

Net
Sae.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KARIŞIK DONÖRLÜ YENİ FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ
VE KOMPLEKS FORMASYONLARININ İNCELENMESİ

İSMAİL DEĞİRMENCİOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

“Doktor”

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

109868

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7.12.2000

Tezin Savunma Tarihi : 6.4.2001

109868

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Halit KANTEKİN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Asım KADIOĞLU

TRABZON 2001

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Programında yapılmıştır. Ligantların sentezi ve kompleks oluşumu ile ilgili tüm deneysel çalışmalar KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Lisansüstü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, literatürde bulunmayan ve makrosiklik substitue ftalosyaninlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan, (2), (3) ve (5) numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Bu maddelerin literatürde bulunan diğer reaktantlarla reaksiyonu sonucu, ftalosyanin sentezinde ligant olarak kullanılan (4) ve (6) numaralı maddeler sentezlenmiştir. Bu ligantların çeşitli metal bileşikleriyle reaksiyonu sonucu farklı bileşim ve özellikteki ftalosyaninler hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Makrosiklik ligantların ve komplekslerinin sentezinin tasarlanmasında ve gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini ortaya koyan, sentez çalışmalarım süresince gereken yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca, kütle spektrumlarının alınmasında yaptıkları yardımlardan dolayı Prof.Dr. M. Hanack'a (Tübingen University-Almanya) teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmam süresi boyunca maddi ve manevi desteğini hiç eksik etmeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür ederim.

IR ve UV-VIS spektrumlarının alınmasında emek veren sayın Uzman Muammer ERDÖL'e ve NMR spektrumlarının alınmalarını gerçekleştiren Arş. Gör. Miraç Nedim MISIR'a teşekkür ederim.

Tezin yazılımı ve düzenlenmesi esnasında manevi desteklerini gördüğüm sevgili eşime ve biricik kızıma teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Not: Bu çalışmanın bir kısmı J.Chem.Soc.,Chem.Commun., (2000) dergisinde yayına kabul edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Krown Eterler ve Kriptantlar.....	5
1.2.1. Krown Eterler ve Kriptantların Tarihsel Gelişimi.....	5
1.2.2. Krown Eter ve Kriptantlarda Yapısal Özellikler.....	9
1.2.3. Krown Eter ve Kriptantlarda Adlandırma.....	11
1.3. Kriptantların Eldesi.....	13
1.3.1. Diazamakrobisiklikler Üzerinden.....	13
1.3.2. Diazapoliokzamakrosiklikler Üzerinden.....	13
1.3.3. Politia ve Poliokza-[2] Kriptantlar Üzerinden.....	14
1.3.4. Diğer Kriptantlar-[3] ve [4] Üzerinden.....	15
1.4. Kriptantların Metal-Katyon İlişkisi.....	15
1.4.1. Metal Kompleks Oluşumu.....	15
1.4.1.1. Kriptant-[2]'nin Makrobisiklik Kompleksleri.....	18
1.4.1.1.1. Kriptant-[2] Komplekslerin Kararlılığına Bağlanma Mevkilerinin Etkisi.....	21
1.4.1.1.2. Geçiş Metal ve Lantanit-[2] Kriptatları.....	22
1.4.1.1.3. Karşıt İyonlar Olarak Kriptantlar.....	22
1.4.1.2. Kriptant-[3]'ün Makrotrisiklik Kompleksleri.....	24
1.5. Kriptant Komplekslerin Kararlılığı.....	25
1.6. Kriptantların Spektroskopik Özellikleri.....	26

1.6.1.	Proton Magnetik Rezonans (PMR).....	26
1.6.2.	Karbon-13 Magnetik Rezonans (¹³ C-NMR).....	27
1.6.3.	Elektronik Spektroskopi (UV-VIS).....	29
1.6.4.	Vibrasyonel Spektroskopi (IR).....	29
1.7.	Silindirik Makrotrisiklik Kriptantlar.....	30
1.8.	Küresel Makrotrisiklik Kriptantlar.....	31
1.8.1.	Küresel Katyon Kriptantlar.....	31
1.8.2.	Molekül Kriptantlar.....	32
1.8.3.	Anyon Kriptantlar.....	33
1.9.	Hareketsiz Kriptantlar.....	33
1.10.	Kriptantların Protonasyonu.....	34
1.11.	Çözünürlük ve Faz Transfer Katalizi.....	35
1.12.	Ftalosyaninler.....	35
1.13.	Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	37
1.14.	Ftalosyaninlerin Eldesi.....	38
1.14.1.	Ftalik Asit Üzerinden.....	38
1.14.2.	Ftalik Anhidrid Üzerinden.....	38
1.14.3.	Ftalimidler Üzerinden.....	39
1.14.4.	2-Syanobenzamid Üzerinden.....	39
1.14.5.	Ftalonitriller Üzerinden.....	39
1.14.6.	Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosyaninler Üzerinden.....	40
1.14.7.	Halka Büzülmesiyle Süperftalosyaninler Üzerinden.....	40
1.14.8.	Metal/Metal Değişimi ile Alkali-Metal Ftalosyaninler Üzerinden.....	41
1.14.9.	Hidrojen/Metal Değişimi ile Metal-Free Ftalosyaninler Üzerinden.....	42
1.15.	Ftalosyaninlerin Reaksiyonları.....	42
1.15.1.	Substituentler ile Olan Reaksiyonlar.....	42
1.15.2.	Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar.....	42
1.15.3.	Katalitik Reaksiyonlar.....	43
1.15.4.	Polimerik Reaksiyonlar.....	43
1.16.	Ftalosyaninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	45
1.16.1.	UV-VIS Spektroskopisi.....	45
1.16.2.	NMR Spektroskopisi.....	46

1.17.	Moleküler Yapı.....	46
1.18.	Elektronik Yapı.....	48
1.19.	Ftalosyanin Türleri.....	50
1.19.1.	Metal Ftalosyaninler.....	50
1.19.2.	Metal-Free Ftalosyaninler (PcH ₂).....	51
1.19.3.	Çözünebilir Ftalosyaninler.....	51
1.19.4.	Asimetrik Ftalosyaninler.....	52
1.20.	Komplekslerin Agregasyonu.....	54
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	56
2.1.	Kullanılan Aletler	56
2.2.	Kullanılan Maddeler.....	56
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	56
2.3.1.	1,2-Bis-(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disyanobenzen Sentezi.....	56
2.3.2.	1,2-Bis-(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen Sentezi.....	57
2.3.3.	2-[(2-Aminoetil)tiyo]hidroksimetilbenzen Sentezi.....	57
2.3.4.	6,7,15,16-Tetrahidrodibenzo [f,m][1,4,8,11] ditiadiazasiklotetradecin Sentezi.....	58
2.3.5.	6,7,8,9,15,16,17,18-Oktahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11]ditiadiazasiklotetradecin Sentezi.....	58
2.3.6.	4-Nitroftalimit Sentezi.....	58
2.3.7.	6-Nitro-1,3,3-trikloroizoindolenin Sentezi.....	59
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	59
2.4.1.	1,2-Bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen Sentezi.....	59
2.4.2.	7,8-Disiyano-4,11,22,23-tetratiya-1,14-diazapentasiklo[12.10.10.0 ^{5,10} .0 ^{16,21} .0 ^{26,31}]- tetratrikonta-5,7,12,19,20,21,28,30,32- nonan (3) Sentezi.....	60
2.4.3.	Simetrik ftalosyanin (4) Sentezi.....	61
2.4.4.	8,10-Dihidroksi-8,10-diimino-4,14,24,34-tetratiya-1,17-diazapentasiklo-[15.13.13.0 ^{5,13} .0 ^{19,23} .0 ^{28,33}]-tetratrikonta-5,7,12,19,20,22,28,30,32 -nona-isoiminoindolin (5) Sentezi.....	63
2.4.5.	İminoizoindolin üzerinden ftalosyanin (4) Sentezi.....	64

