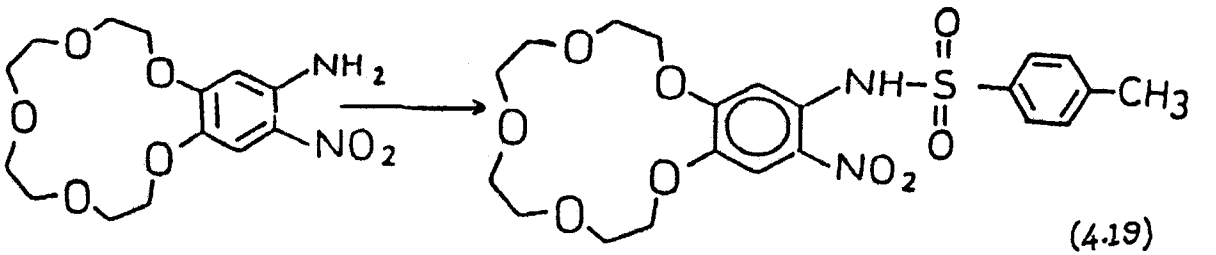
3.7 g. (10 mmol) 4'-asetilamino-5'-benzo [15-crown-5] 20 ml %36.5'lik HCl'de çözülerek 20 dakika refluks edilir. Soğutulan karışım 100 ml soğuk suya yavaşça dökülür. 30 dakika kendi halinde karıştırıldıktan sonra, NaOH veya Na_2CO_3 'la nötralleştirilir. Ortama çöken madde kloroform fazı saf suyla iyice yıkanır ve Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Kloroform fazı uçurulduğunda geriye sarı bir madde kalır. Ham ürün asetondan kristallendirilir ve alkolla yıkanarak vakumda kurutulur. $C_{14}H_{20}N_2O_7$ Verim: 2.1 g. (% 67) E.n. 142 °C.



4.1.19. 4'-p-Tolilsulfonilamino-5'-Nitrobenzo [15-Crown-5] (3)

1.00 g.(2.5 m.mol) 4'-Amino-5'-nitrobenzo [15-crown-5] 15 ml kuru piridinde çözülür. 0.45 g.(2.5 m.mol) p.toluensülfonil klörür, 0-5°C buz-su banyosunda tutulan kuru piridin içerisindeki çözeltiye küçük porsiyonlar halinde, katı olarak karıştırmak suretiyle ilave edilir. Reaksiyon azot altında, temperatur kontrolü ile 0-5°C arasında 12 saat devam edilir.

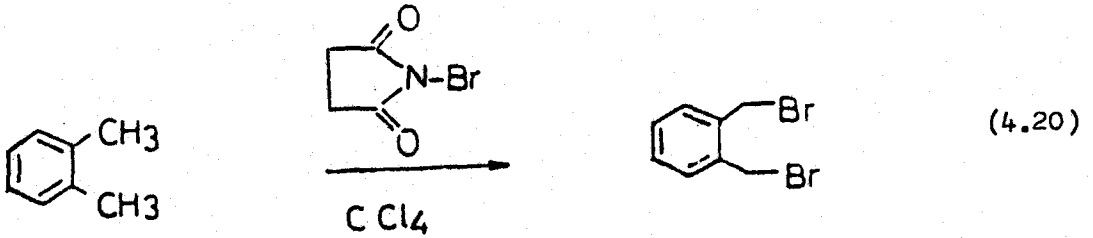
1 litrelik behere yaklaşık 100 ml su, 100 g. kırılmış buz konur. Elektrikli karıştırıcı ile sürekli bir karıştırma yapılırken behere piridinli çözelti damla damla ilave edilir. 15 dakika karıştırmaya devam edilir, kendi haline bırakılan çözeltide katı madde çöküşü olur. Filtre edilen katı madde su ile 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 nötralleşinceye kadar bol saf su ile yıkanır. Na_2SO_4 ile kurutulan organik fazın evaporatörde kloroformu uçurulur. Yağ görünümündeki madde, 20 ml CH_3COOH 'da çözülür, su ilavesi ile kristal halde çöker. Madde sarı kristaller halindedir. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}$ Verim: 1.0 (% 71). E.N. 158°C Madde, diklormetan, areton, piridinde iyi; metanol, n-bütanol'da az; n-hekzan ve dietil eter'de çözünmez.



4.1.20. 1,2-Bis (Bromometil) Benzen [34]:

21.2 (0.2 mol) O-ksilen, 66.4 g. (0.4 mol) N-bromsüksinimid ve 0.82 g (3.4 m.mol) benzoil peraksit, 200 ml karbon tetraklorür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Radikalik reaksiyon kaynama başlangıcından yarım saat sonra başlar.

Reaksiyon kaynama yavaşlayıncaya kadar sürdürülür. Reaksiyon sona erince sıcak karışım süzülür, süzüntüler döner buharlaştırıcıda çözücüsü tamamen uzaklaşıncaya kadar çekilir. Sarı yağ görünümündeki madde 1:1 Kloroform-etanol karışımından kristallendirilir. $C_8H_8Br_2$
Verim: 25 g. (% 47) E.n.91°C.



4.1.21. 1,2 Bis {[[[(5'-Nitrobenzo-15-Crown-5) 4'-il] p.Tolilsülfonil] Azametil} Benzen (4):

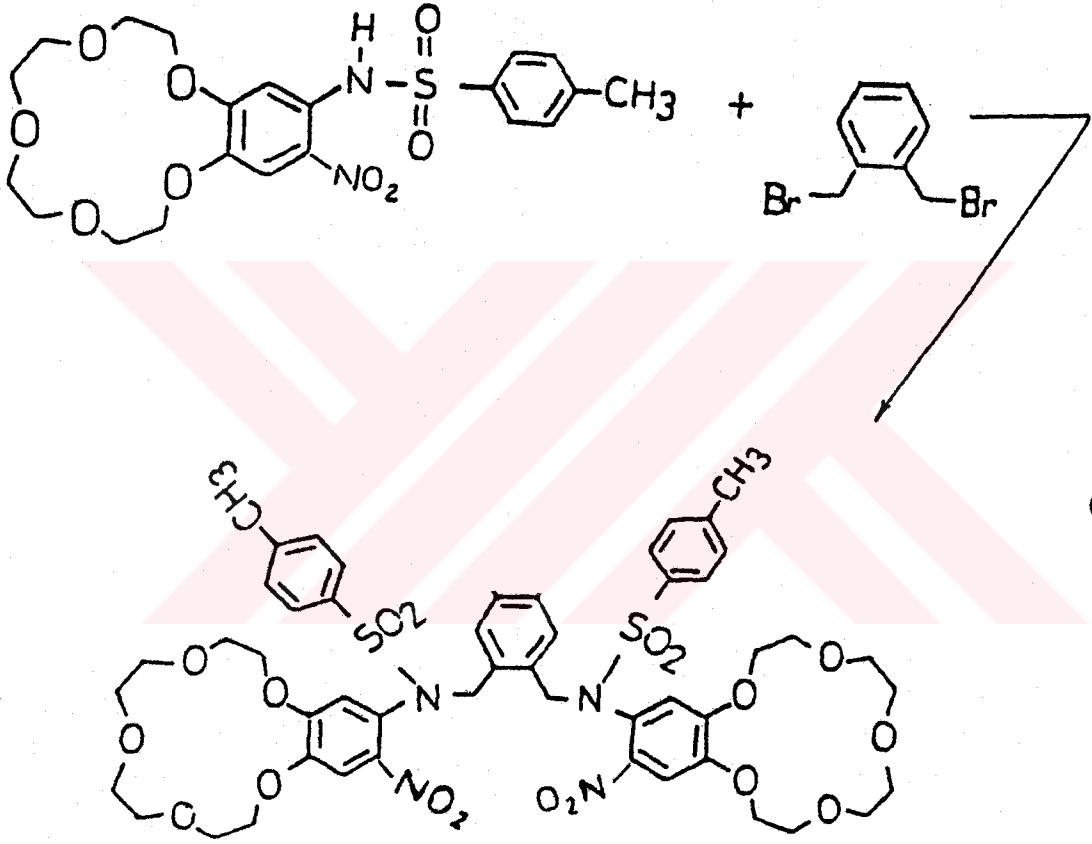
Reaksiyon üç boyunlu bir balonda yapılır. 0.55 g. (1.00 m.mol) 4'-p-tolilsülfonil amino-5'-nitrobenzo [15-Crown-5] 5 ml kuru D.M.F'de çözülür. 0.28 g (2.00 mmol) K_2CO_3 ilave edilir ve karıştırılır. Reaksiyon balonunun bir boynuna kuru $CaCl_2$ tüpü takılır. 45°C'de 1 saat karıştırıldığında madde potasyum tuzu halinde ortama çöker. Temperaturü 140°C'ye çıkararak çökeltinin çözünmesi sağlanır. Balonun diğer ucuna takılan damlatma hunisi ile 0.13 g. (0.5 mol) 1,2-bis (bromometil) benzen 5 ml kuru D.M.F'de çözülüp damlatılır. Damlatma işlemi 30 dakikada tamamlanır. Reaksiyon yağ banyosunda ve gerisoğutucu altında 2 saat daha devam ettirilir. Oda temperaturüne soğutulup yaklaşık 200 ml su+buz karışımına dökülerek yarım saat sürekli karıştırılır.

Süzme güç olduğu için madde santrifüj ile ayrılır. Bol suyla yıkanan katı madde 1:1 diklormetan-n.hegzan karışımından kristallendirilir. Kristaller süzülerek dietil eterle yıkanır ve

vakumda kurulutur. $C_{50}H_{58}N_4O_{18}S_2 \cdot 2H_2O$, Verim: 0,40 g (% 33) E.n. 14 $0^{\circ}C$. Madde, Kloroform diklormetan, aseton, benzende iyi çözünür; hegzan ve dietil eterde çözünmez.

Teorik C 54.45 H 5.62 N5.68

Analiz C 54.82 H 5.26 N4.95



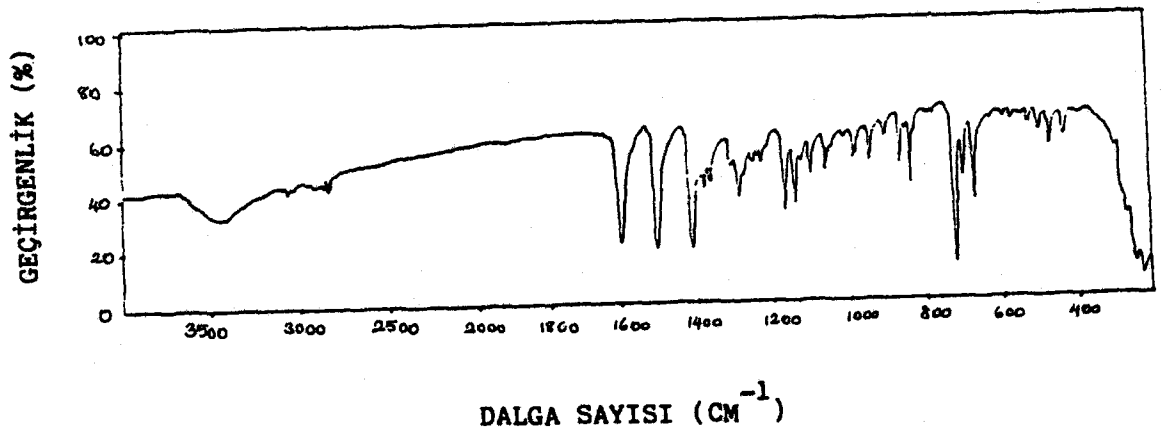
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada öncelikle 2,3-difenil-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahidroftalazin ve 2,3-bis (2-kinoksalino)-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahidroftalazin elde edilerek, bunlardan muhtelif ftalosiyanin denemeleri yapılmasına rağmen ftalosiyanin elde edilememiştir. Daha sonraki çalışmada, yeni bir bileşik olan 1,2 {[(5'-nitrobenzo-15-crown-5) 4'-il] p-tolilsülfonil] azametil} benzen elde edilmiştir.