2.4.6.	6-Nitro-1,3,3-trikloroizindolenin üzerinden çapraz-substitue ftalosyanin (6) Sentezi.....	65
2.4.7.	Çapraz-substitue ftalosyanin Zn kompleksi (7) Sentezi.....	67
2.4.8.	Simetrik ftalosyanin Ni kompleksi (8) Sentezi.....	68
3.	BULGULAR	69
4.	İRDELEME	75
5.	SONUÇLAR	79
6.	KAYNAKLAR	81
7.	ÖZGEÇMİŞ	88



ÖZET

Simetrik yapıda makrobisiklik grup içeren ftalosyanini (4) elde etmek amacıyla 6,7,8,9,15, 16,17,18-oktahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11]ditiyadiazasiklotetradecin (1) ve 1,2-bis(2-iyodo-etilmerkapt)-4,5-disyanobenzen (2)' in reaksiyonundan başlangıç maddeleri olarak 7,8-disyano-4,11,22,23-tetratiya-1,14-diazapentasiklo-[12.10.10.0^{5,10}.0^{16,21}.0^{26,31}]-tetratrikonta-5,7, 12,19,20,21,28,30,32-nonan (3) ve ayrıca bir izoindolin türevi (5) sentezlendi. Bu ftalosyanin (4), uygun metal tuzu kullanılmak suretiyle tetrakis makrobisiklik ftalosyaninato Ni(II) kompleksinin (8) eldesinde kullanıldı. Diğer yandan, iki nitro ve iki makrobisiklik grup ihtiva eden çapraz-substitue ftalosyanin (6), THF'li ortamda trietilamin, hidrokinon, ve sodyum metoksite varlığında izoindolin türevi (3) ve 6-nitro-1,3,3-trikloroizoindoleninin kondenzasyonundan sentezlendi. Zn (II) ftalosyaninato (7), reflaks ortamında uygun metal tuzu ve çapraz-substitue ftalosyaninin kondenzasyonu ile elde edildi.

Bu yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H ve ¹³C-NMR, UV-VIS ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik, makrobisiklik, ftalosyanin, çapraz-substitue ftalosyanin, metal ftalosyaninler, agregasyon.

SUMMARY

Studies on The Synthesis and Complex Formation of Novel Phthalocyanines Containing Mixed Donors

7,8-Disyano-4,11,22,23-tetrathia-1,14-diazapentacyclo-[12.10.10.0^{5,10}.0^{16,21}.0^{26,31}]-tetra-triconta- 5,7,12,19,20,21,28,30,32-nonan (**3**) and its isoindoline derivative (**5**) have been synthesized as starting materials which were prepared by the reaction of 6,7,8,9,15,16,17,18-octahydrodibenzo[f,m][1,4,8,11]dithiadiazacyclotetradecine (**1**) and 1,2-bis (2-iodoethyl-mercapto)-4,5-dicyanobenzene (**2**) to prepare macrobicyclic group containing symmetrically phthalocyanine. This phthalocyanine has been used for preparing tetrakis macrobicyclic phthalocyaninato Ni (II) complex by using related metal salt. On the other hand crosswise substituted phthalocyanine (**6**) with two nitro and two macrobicyclic groups were synthesized by a condensation of 6-nitro-1,3,3-trichloroisoindolenine and isoindoline derivative of (**3**) with presence of sodium methoxide, hydroquinone and triethylamine in THF media. Zinc (II) phthalocyaninato was obtained by the reaction of crosswise substituted phthalocyanine and corresponding metal salt in reflux condition.

The novel compounds have been characterized by elemental analyses, and infrared, proton and carbon-13 N.M.R., uv-visible and fast atom bombardment mass spectra.

Key words: Macrocyclic, macrobicycle, phthalocyanine, crosswise substituted phthalocyanine, metallophthalocyanines, aggregation.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Katehol Üzerinden Dibenzo-18-krown-6 Eldesi.....	7
Şekil 2.	Krown eter Kriptant Spherand.....	7
Şekil 3.	18-krown-6.....	8
Şekil 4.	Kiral Krown Eterler.....	8
Şekil 5.	Primer Amonyum Tuzları İle Tridentat Bağ Oluşumu.....	9
Şekil 6.	Şekli Jaws'ı Andıran Konuk Molekülün K^+ Kompleks'i Oluşumu.....	9
Şekil 7.	Etilen Oksit Dioksan 1,4,7-triokzasiklononan.....	10
Şekil 8.	18-Krown-6'nın K^+ Kompleksi Oluşumu.....	10
Şekil 9.	Dibenzo-18-krown-6'nın İzomerik Halleri.....	11
Şekil 10.	[2.2.2]-Kriptant [3.2.2]-Kriptant [2.2.2 _B]-Kriptant.....	12
Şekil 11.	[2.2.2].....	12
Şekil 12.	Diazamakrobisikliklerin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	13
Şekil 13.	Kriptant C222'nin Kristal Yapısı.....	13
Şekil 14.	Kriptant C222'nin Sentezinin Reaksiyon Şeması.....	14
Şekil 15.	Politia ve Poliokza Kriptant-[2].....	14
Şekil 16.	Silindiriksel Yapıdaki Kriptant-[3] ve [4]'ün Sentezinin Genel Şeması.....	15
Şekil 17.	Silindiriksel Yapıdaki Kriptant-[3]'ün Sentezi.....	15
Şekil 18.	[1.1.1]'in Rb^+ Kompleksinin X-Ray Yapısı.....	16
Şekil 19.	[2.2.2] ₁	16
Şekil 20.	Poliokza Kriptant-1.....	17
Şekil 21.	Poliokza Kriptant-2.....	17
Şekil 22.	Pentaaza Kriptant.....	17
Şekil 23.	Tetraaza Kriptant-1.....	17
Şekil 24.	Tetraaza Kriptant-2.....	17
Şekil 25.	N_2S_6 Donorlu Kriptant.....	18
Şekil 26.	Kriptant-[2]'nin Farklı Konformasyonları.....	19
Şekil 27.	Kriptant C222'nin Bis-Borohidrür Türevinin Kristal Yapısı.....	19
Şekil 28.	Kriptant C111.....	20

Şekil 29.	Kriptant C222'nin Potasyum Kompleksi.....	20
Şekil 30.	C ₂₂ S ₂	20
Şekil 31.	[4.4.3]-[5.5.5].....	21
Şekil 32.	Tetraaza Kriptant-2 ₁ ve Onun Bis Türevi.....	22
Şekil 33.	C222'nin Na ⁻ Kriptantının Oluşumu.....	23
Şekil 34.	Kriptant-[3] ₁	24
Şekil 35.	Kriptant-[3] ₂	24
Şekil 36.	Kriptant-[3] ₃	25
Şekil 37.	[C ₁ LH ₄] ³⁺ 3Cl ⁻ .7H ₂ O Katyonik Kompleksin X-Ray Yapısı.....	25
Şekil 38.	[2.1.1].....	26
Şekil 39.	[2.2.1].....	26
Şekil 40.	CDCl ₃ içerisinde Kriptant [3] ₃ 'ün Proton Magnetik Rezonansı a. Serbest Ligant b.Ligant+CsBr c.Kriptant-[3] ₃ .CsBr Kompleksi.....	27
Şekil 41.	CD ₃ OH.H ₂ O İçerisindeki Kriptant-[3] ₄ Komplekslerinin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	28
Şekil 42.	Kriptant C221.....	29
Şekil 43.	Kriptant C211.....	29
Şekil 44.	Sodyum ve Lityum Tuzlarının ve Kriptantlarının Pridin, Asetonitril, Nitrometan ve DMSO İçerisindeki İyon Hareketi Bant Frekanslarının Karşılaştırılması.....	30
Şekil 45.	Silindiriksel Makrotrisiklik Kriptantlar.....	30
Şekil 46.	Küresel Makrotrisiklik Kriptantlar.....	31
Şekil 47.	Kriptant-[3] _{3a} Ligantı ile Yavaş Değişime Uğrayan NH ₄ ⁺ Katyonu ve H ₂ O Molekülünün Kompleks Oluşumu.....	32
Şekil 48.	[3.2.2].....	34
Şekil 49.	Kriptantların Protonasyonu.....	34
Şekil 50.	SuperPc.....	36
Şekil 51.	Naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve penantren (9,10-Phc).....	37
Şekil 52.	3-Fenil Ftalik Asit Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	38
Şekil 53.	3-Kloro Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	38
Şekil 54.	Ftalimidler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	39
Şekil 55.	2-Syanobenzamid Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	39