5.1. 2,3- Difenil - 6,7- dibromo- 1,2,3,4- tetrahidroftalazin (1):

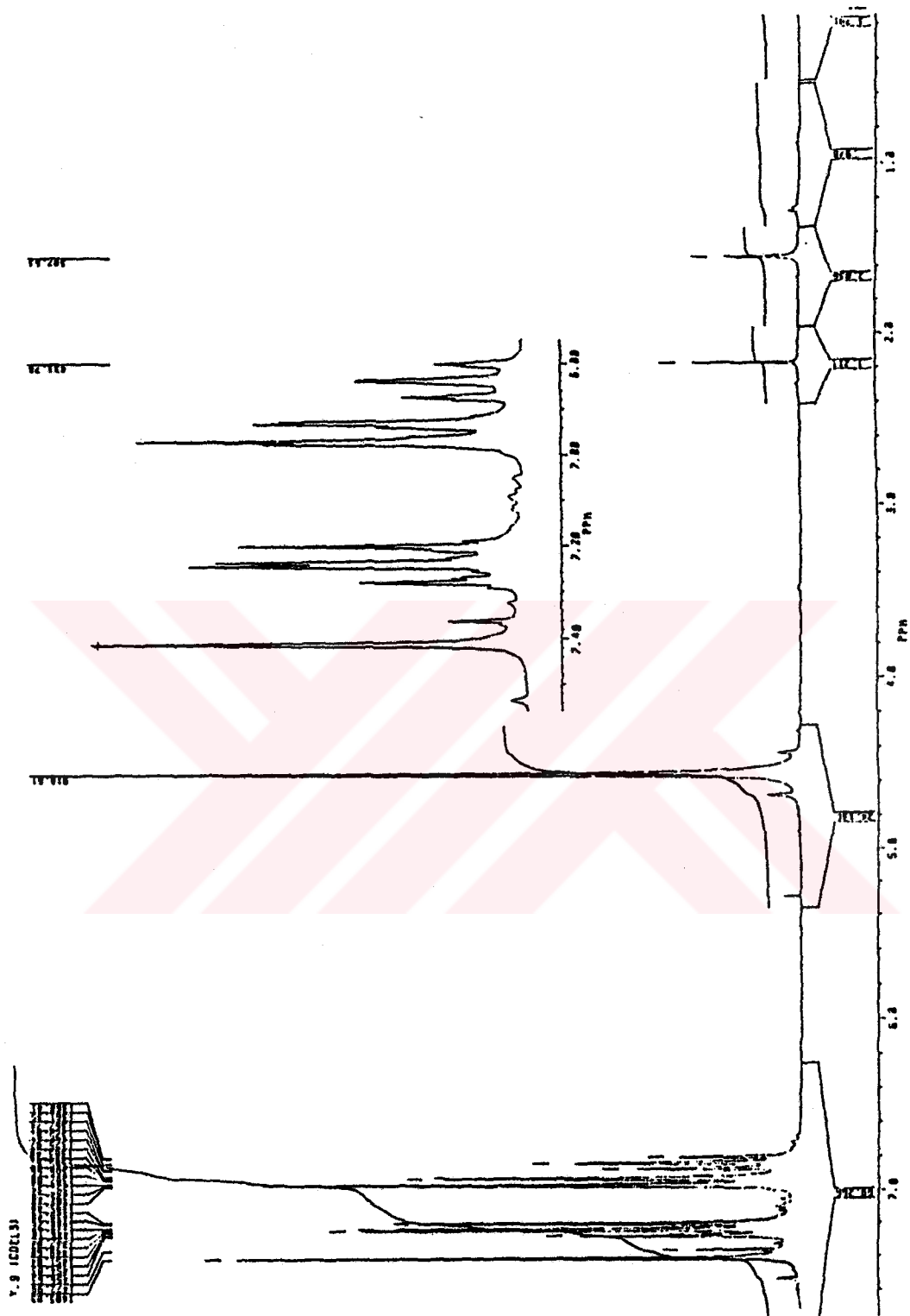
Bu maddenin sentezi literatür [35]'e benzer şekilde yapılmıştır. Çözücü olarak N,N-dimetil anilin kullanılmıştır. Çünkü başlangıç maddelerini çok iyi çözer ve bazik karakter taşıdığından reaksiyon esnasında açığa çıkan HBr gazını kolaylıkla bağlar.

Bu maddenin I.R. spektrumunda, 2820, 2850 cm^{-1} 'deki bantlar (CH) alifatik titreşimlerine aittir. Aromatik (C-H)'lara ait titreşimler 3050 cm^{-1} 'de olup zayıftır. (Aromatik-N) grubuna ait titreşimler 1340 cm^{-1} 'dedir. Hidrazo benzen'in I.R. spektrumundaki (NH)'a ait rocking ve stretching titreşimleri, beklenildiği gibi bu maddede görülmemektedir. (C-Br)'a ait titreşimler 520 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil-5.11).