Şekil 56.	Ftalonitriller Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	40
Şekil 57.	Subftalosyaninler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	40
Şekil 58.	Superftalosyaninler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi.....	41
Şekil 59.	Metal/Metal Değişimi İle Ftalosyanin Eldesi.....	41
Şekil 60.	Hidrojen-Metal Değişimi İle Ftalosyanin Eldesi.....	42
Şekil 61.	[PcCu] _n	44
Şekil 62.	Ladder Polimer Metal Ftalosyanin.....	44
Şekil 63.	PcH ₂ ve PcNi Ftalosyaninlerin Kloroform Çözeltisi İçerisindeki Absorbsiyon Spektrumları.....	45
Şekil 64.	Ftalosyaninler İçin Tasarlanmış Koordinasyon Halleri.....	46
Şekil 65.	[Ni(Pc)]'nin Kalitatif Moleküler Orbital Enerji Seviyeleri.....	48
Şekil 66.	a. 1,4-substitue ftalosyanin b. 2,3-substitue ftalosyanin.....	52
Şekil 67.	Dört Yapısal İzomerik Karışım.....	53
Şekil 68.	İki Farklı Ftalonitrilin Birbiri İle Kondenzasyonu Sonucu Altı Farklı Ftalosyanin Oluşumu.....	54
Şekil 69.	(2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	59
Şekil 70.	(3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	61
Şekil 71.	(4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	62
Şekil 72.	(5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	64
Şekil 73.	(4) Bileşiğinin Farklı Bir Yöntemle Elde Ediliş Reaksiyonu.....	65
Şekil 74.	(6) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	66
Şekil 75.	(7) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	67
Şekil 76.	(8) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.....	68

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	CDCl ₃ İçerisinde Serbest ve Kompleksleşmiş C222'nin PMR'ının Kimyasal Kayma Değerleri (ppm olarak).....	26
Tablo 2.	Tipik Bir [M(Pc)] Ligantının π - π^* Geçişleri	49
Tablo 3.	[M(Pc)] İçin Moleküler Orbital Hesaplamalarından Elde Edilen d-orbitali Konfigurasyonu ve Spin Halleri	50
Tablo 4.	Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS değerleri.....	69
Tablo 5.	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri.....	70
Tablo 6.	Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm ⁻¹).....	71
Tablo 7.	Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri.....	72
Tablo 8.	Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	73
Tablo 9.	(2), (3) ve (5) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	74

SEMBOLLER DİZİNİ

$^1\text{H-NMR}$: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FAB	: Hızlı Atomik Bonbardıman
CDCl_3	: Dötoro Kloroform
DMSO-d	: Dötoro Dimetilsulfoksit
DMF	: Dimetilformamid
SOCl_2	: Tionil klorür
THF	: Tetrahidrofur
LiAlH_4	: Lityum Alüminyum Hidrür
PCl_5	: Fosfor Pentaklorür
Cs_2CO_3	: Sezyum Karbonat
DBU	: 1,8-Diazabisiklo [5.4.0.] undek-7-en
DMAE	: 2-Dimetilaminoetanol
M^+	: Metal İyonu
G	: Gram
CH_3CN	: Asetonitril
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
$\delta(\text{ppm})$: Kimyasal Kayma Değeri
POCl_3	: Fosfor Oksiklorür
Nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosyanin
PcH_2	: Metalsiz Ftalosyanin
Py	: Piridin
PMR	: Proton Magnetik Rezonans Spektroskopisi
e.n.	: Erime Noktası
λ_{mak}	: Maksimum Dalga Boyu

A° : Angstrom

Kcal : Kilokalori



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yapılarının karışıklığı nedeniyle kompleks bileşikler adı verilen bileşiklerin incelendiği bilim dalı genellikle koordinasyon kimyası adı ile bilinir. Tassaert tarafından 1798 yılında hegzamin kobalt (III) klorürün ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) keşfinin koordinasyon kimyasının başlangıcı olduğu kabul edilir. Yine de bu bileşiğin oluşumu yıllar sonra açıklanabilmiştir.

Koordinasyon kimyası ilk 100 yılında, monatomik, katyonik ve ligantlar olarak Lewis bazlarına bağlanan merkez atomu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yoğunlaşma, katyon merkezli çekirdek modelidir. Eğer bu çalışma, daha dar bir kapsamda ele alınacak olursa o zaman referanslar “Werner Kompleksleri” olarak adlandırılır. 1893 yılında ortaya attığı teorisi ile 1913 yılında Nobel ödülüne hak kazanan Alfred Werner, kompleks veya koordinasyon bileşiklerini modern bir görüşle ele almıştır. Bu teorinin esası, belli atomların belli sayıda atom, molekül yada radikallerle birleşebilmesine dayanır. Bu komplekslerde, renkli geçiş metal katyonları ligantlardaki sülfür, oksijen ve azot donörü ile kompleks oluştururlar. Katyon merkezli çalışmalar ve merkez atomu olarak metal iyonlarının önemi, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli bir hareket noktasını teşkil etmiştir. Bu alandaki tartışmalar, bu bütünlüğü doğru çıkarmıştır.

Yıllar boyunca, polihedron kimyası, koordinasyon kimyasının birleştirilmiş görüşü olarak tanına gelmiş ve değişik görüşler arasında “Koordinasyon Mevcudiyeti” en iyi ifade olarak yerini almıştır. Bu geleneksel koordinasyon tanımı, aşağıda belirtilen hususların her birine sahiptir; Merkez atomu (metal), ligantların sayısı, koordinasyon sayısı ve polihedral bir yapı. Eskiden, merkez atomunun bir katyon olması beklenirdi. Ancak, uzun süredir bilinen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ve $\text{Fe}(\text{CO})_4^{-2}$ bileşikleri, nötral ve anyonik merkezi atomlarında bu oluşumda düşünülebileceğine yardımcı olmuştur. Fakat bu fikir, genel olarak bilinenleri pek değiştirmede ve ikinci planda kaldı. Gerçekte, O^{-2} , N^{-3} , CH_3^- , C_6H_5^- ve O_2^{-2} gibi ligantlar, koordinasyon küreleri yada kristal kafeslerinin dışında bağımsız bir görüntü arzetmeleri sebebiyle yüksek enerjili türlerdir.

Genel anlamda, Kimya Bilimine, kurallar, teoriksel ve hipotetiksel ilişkilerin bir karışımı, değişik deneysel metotlar ve tekniklerin bir bütünü ve kimyasal sistemler ve kimyasal reaksiyonlar hakkındaki bilgi bütünlüğü olarak bakılabilir. Deneysel çalışmalar.

kimyanın herhangi alt bir birimine uygulanabiliyorken koordinasyon kimyası, kimyanın kimyasal bütünlüğü ve genel kabul görmüş fikirlerin belli bir kısmını alarak kendi bütünlüğü içerisinde yoğurmuştur. Koordinasyon kimyası, geçiş metal bileşiklerin kimyasının esasını teşkil etmektedir. Zira, bu tanımlamada yüksek koordinasyon sayılarının stereokimyası, d-orbitaline sahip olan sistemlerde bağlanma ve metalik elementlerin reaksiyonlarının mekanizması önemli rol oynamaktadır. Koordinasyon kimyasındaki bağlanma ve yapısal bütünlük fikri, basit Lewis asit-baz fikirlerinden, sert ve yumuşak asit ve bazlardan, Valens Bağ Teorisinden, Kristal Alan Teorisinden, Ligant Alan Teorisinden, Açısal girişim modelinden ve moleküler orbital modellerin farklılığından geliştirilmiştir. Koordinasyon bileşiklerin reaksiyonları üzerine yapılan çalışmalar, mekanizmalarının anlaşılmasına önemli katkılarda bulunabileceğini açıkça göstermiştir. Taube ve Marcus tarafından elektron-transferi yöntemleri üzerine bir dizi çalışma yapılmış ve metal iyonlarının substitusyon reaksiyonları hakkında bir çok değerli bilgi edinilmiştir. Geçiş metal kompleksleri ile substitusyon mekanizmaları üzerine yapılan ilk çalışmalar, Basolo ve Pearson tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ilaveten, Adamson tarafından metal komplekslerin ve organometalik bileşiklerin fotokimyası üzerine bir dizi araştırmalar yapılmış ve ilerleyen zaman süreci içerisinde bu çalışmalar artarak devam etmiştir. Modern elektro kimya, geçiş metal bileşiklerinin koordinasyon kimyasında oldukça fazla olan redoks yöntemlerine termodinamik ölçümleri kazandırdı. Koordinasyon kimyasının bu doğal bütünlüğü; metal porfirinler, özel ligantlar, kapsamlı makrosiklikler, polidentat şelat kompleksleri, O₂, N₂, H₂, NO, CO, CS, CO₂, SO₂ ve alkil gibi küçük moleküllerin kompleksleri, fractal oligomerler, koordinasyon polimerleri, metal-metal bağları, polinükleer kompleksler üzerinden sıralanmış büyük yapılar içeren multiple sistemler, ferrosen türevleri, alken, alkin ve aromatik moleküllü π -kompleksleri ile ve geçiş metal organometalik kimyasının katkılarıyla artan bir büyüme göstermiştir.

Makrosiklik ligantların metal-iyon kimyasının anlaşılabilmesi bazı biyokimyasal alanlarda önem kazanmaktadır. Makrosiklik ligantlar, ortaklanmış yada siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren çok dişli ligantlardır. Genellikle, makrosiklik ligantlar üç donör atom içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Makrosiklik ligantların metal-iyon kimyası, günümüzde inorganik kimyanın büyük bir kolunu oluşturmakta ve bu alandaki ilginç gelişmeler artan bir yoğunlukla devam etmektedir.

Doğal olanlar kadar sentetik makrosikliklerin büyük bir kısmı hakkında da ileri derecede çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar siklik ligant komplekslerinin bazı müstesna özelliklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bilhassa makrosiklik kompleks oluşumunun spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve termodinamik özellikleri üzerinde dikkate değer çalışmalar yapılmıştır.

Siklik ligantlar sayesinde kinetik ve termodinamik kararlılıkları artmış olan bu önemli komplekslerin doğal makrosiklik türevleri için geçerli sebepler vardır. Metal iyonu her biyolojik sistemde olduğu gibi, bir dizi reaksiyonlar sonucu makrosiklik yapının kavitesinde kuvvetle tutulur.

Makrosiklik ligantları içeren koordinasyon bileşiklerine bu yüzyılın başından beri çalışılmaktadır. Ftalosyanin, korrin ve porfirin kompleksleri, klorofil yada sitokrom ve hem gibi makrosiklikleri yapısında barındıran türler ile ilişkilerinden dolayı araştırılmışlardır.

Sentetik makrosiklikler üzerine yazılan çok az sayıdaki rapor, 1960'dan önceye aittir. Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları, 1950'lerde bazı makrosiklik ligantların sentezini rapor etti. Tri ve Tetradentat ligantlar olarak da isimlendirilen bu ligantların bir kısmı porfirinler ve ftalosyaninler ile ilgilidir [1]. Bakır, nikel ve kobalt ile beraber bu yeni makrosiklik bileşiklerin bazı kompleksleri rapor edilmiştir. 1960'ların ortasına kadar 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın kobalt ve nikel kompleksleri hazırlanamamasına rağmen ilk olarak bu makrosikliğin sentezi 1936 yılında rapor edilmiştir [2,3]. Rapor edilen sentetik makrosiklikler her zaman koordinasyon kimyalarını çalışmak için hazırlanmadı. Gerçekte, makrosiklik ligantları içeren koordinasyon bileşiklerinin sentezi, araştırmaların merkezini oluşturacağına formaliteden ileriye gidemedi. Bu yüzden 1960'dan önce makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyasının gelişiminde çok az ilerleme kaydedildi.

1960'lı yılların başında, Yeni Zelanda çalışma grubundan Curtis, 1962'de de Alman çalışma grubu Schrauzer, Umland ve Thierig yeni sentetik makrosiklik komplekslerin sentezi üzerine bir dizi çalışmalar yaptılar [4,5,6]. Çalışılan bileşiklerin çeşitliliği ve sahası kısıtlı olmasına rağmen 1964'den sonra makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyası hızlı bir şekilde gelişme gösterdi. Makrosiklik bileşiklerin, önemli doğal bileşiklere model olabileceği gerçeği bu gelişmede önemli bir etkidir.

Bütün bu gelişmelerin yanında, sentetik siklik ligant kategorilerinden sadece biri iyi araştırılmıştı. Bunlar yüksek konjugasyonlu "Ftalosyaninler" idi. Ftalosyanin ve onun türevleri doğal porfirin sistemlerine benzeyen sağlam bir yapı içerirler. Ftalosyanin ligantlarının geniş metal-iyon kimyası, hem çok ilginç hem de çok fonksiyonludur. Mesela,

spesifik ftalosyaninler yarı iletken özellik gösterebildikleri gibi, kimyasal transformasyonların değişiminde de katalizör özellik gösterirler. Bunun yanında Biyokimyasal sistemlerin aydınlatılması için yapılan model çalışmalarında da irdelenmişlerdir. Bunlara ilave olarak ftalosyaninler boyar madde olarak kullanıldıkları için ticari önemlerinden dolayı çokça araştırılan maddelerdir. Mesela, bakır ftalosyanin ve onun substitue türevleri mavi ve mavi-free, pigment ve boyar madde olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Bu tür maddeler alkaliler ve asitlere karşı sürekli bir inertlik, ışığa karşı sağlamlık ve yüksek termal kararlılık gibi özellikleri yapısında barındıran maddelerdir. Tüm bu özellikler pigmentler ve boyar maddelerin kullanımında istenen bir durumdur [7]. Ftalosyaninlerin bu kullanım alanlarına ek olarak aşağıdaki alanlar da ilave edilebilir;

- Renkli sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında,
- Yeni kırmızıya hassas fotokopi uygulamalarında,
- Lazer boyalarında,
- Enerji üretiminde ve fotovoltajik pil üretiminde,
- Fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak,
- Doğadaki atık kükürdü kontrol katalizörlerinde,
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,
- Kanseri tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda foto dinamik araç olarak,
- Elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal ekran olarak,
- Kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanımında,
- Moleküler metallere ve iletken polimerlerde,

Bunlara ilave olarak, ftalosyaninlerden canlı yapılarda oluşan doğal porfirin bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin ortaya konulması çalışmalarında da yararlanılmaktadır.

1967 yılında, kompleksleştirici reaktifler olarak görev yapan makrosiklik bileşiklerin yeni bir serisi, Pedersen tarafından çalışıldı [8]. "Crown" bileşikleri olarak adlandırılan bu siklik polieterlerde substitue gruplar, eterik oksijenlerin sayısı ve halka hacminin değişimi önem arz etmektedir. Alkali metal ve toprak alkali metallere karşı çok kuvvetli koordine olma özelliğine sahip olan bu bileşikler, makrosiklik kimyanın gelişimine ve büyümesine önemli katkılarda bulunmuşlardır. Birbirini takip eden raporlar neticesinde, crown eter halkası içerisine farklı potansiyele sahip donör atomlar yerleştirilmiş ve makrosiklik

kimyanın yeni bir alanı geliştirilmiştir. Bu çalışmalar kimyasal kataliz, enzim davranışları, membran sistemlerindeki iyon ve moleküllerin selektif taşınmaları ve kimyasal ayırmalar gibi seçiciliğin öncelikle düşünüldüğü alanlarda büyük ilgi görmüştür.