ŞEKİL: 5.1.1. 2,3-Difenil-6,7-Dibromo-1,2,3,4- Tetrahidro Ftalazin'e Ait I.R. Spekturumu.

Bu maddenin ^1H -NMR spektrumunda; benzen halkasına ait iki proton 7.60 ppm'de singlet; ftalazin halkasındaki dört proton 4.60 ppm'de singlet; azoto bağlı fenil gruplarındaki sekiz proton 6.80, 7.20 ppm'de multipler olarak görölmektedir (Şekil-5.1.2).

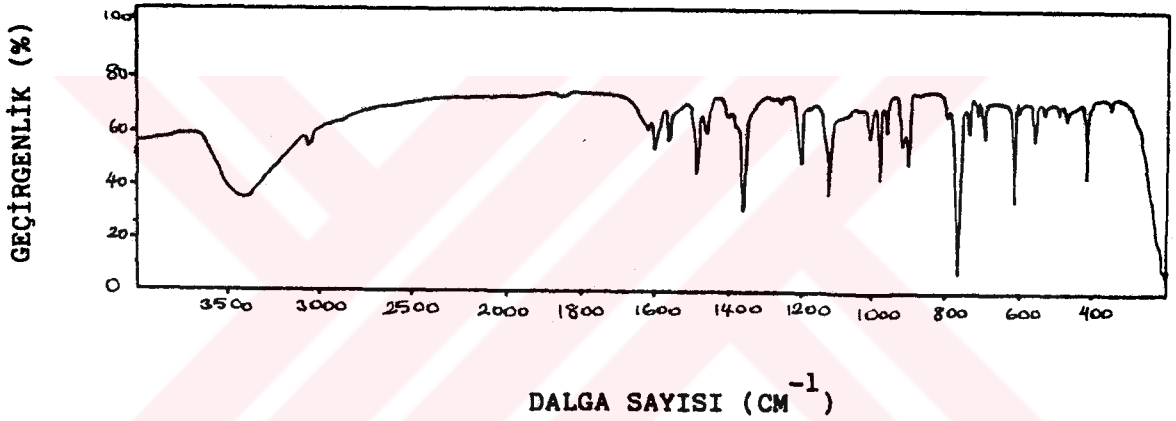


Şekil.5.1.1.2. 2,3-Difenil-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahidro ftalazin'e Ait NMR Spektrumu

5.2. 2,3-Bis (2-Kinoksalino)-6,7-Dibromo-1,2,3,4-Tetrahidro Ftalazin (2):

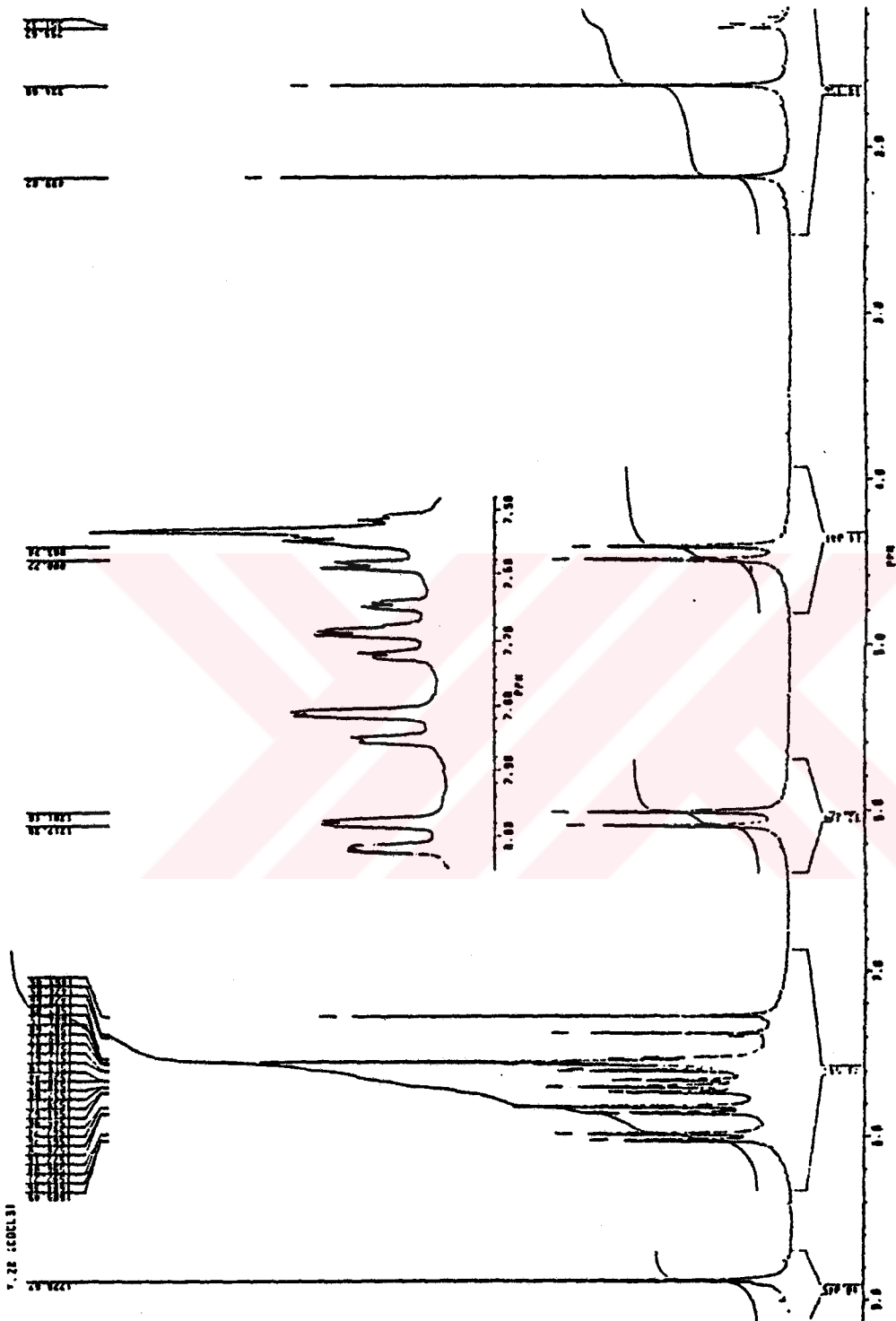
Bu maddenin sentezi literatür [36]'e benzer şekilde yapılmıştır. Kuru DMF ve K_2CO_3 'ün kullanıldığı reaksiyonda sıcaklık $120^\circ C$ 'ye çıkarılarak 2,2-hidrozo kinoksalin'in gözünmesi sağlanmıştır.