Bütün bu çalışmalardan kısa bir süre sonra “Cryptates” olarak bilinen ilk makropolisiklik kompleksleştirici reaktifler, Lehn ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi [9]. Kafes yapısındaki bu bileşiklere üç dimensiyonlu polisiklik ligant sistemleride denilmektedir. Bu bileşikler, uygun hacimdeki bir metal iyonunu yapısında barındırabilme özelliğine sahiptir. Böyle sistemlerin gelişmesi, poli-eter metal iyon kimyasına önemli bir katkı yaptı ve böyle türleri içeren çalışmalar büyük ölçüde de başarılı.

Günümüzün popüler araştırma konularından biride “Konak-konuk” bileşikleri kimyasıdır. Bu sınıfta, uygun büyüklükte kaviteye sahip organik konak moleküller ile kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimler önem kazanmaktadır. Bu tür bileşiklerde konak molekül ile konuk arasında değişik etkileşimler söz konusudur. Bunlar Vander Waals, π -asit ve π -baz etkileşimleri ile hidrojen bağları olarak özetlenebilir. Konak ve konuk arasındaki hidrofobik etkileşimler, molekülün oluşumu için itici bir güçtür. Spesifik doğalarından dolayı, böyle hidrofobik etkilerin daha fazla seçimliliği doğuracağı umulmamaktadır. Konak-konuk etkileşiminde ve akabindeki kompleks oluşumunda molekülü oluşturan bileşenlerin birbirine uzaklığı ve elektronik özellikleri büyük önem arz etmektedir. Zira, birbirine bağlı her mevki elektronik düzenlenmeyi ve beraberinde de sterik etkiyi gösterecektir.

Bütün bu çalışmaların ilerisinde “Rotaksenler” adı altında yeni bir grup sentezlendi. Bu çalışmada, uygun kaviteye sahip moleküle, bünyesinde kaviteyi oluşturan donör atomlara koordine olabilen grup bulunduran molekülün kaviteye koordine olması ve bunu takiben koordine olan bu grubun daha aktif bir merkez içeren kavite içinden geçemeyecek şekilde büyük yapı bir reaksiyonu sonucu kavite içinde sıkışıp kalması söz konusudur. Bu şekilde, bir dizi işlem sonucunda fiziksel olarak birbiri içerisine geçirilmiş iki organik molekülü içeren maddelerin sentezlenmesi mümkün olmuştur.

1.2. Krown Eterler ve Kriptantlar

1.2.1. Krown Eterler ve Kriptantların Tarihsel Gelişimi

Krown eterlerin tesadüfi keşfinin hikayesi sık sık anlatılır, fakat keşifte az da olsa şans faktörü vardır. Charles Pedersen, Wilmington Delaware USA’da Dupont şirketinin

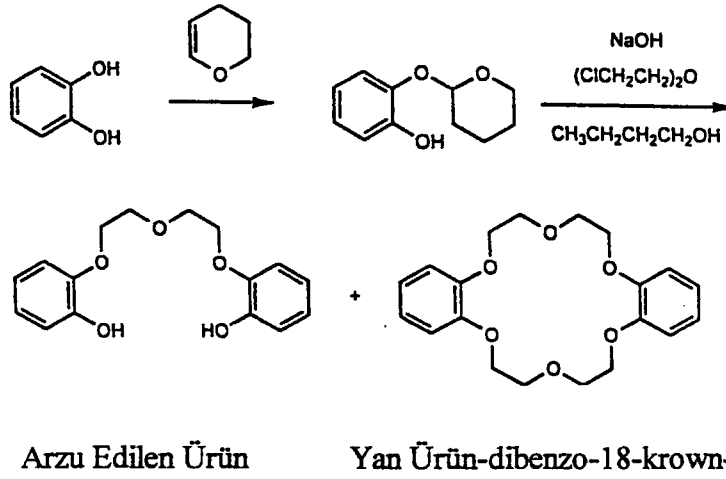
elastomer kimyasallar bölümünde çalışan laborant bir kimyacı idi. Uzun kariyeri süresince bir çok araştırma projesine imza atmasına rağmen, o tarihlerde krown eterler keşfedilmiş kendisi katyon bağlayıcı reaktifleri elde etmeye çalışıyordu. Şu da bir gerçek ki, aklında direkt olarak krown eter ismi şekillenmemişti, fakat bu fikir çokta uzak değildi. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamaya çalışıyordu. Bu çalışmalardan hareketle, kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek bir bis(fenol) bileşiği düşündü. Ve her iki hidroksil grubunun protonu koparıldığı zaman nötral bir kompleks oluşumu sağlanacaktı.

Pedersen, kateholün monotetrahidropranil eter türevini hazırladı. İki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişimi genelde zordur ve ürün içerisinde değişmeyen kateholün az miktarı aynen kaldı. O zamanlar bu alanda kullanılacak bazı materyaller mevcut idi. Fakat bu yapılar reaktif değildi. N-butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonları koparıldı ve 2,2'-diklorodietil eter ile reaksiyonunu takiben köprülü bis(fenol) bileşiği elde edildi.

Ümit edildiği gibi, bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanıldı. Pedersen, bu bileşiğin IR bölgede hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen NaOH'ın kullanımı ile beraber UV spektrumunda bir baz kayması gösterdiğini farketti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonları koparıldığı zaman oluşacağı umulmaktadır. Fakat bu şekilde oluşacağı beklenmiyordu. Pedersen, tamamen de olmasa değişen başlangıç materyalinin yeni bir halkalı bileşiğe dönüştüğünü ve dibenzo-18-krown-6 olarak yapısının tanımlanabileceğini düşündü [4].

Pedersenin izole ettiği yapılara benzeyen bir çok bileşik, 30 yıl önce Lüttringhaus ve Ziegler tarafından hazırlanmıştı. Onlar, bu bileşiklerin alkali yada toprak alkali metal katyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetlerinden çok halka yapıları ile ilgilenmişlerdir. Pedersenin bu keşfinin ustalığı, bu bileşiklerin hem ilginç yapılar olarak hem de kompleksleştirici reaktiflerin yeni bir sınıfı şeklinde olduklarını tanımlamasında idi.

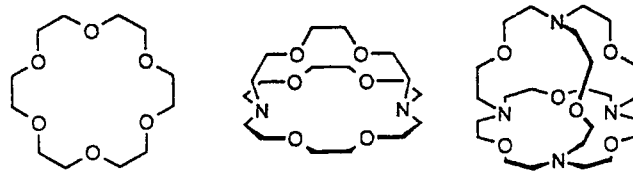
Bu türlerin geniş bir sınıfı hazırlandı ve kompleksleşme özellikleri üzerine bir çok çalışma yapıldı .



Şekil 1. Katehol Üzerinden Dibenzo-18-krown-6 Eldesi

Pedersen, bu yeni bileşiklerin moleküler modellerinin bir kral taçına benzediğini düşündü ve aynı şekilde kompleksleşmiş modellerinin de bir kralın alnını süsleyen bir taç şeklinde olduğunu önerdi. Böylece, bu yeni kompleksleştirici reaktifleri “krown eterler” olarak önerdi.

İlginçtir ki, aynı zamanlar da Fransa da Jean-Marie Lehn nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak türde katyon kompleksleştirme araçlarını geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosiklinin zıt köşelerinden birbirine bağlanmış üç zincir içeren krown eterleri hazırladı. Bu bileşikler katyonu kuşatabilmekte veya onu kavite içerisine alarak son derece kuvvetli kompleksler oluşturabilmekteydiler [10]. Lehn ve çalışma arkadaşları, Grekçe “gizli, saklı” anlamına gelen “kriptant” ismini önerdiler. Katyon, kriptantın kavitesi içerisine tamamiyle girdiği zaman oluşan kompleks “kriptat” olarak isimlendirildi.

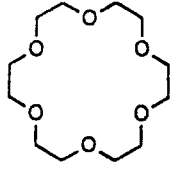


Şekil 2. Krown eter Kriptant Spherand

Bu çalışmaların daha da ilerisinde katyonu kriptantlara göre daha iyi tutan bileşikler sentezlendi. Bunlara da “spherandlar” dendi [11]. Normalde bu bileşikler, kriptantlar yada krownlara göre daha titizce hazırlanmış yapılara sahiptirler. Böyle yapılar özellikle, Cram ve arkadaşları tarafından geliştirildi . Kriptantlar gibi, spherand kompleksleri de “spheratlar” olarak isimlendirildi.

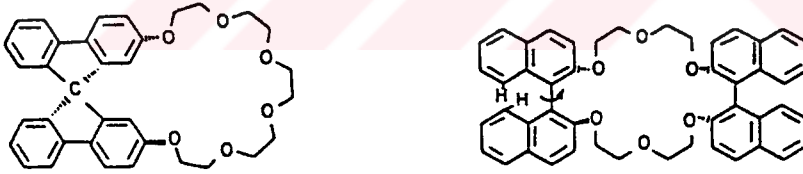
Bu keşiflerin kabulü ile Pedersen, Lehn ve Cram 1987 yılında, Kimya dalında verilen Nobel ödülünü paylaştılar. Onların bu yeni ufuklar açan fikirleri, beraberinde büyük bir araştırma alanını da filizlendirdi.

18-krown-6'nın sentezi, Template etki kullanılarak başarılmıştır. (Şekil-3)'de bu bileşikler gösterilmiştir. Krown eterlerin yapısal tasarımı oldukça kolay başarılmış ve bu teşebbüs krown bileşiklerin konak-konuk kimyasına olan katkısına önemli avantajlar sağlamıştır.



Şekil 3. 18-krown-6

Bir çok çalışma sonunda kiral krown eterleri elde edilmiştir (Şekil-4). Son zamanlarda doymamış krown eterler, düşük simetrik özellik gösteren krown eterler ve fotoresponsiv özellik gösteren krown eterler hakkında da bir çok çalışma yapılmıştır [12a]. İlk yıllarda yalnızca oksijen donoru içeren krown eterler sentezlenmesine rağmen daha sonraki yıllarda substitue gruplar olarak sülfür ve nitrogen atomları kullanılmıştır [12b].

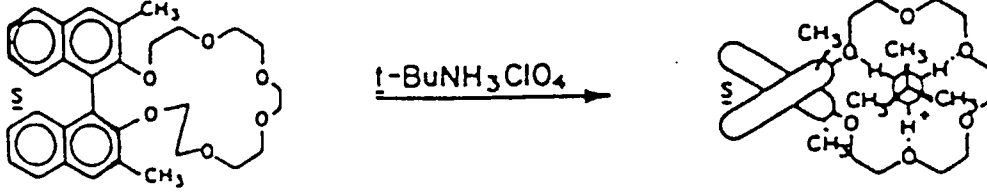


Şekil 4. Kiral Krown Eterler

Konak-konuk moleküllerin dizayn edilmesinin arkasındaki amaç, bir konak ve bir konuk arasındaki ilişkinin gösterilmesine yardımcı olan "space-filling" moleküler model çalışmalarının bir kısmına cevap vermektir. Bu gösterimler, kristalin kompleks örnekleri üzerinde kristal yapı tasarım sonuçları ile desteklenmiş ve konak-konuk kompleksleşme fenomenının doğasının tahmininde güçlü bir araç olarak moleküler modelleri tespit etmiştir.

Krown türü makrosiklik polieterler, özel kompleks verme özelliklerine ilaveten, alkali-metal iyonlarına karşı seçicilikte, primer amonyum tuzlarının katalitik değişimlerine karşı olan çalışmalarda, yüksüz substitue hidrazinler gibi konak moleküller ile kompleks oluşumunda, aromatik aminler ve fenoller, alkoller ve su ve moleküler halojenler ile olan

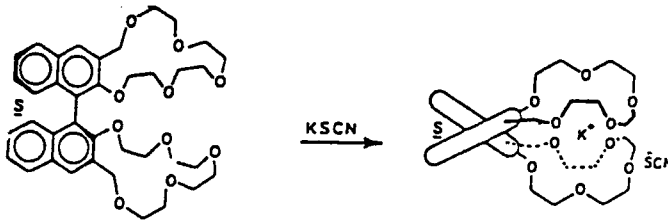
reaksiyonlarda da irdelenmişlerdir. (Şekil-5)'de primer amonyum tuzlarının kompleks oluşumu ile bir konağın tridentat bağ oluşumu görülmektedir. Bunun yanında, K^+ ve Rb^+ gibi alkali-metal katyonlarının yapmış olduğu bağ daha kuvvetlidir. Şu da bir gerçektir ki, bir konak-konuk kompleksi oluştuğunda krown eter konağın hacmi genişler. (Şekil-5)'de bu olay gösterilmiştir [13].



Şekil 5. Primer Amonyum Tuzları İle Tridentat Bağ Oluşumu

Konak bileşiklerine ilginç bir örnek olması açısından şekli jaws'ı andıran bileşik örnek verilebilir (Şekil-6). Burada, 1,1'-difenil üniteleri kiral ve rijid olduğu için bağlanma mevkileri birbiri ardına yerleşmiştir. Bu kompleksler, ekstraksiyon ile, rasemik aminoasitlerin ve amin tuzlarının enantiyomerlerini ayırmada kullanılırlar. Kromatografik ayırmaların oluşumunda polistiren reçinelerine kovalent olarak bağlanırlar. Konuk moleküller ile konak moleküller arasındaki bu ayırım, daha çok selektif katalizörler ve kapsamlı komplekslerin dizaynında önem arz etmektedir.

En son olarak şunu söyleyebiliriz. Krown eter konak moleküllerin uygulama alanı, en çok kimyasal sentezlerde, katalizlerde, basit geçişlerde ve kiral tanımlamalarda önem arz etmektedir [14].

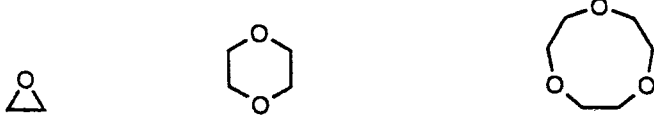


Şekil 6. Şekli Jaws'ı Andıran Konuk Molekülün K^+ Kompleks'i Oluşumu

1.2.2. Krown Eter ve Kriptantlarda Yapısal Özellikler

Krown eterler ve kriptantlar, tekrarlanan $-CH_2-CH_2-O-$ ya da etilen oksijen birimleriyle karakterize edilirler. Tekrarlanan alt birimlerin içerdiği en küçük moleküler sistem dioksan'dır. Bu sistem de, altı üyeli halka da iki etilenoksi ünitesi bulunur. Bununla birlikte,

1,4,7-triokzasiklononan'a genelde en küçük krown yada makrosiklik polieter denilmekte ve etilenoksid ve dioksan, basitçe siklik eterler olarak adlandırılmaktadır. $(CH_2CH_2O)_n$ birimine sahip olan krownlar hazırlandı. Bu yapılarda, $n=20$ veya daha fazla olmakta buna eşdeğer olarakta halka hacmi 60 veya daha fazla olmaktadır.