Maddenin I.R. spektrumunda; 2920 cm^{-1} 2890 cm^{-1} 'deki titreşimler alifatik (CH)'lara aittir. 1605 cm^{-1} 'deki titreşimler (C=N)bağına aittir. 2,2'-hidrozokinoksalin'e ait rocking ve stretching titreşimleri bu spektrumda beklenildiği gibi görülmemektedir. (C-Br)'a ait titreşimler 620 cm^{-1} 'dedir (Şekil-5.2.1).



ŞEKİL: 5.2.1. 2,3-Bis (2-Kinoksalino)-6,7-Dibromo-1,2,3,4-Tetrahidroftalazin'e Ait I.R. Spektrumu.

Maddenin 1H -NMR spektrumunda; kinoksalin halkaları üzerindeki iki protona ait pikler 8-9 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Ftalazin'deki aromatik halkaya ait iki proton 7.80, 8.00 ppm'de dublet olarak görülmektedir. Kinoksalin'lere bağlı iki benzen halkasından gelen toplam sekiz proton 7.20, 7.60 ppm arasında multiplet olarak görülmektedir. Ftalazindeki azotlara bağlı (CH_2) 'lerden gelen toplam dört proton 4-20, 4.25 ppm'de dublet olarak görülmektedir (Şekil-5.2.2).

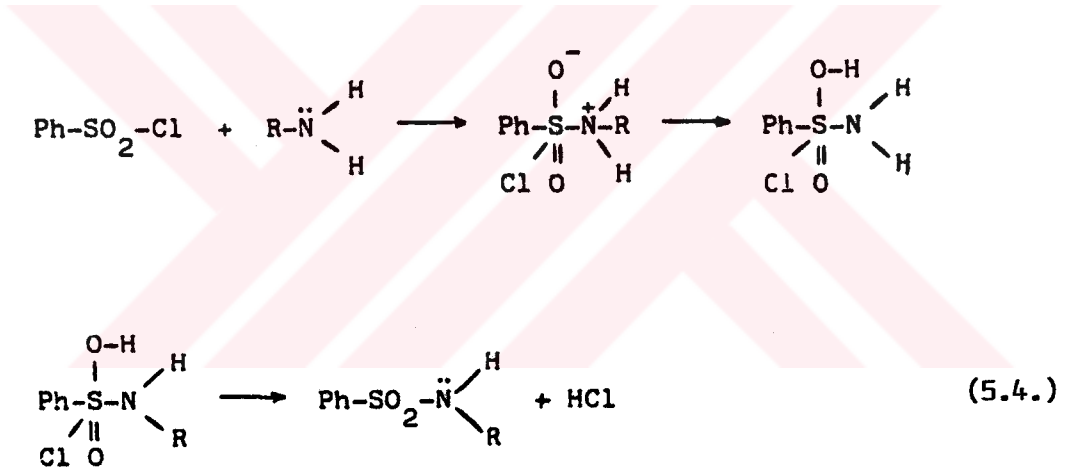


Şekil.5.2.2. 2,3-Bis(2-kinoksalino)-6,7-dibromo-1,2,3,4-tetrahydro ftalazin'e Ait NMR spektrumu.

5.3. 4'-p-Tolilsülfonil Amino-5'-Nitro Benzo [15-Crown-5] (3):

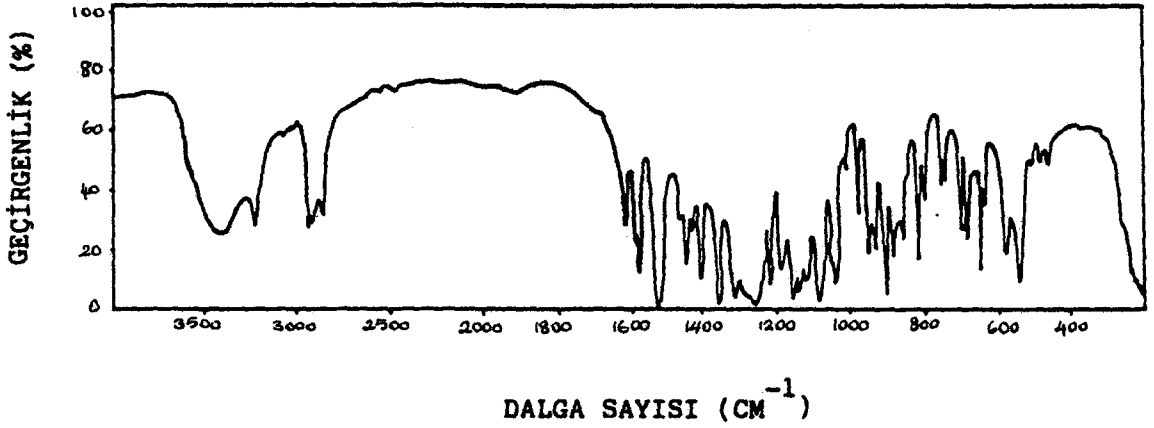
Bu maddenin sentezi, 4'-amino-5'-nitrobenzo [15-Crown-5]'in p-tolil-sülfonil klörür ile [33] literatüre benzer şekilde tosillenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Aril ve alkil sülfonil koruyucu grupları primer aminlerden, sekonder aminlerin sentezinde kullanılırlar. P.tolilsülfonil (tosil) grubu amin sınıfının en iyi koruyucu grubudur. Aminler alkali ortamda p-tolilsülfonil klörür ile reaksiyona sokularak tosillendirilirler. 4'-amino-5'-nitrobenzo [15-crown-5] ve p-tolilsülfonil klörür'ün 0-5 °C'de 12 saatte yapılan reaksiyon sonucunda % 71 verimle 4'-p-tolil amino-5'- nitro benzo [15-crown-5] elde edilmiştir.