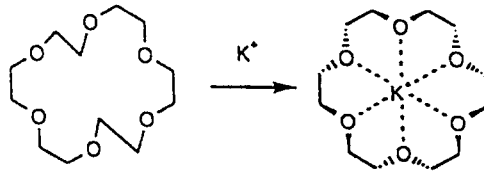
Şekil 7. Etilen Oksit

Dioksan

1,4,7-triokzasiklononan

Prensip olarak, krownlar ve kriptantlar, tekrarlanan metilenoksi, propilenoksi yada butilenoksi birimlerinden oluşturulabilirler. Polimetilenoksi zincirlerinin, formaldehitin asetalleri oldukları için hidrolitik olarak kararlı olmadıkları düşünülmektedir. Etilen oksid, oksieten yada tetrahidrofuran'ın her ikisinden de daha reaktiftir ve krown eter ve kriptantların başlangıç maddelerini oluşturan polietilenglikolleri vermek üzere oligomerizasyona uğrar. Başlangıç maddelerinin kolay bulunabilmesi ve ucuzluğu açık birer kriter ise de donör grupların yerleri ve sayıları da önemlilik arz etmektedir. Krown eterler ve kriptantlar genelde, üçüncü zinciri oluşturan bir heteroatom zincirine sahiptirler. Eğer bu makrosiklikler, oksieten yada THF'den oluşturulmuş iseler, heteroatom her bir zincirde dördüncü yada beşinci atom olarak yerini alacaktır. Krownların katyonlar ile kompleks oluşturma kabiliyeti, bu durumlara bağlı olarak azalacaktır.

Etilenoksi biriminin daha özel bir durumu da, her etilen biriminin oksijen gibi, bir heteroatom ile komşusu etilen biriminden ayrılmasıdır. Oksijen, sikloalkan halkalarının konformasyonlarının tanımlanmasına yardımcı olan hidrojen atomlarından yoksundur. Oksijen atomları arasındaki bu sterik engellenmenin olmayışı, 18-krown-6'nın D_{3d} bağ konformasyonunu mümkün kılar. Potasyum katyonu bağlandığında, 18-krown-6'nın simetrik D_{3d} konformasyonunun bağ oluşturmayan konformasyonundan farklı olması dikkate değer bir ilginçliktir. Serbest makrosiklik, metilen gruplarının ikisini içeri döndürerek dahili boşluğunu doldurur. Bu durum, kriptantlar içinde geçerlidir.

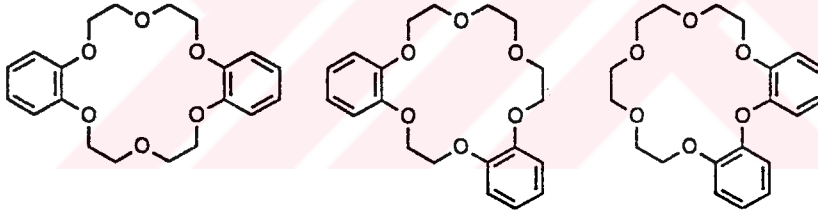
Şekil 8. 18-Krown-6'nın K^+ Kompleksi Oluşumu

1.2.3. Krown Eter ve Kriptantlarda Adlandırma

Bu geniş halkalı bileşiklerin isimlendirilmesi zor olacağından 1,4,7-triokzasiklononan ismi önerilmiştir. Gerçekte, substitue olmayan 18-üyeli krown'ın sistematik adı, 1,4,7,10,13,16-hegzaokzasiklooktadekan'dır ve bu en basit krown eterdir. Pedersen bu zorluğu görerek adlandırmayı aşağıdaki hususlara göre yaptı;

- hidrokarbon halkasının sayısı ve türü,
- polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
- sınıf ismi, krown
- polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

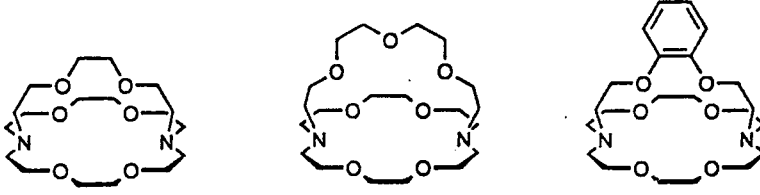
Böylece, 1,4,7,10,13,16-hegzaokzasiklooktadekan, 18-krown-6 olarak isimlendirildi. Bunu takiben, daha yüksek ve daha düşük homologlar, 15-krown-5 ve 21-krown-7 olarak isimlendirildi. İki benzo grup, 18-krown-6'ya substitue olduğu zaman bileşik basitçe dibenzo-18-krown-6 olarak adlandırıldı. Burada benzen halkaları, birbirine bitişik olabildiği gibi, zıt konumda veya bir başka konumda olabileceğinden bu adlandırma çok net bir isimlendirme olamamaktadır.



Şekil 9. Dibenzo-18-krown-6'nın İzomerik Halleri

Benzer bir problem kriptantların adlandırılmasında ortaya çıkmaktadır. Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasındaki standart IUPAC yaklaşımının değişik bir türünü önerdi. Lehn, kriptantların etilenoksi bloklarından oluştuğunu bu yüzden de donörlerin sayısının tasarlanılabileceğini düşündü. Böylece, üç polieter zincirine sahip olan kriptant, [2.2.2]-kriptant olarak isimlendirildi. Bu zincirlerin her biri, üç etilenoksi birimine ve iki oksijen donörüne sahiptir. Eğer, iki trietilenoksi ve bir tetraetilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen atomlarının sayısı 2,2 ve 3 olacaktır. Bileşikte, [3.2.2]-kriptant ya da sadece [3.2.2] olarak adlandırılacaktır. [2.2.2]-kriptantın köprülerinden biri, bir benzen halkası içerdiğinde, yapının nasıl dizayn edileceği sorunu ortaya çıkmaktadır. Lehn, halkanın mevcudiyetini göstermek açısından B sembolünü kullandı, fakat bu ifade sadece kriptantın

aromatik bir halkaya sahip olduğunu söylemekte, onun bağlanma mevkiinin orto, meta ve para konusunda herhangi bir bilgi vermemektedir.



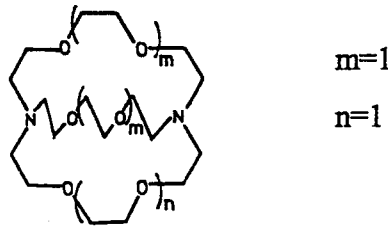
Şekil 10. [2.2.2]-Kriptant

[3.2.2]-Kriptant

[2.2.2]_B-Kriptant

Maalesef, bu alandaki adlandırma halen daha zordur ve resimlendirmeler, anlamının tam olarak kavranması için gerçek bir gereklilik arz etmektedir. Bazı sistematizasyonlar, Vögtle ve Weber tarafından geliştirildi [15]. Bu bilim adamları, açık zincirli polietilenglikol türevlerinin “podandlar”, krown eterlerin “koronandlar” olarak isimlendirilebileceğini ve kriptantların da tarihsel geçmişlerine göre değişmeden aynı kalabileceklerini önerdiler. Bu yapıların uygun kompleksleri, podatlar, koronatlar ve kriptatlar olarak isimlendirildi. Lehn tarafından önerilen, kriptant/kriptat isimleri, bu bileşikler keşfedilip kullanımı devam ediyor iken benimsenmişti. Podand ismi geniş bir kabul buldu, fakat koronand/koronat tanımlaması nadiren kullanıldı. Krown eterler için sistematik bir adlandırma sistemi ileriki zamanlarda geliştirildi ise de genel kabul bulmadı .

Kriptantların ana serilerine örnek teşkil etmesi bakımından (Şekil-11)’deki yapı örnek verilebilir. Bu yapıda, kavite hacminde artan basamak sayısı bu seri boyunca meydana gelir. High-dilution yöntemleri, bu kafeslerin sentezlenmesine önemli katkılarda bulunmuştur[16a].



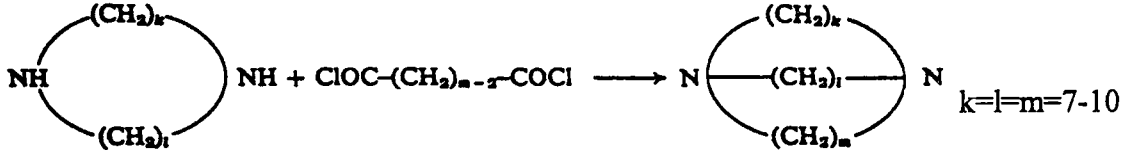
Şekil 11. [2.2.2]

Bu tip kriptantlar, üç izomerik yapıda oluşurlar. Köprü azotlarından her biri, moleküler kavitenin dışında yada içinde merkez pozisyonda olabilir. Böylece üç izomer “in-in”, “in-out” ve “out-out” olarak isimlendirilirler. Katı fazda, [2.2.2]’nin “in-in” düzenlenmesinde olabileceği gösterilmiştir.