Primer ve sekonder aminler, aril sülfonil klörür'le reaksiyona girerek sülfonamidlere aşağıdaki mekanizmaya göre dönüşürler.



Reaksiyonun özel ismi "HEINSBERG REAKSIYONU" dur.

Bu maddenin I.R. spektrumunda alifatik (CH)'lara ait titreşimler, 2920, 2905, 2835 cm⁻¹'de kuvvetli; aromatik (CH)'lara ait titreşimler 3050 cm⁻¹'de zayıf; (Ar-O-C)'lara ait titreşimler, 1285 ve 1230 cm⁻¹'deki kuvvetli bandlar ve 1175-1160 cm⁻¹'deki bandlar SO₂ grubu için karakteristiktir. Molekülde (NH) rocking 830 cm⁻¹'de (NH) stretching ise 3220 cm⁻¹'de görülmektedir. (Ar-NO₂)'e ait titreşimler 1580 cm⁻¹'dedir (Şekil-5.3.1).



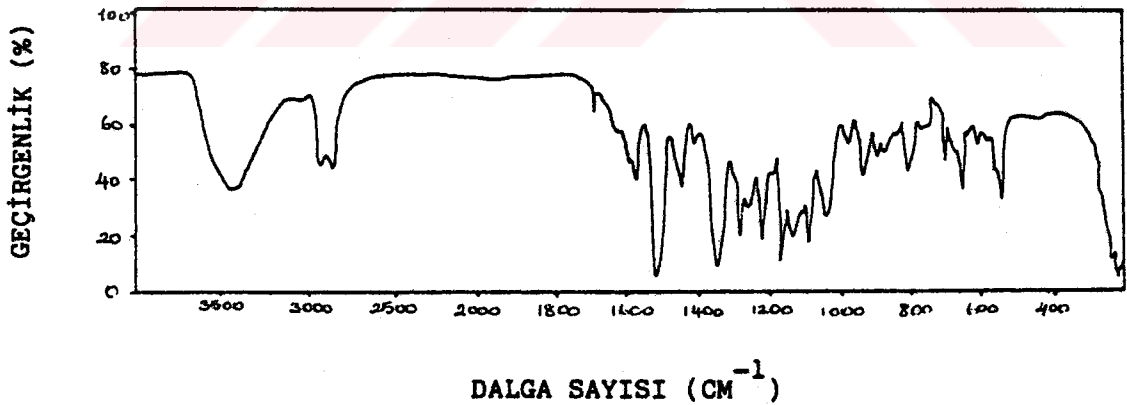
ŞEKİL: 5.3.1. 4'-p-Tolilsülfonil Amino-5'nitro Benzo [15-crown-5]'e Ait I.R. Spektrumu.

Maddenin ^1H -NMR spektrumunda; (NH)'a ait bir proton 10.00 ppm'de singlettir ve D_2O ile pik kaybolmuştur. Tosilat grubundaki aromatik protondan ikisi 7.67, 3.58 ppm'de dublet, diğer ikisi ise 7.34-7.30 ppm'de yine dublet halindedir. Taç eter grubundaki grubundaki aromatik karbona bağlı protonlar iki tanedir; 7.60- 7.20 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Taçeter grubundaki alifatik hidrojenler onaltı tanedir ve 4.10, 3.33 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Tosil grubuna bağlı (CH_3)'deki üç proton 2.32 ppm'de singlet durumundadır (Şekil-5.3.2).

5.4. 1,2-Bis { [[(5'-Nitro Benzo-15-Crown-5) 4'-il] P.tolilsülfonil] Azemetil } Benzen (4):

Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfonamidlerin alkilleştirilmesi reaksiyonu uzun bir süre (= 48 saat) gerektirmektedir. Kuru DMF ve K_2CO_3 'la gerçekleştirilen reaksiyonda, sülfonamidin'in potasyum tozu DMF'de düşük sıcaklıkta ($50^{\circ}C$)'de çözünmediğinden reaksiyon sıcaklığı $140^{\circ}C$ 'e çıkarılarak sülfonamid'in potasyum tuzunun çözünmesi sağlanmış ve reaksiyon iki saat gibi kısa bir zamanda içinde tamamlanması sağlanmıştır.

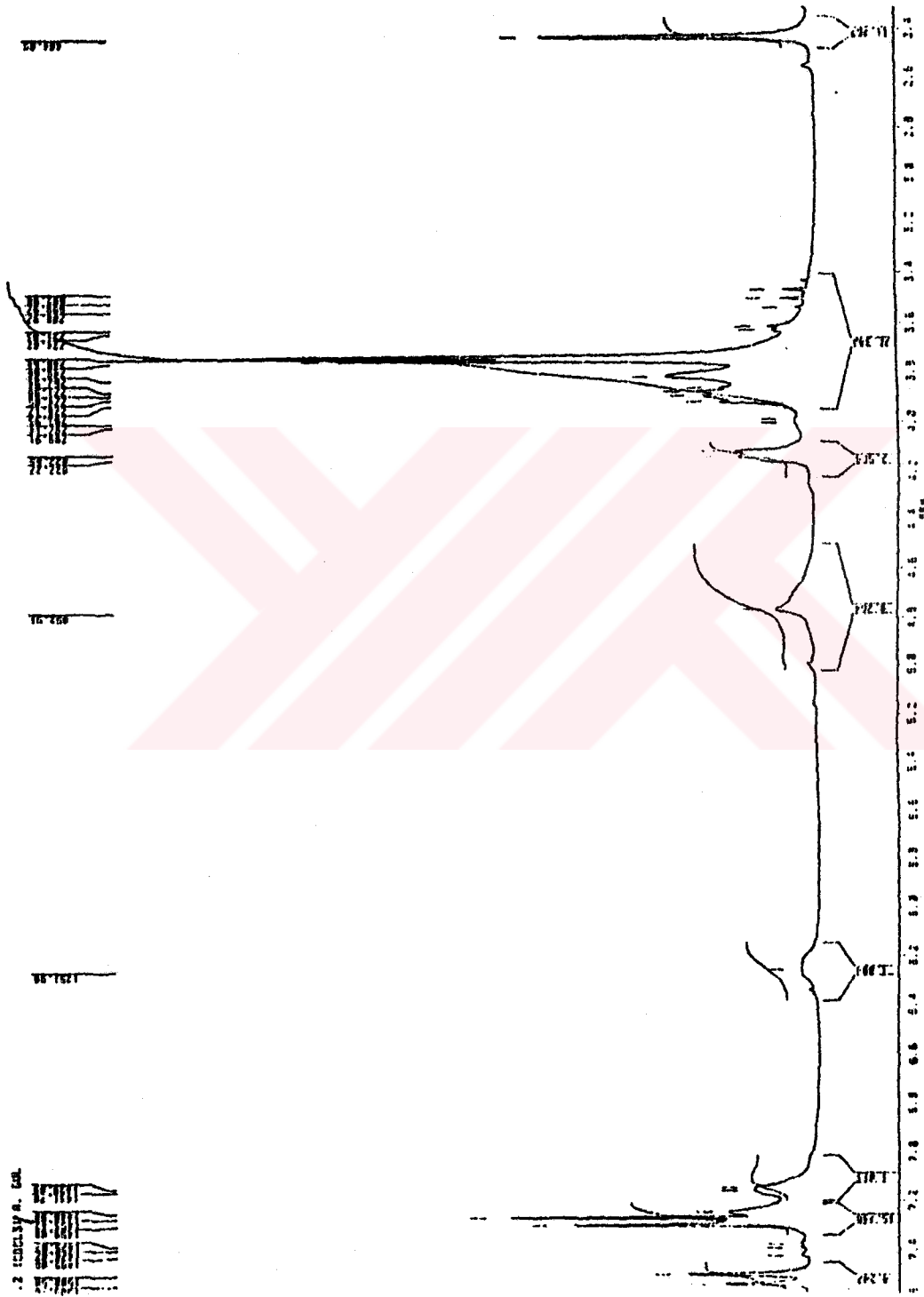
Bu maddenin karakteristik I.R bandları şöyledir: Alifatik (CH)'lara ait titreşimler 2910 ve 2850 cm^{-1} 'de kuvvetli; aromatik (CH)'lara ait titreşimler 3050 cm^{-1} 'de zayıf; (Ar-O-C)'lara ait titreşimler $1230-1260\text{ cm}^{-1}$ 'dedir. (Aromatik-N) grubuna ait titreşimler 1340 cm^{-1} 'dedir. Başlangıç maddesindeki (NH) grubu, bu molekülde olmadığı için (NH)'a ait rocking, stretching titreşimleri görülmemiştir. Tosil grubundaki (SO_2)'den ileri gelen titreşimler $1180, 1160\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. (Ar- NO_2)'e ait titreşimler 1555 cm^{-1} 'dedir (Şekil-5.4.1).



Şekil: 5.4.1. 1,2-Bis { [[(5'-Nitrobenzo-15-Crown-5) 4'-il] p.Tolilsülfonil] Azemetil } Benzen'e ait I.R. Spektrumu:

Bu maddenin 1H -NMR spektrumunda; iki tosilat grubuna ait dört proton $7.56, 7.51\text{ ppm}$ 'de dublet, diğer dört proton ise $7.37-7.40\text{ ppm}$ 'de dublettir. Taçeter aromatik (CH)'lardaki protonlar $7.37-7.40\text{ ppm}$ 'de dublet; taçeter alifatik (CH_2)'lere ait protonlar toplam

otuziki tane olup, 4.10 - 3.72 ppm aralığında multipler olarak görülür. Benzen halkasındaki dört proton 7.20 - 7.00 ppm'de dublettir. Molekülde azot atomlarını brom ihtiva eden aromatik halkaya bağlayan (Ar-CH₂)'lere ait dört proton 4.70 ppm'de singlet olarak görülür. Tosil grubuna bağlı (CH₃)'lerden gelen altı proton 2.40 ppm'de singlet olarak görülür (Şekil-5.4.2).



Sekil.5.4.2 1,2-Bis {[[[(5'-nitrobenzo-15-Crown-5)4'-il]p.tolilsulfonyl}azametil}benzen'e Ait NMR Spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] BEKAROĞLU, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü, Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [2] GÜNDÜZ, T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1976.
- [3] MOSER, F.H., The Phthalocyanines Volume II Manufacture and Applications pp. 1-3. pp. 53-72. 1983.
- [4] LUTTRINGHOUS, A., Neuartige, Dioxybenzolund Dioxynaphtalinöther, Ann. Chem., Band 528, pp 181-332, 1937.
- [5] PEDERSEN, C.J., Macrocyclic Polyethers, J.Am. Chem Soc., Vol, 89, pp. 2495-2500, 1967.
- [6] VÜGTLE, F., WEBER, F., Neutrale Organische Komplex Liganden and Ihre Alkali Komplexe I-Kronen Eter, Cryptanden, Podaden Kontakte, Vol. 77, pp.11-28 1977.
- [7] PEDERSEN, C.J. Crystalline Salt Complexes Of Macrocyclic Polyethers, J.Am.Chem.Soc. Vol. 92, pp. 386-351, 1970.
- [8] CRRISTENSENSEN, J.J., EATOUGH, D.J., LATT, R.M., The Synthesis And Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds. Chem. Revs., Vol. 74, pp. 351-384, 1974.
- [9] PEDERSEN- C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J.Am, Chem Soc. Vol. 89, pp. 7017-7036, 1967.
- [10] PATAI, J., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues, Part 1, Newyork, 1980.
- [11] Luis, S.V. BURQUETE, M.T., SALVADOR, R.V., Synthetic Methods for Benzo-Crown Ethers, J.Chem. Research (S), pp. 62-63.
- [12] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. Virginia Commonwealth University, Chapter: 2-4, Virginia 1997.
- [13] KORAY, A.R., AHSEN.V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation Of a Novel, Soluble Copper Phtalocyanine With Crown Ether Moieties J.Chem. Soc., Chem Common., pp.932-930, 1986.

- [14] SIRLIN, C., BASIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion Channel Containing Mesophases. Structural Characteristics of Condensed Phases Of Crown-Ether Substituted Phthalocyanines, Chem. Physics Letter, Vol. 135. Number 3.4, pp.362-364 1987.
- [15] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Preparatıon Of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and its Alkali Metal Binding Property, Makramol. Chem., rapid Commun. 8. pp.243-246, 1987.
- [16] AHSEN- V., YILMAZER, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Germanium Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties J.Chem. Research (S), pp. 234-235, 1988.
- [17] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of Crown-Ether Containing Phthalocyanines With Group-IVA Elements.
- [18] SARIGÜL, S., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties (Phthalocyaninato) Copper (II) Complex Symmetricallı Substituted With Eight Crown Ethers. Chem. Ber (1989) 291-292.
- [19] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, F., BEKAROĞLU, Ö., Novel phthalocyanines With Aza Crown. Ether Moieties Chemische Berichte., 122, 1073 (1989).
- [20] MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza Crown Ether. Substituets Chem, Berichte.
- [21] BARDIN, M., BERTOUNESQUE, E., PLICHON, V., SIMON, J., Electrochemistry of Lutetium Crowned Ether Diphtalocyanine Films, J. Elektroanal. Chem. 27y, pp. 173-180, 1989.
- [22] ÖZTÜRK, Z.Z., MUSLUOĞLU- E., AHSEN, V., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., Elektrical Properties of Monoaza-Crown Ether Substituted Phthalocyanines Synth Met. (in print).
- [23] OKUR, A.İ., GÜL, A., CİHAN, A., TAN, N., And BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers. Synth. React. Inorg. Met-Org.Chem., Vol. 20, 1399, 1990.
- [24] KOÇAK, M., CİHAN, A., OKUR, A.İ., and BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Characterization of Noval Phthalocyanines Substituted With four Tetraaza Macrocycles. J.Chem. Soc., Chemical Communications pp. 577-578, 1991.

- [25] 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. g.N3, pp: 165, 1985.
- [26] ARTHUR I., VOGEL, D. Practical Organic Chemistry, Vol. IV, pp.632-633.
- [27] HOUSBEN, J., und KAUFMANN, H., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 46, 2821 1913.
- [28] PONZIO, G., And BAZOROCO, F., Gazz. Chim. Italy., 60,415-429 (1930).
- [29] KOÇAK, A., And BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of 1,2,4,5-Tetrazino [1,6-a: 4,3-4'] Diquinoxaline Helvetica Chimica Acta, Vol. 67 pp. 1504, 1505 1984.
- [30] ERTAŞ, M., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Reactionsof Quinoxalin-2(IH)-one oxime, |. Chem. Research (M) pp. 1157-1167, 1988.
- [31] GÜL, A., 5,6, Dihidrosiklopent (f.g) Asenaftilen 1,2-Diondioksim ve N.N'-Bis (4'-benzo [15-Crown-5] Diaminoglioksim Sentezi ve Komplekslerin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü, 1983.
- [32] 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.
- [33] KRUIE, R., BREITMAIER, E., Dopfer-Ionophormit Dihydrotetraaza 14 Annulen Und Kronenether Funktion., Chem. Ber., Vol. 114, pp. 832-836, 1981.
- [34] WITTIG, G., JOOS, N., RATHEELDER, P. J.Am.Chem.Soc. Vol. 610, pp. 187, 1957.
- [35] CHAVEZ, F., and SHERY, A.D., A Simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles. Org. Chem. Vol. 54, No.12, pp. 2990-2992, 1989.
- [36] PATAI, S., The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of The Amino Group, pp. 675-676, 1968.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Rize'nin Fındıklı ilçesinde doğdu. 1985 yılında Fındıklı Lisesi'nden mezun oldu. 1989 Haziran döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans'a başladı. Haziran 1990 tarihinden itibaren Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.