1.3. Kriptantların Eldesi

1.3.1. Diazamakrobisiklikler Üzerinden

Diazabisikloalkanlar, bir diasid klorürü ile bir diazasikloalkanın reaksiyonunu takiben Simmons ve Park tarafından sentezlenmiştir [17]. Bu durum (Şekil-12)'de gösterilmiştir.

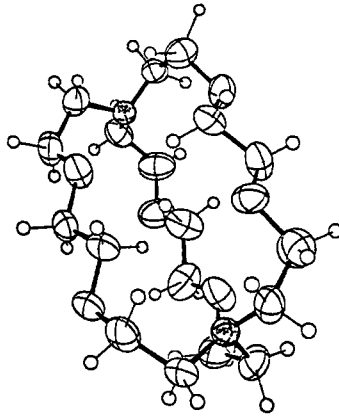


Şekil 12. Diazamakrobisikliklerin Elde Ediliş Reaksiyonu

Bisiklik bileşikler, birbirine eşdeğer uzunlukta zincir büyüklüğüne sahiptirler.

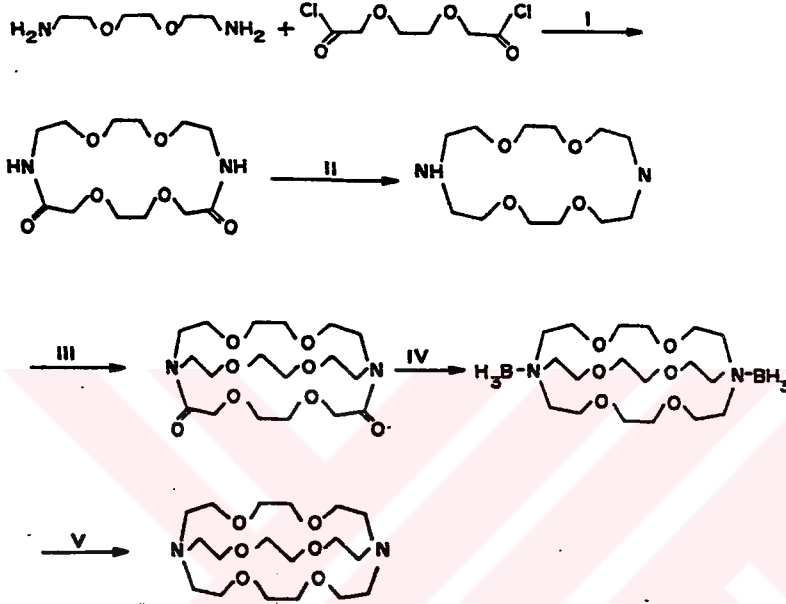
1.3.2. Diazapoliokzamakrosiklikler Üzerinden

Diazapolimakrosikliklerin sentezi, krown eterlerin sentezine göre daha zor ve yorucudur . Kriptant C222'de görüldüğü gibi, ilk olarak monosiklik diazapolieter, 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolildiklorür arasındaki (benzen çözeltilisinde) bir high-dilution reaksiyonu ile oluşturulmuştur. Elde edilen dilaktam, THF içerisinde Lityum Alüminyum Hidrür ile indirgenmiştir. Bunu takiben, ikinci siklizasyon basamağı, başka bir triglikolil diklorür molekülü ile başarılmıştır.



Şekil 13. Kriptant C222'nin Kristal Yapısı

Elde edilen sonuç dilaktam bileşiği, diboran ile muamele edilerek indirgenmiştir. 6M HCl ile karıştırılarak dihidro klorür türevi elde edilmiştir. Sonuç bileşiği suda çözülerek, hidroksit formundaki bir iyon değiştirici kolondan geçirilmiş ve saf halde serbest C222 elde edilmiştir. Bu teknik kullanılarak, farklı sayıda eterik oksijen taşıyan C111 den C333 e kadar bir çok kriptant sentezlendi. Bu şekilde high-dilution tekniği kullanılarak polimerizasyon önlenmeye çalışılmıştır .



Şekil 14. Kriptant C222'nin Sentezinin Reaksiyon Şeması

1.3.3. Politia ve Poliokza-[2] Kriptantlar Üzerinden

Bir ditiadiazamin yada ditiadikarboksilik asid diklorürün uygun oksijen türleri ile substitusyonu sonucu, diazaokzatiamakrobisiklik kriptantlar hazırlandı [16a].

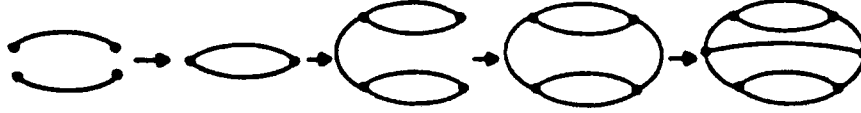
C222'nin analogları içerisinde, halkanın bir, iki yada bütün köşelerine iki kükürt atomu yerleşmiş türleri sentezlendi.



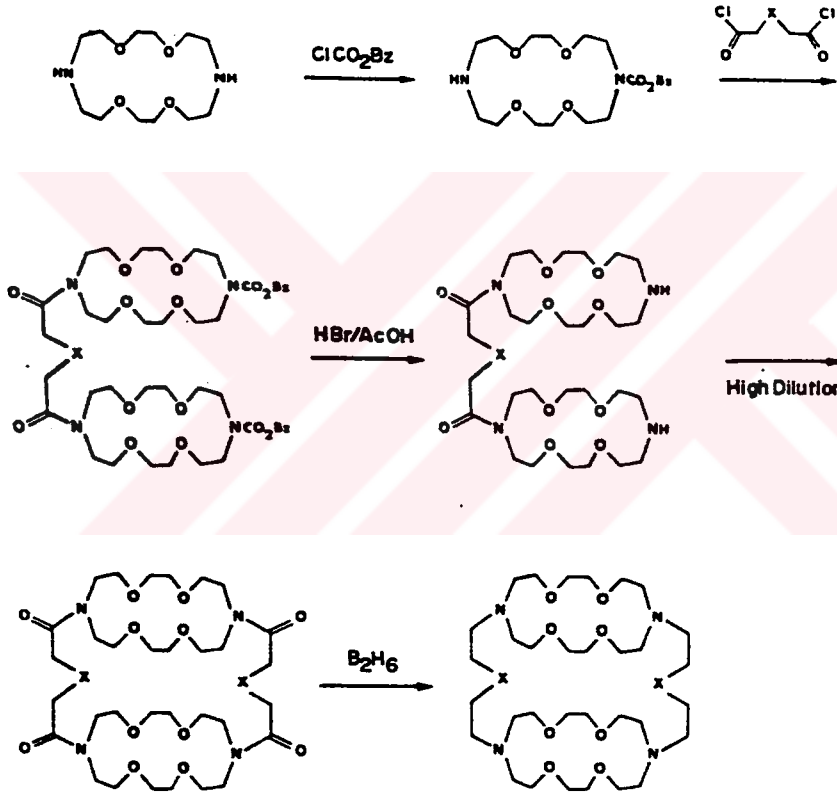
Şekil 15. Politia ve Poliokza Kriptant-[2]

1.3.4. Diğer Kriptantlar-[3] ve [4] Üzerinden

Silindiriksel ve küresel kriptantların sentezi de birkaç şekilde başarılmıştır [18]. Silindiriksel [3] ve [4] kriptantların adım adım sentezi (Şekil-16) da verilmiştir. (Şekil-17) de de silindiriksel bir [3] kriptantın sentezi verilmiştir.



Şekil 16. Silindiriksel Yapıdaki Kriptant-[3] ve [4]'ün Sentezinin Genel Şeması



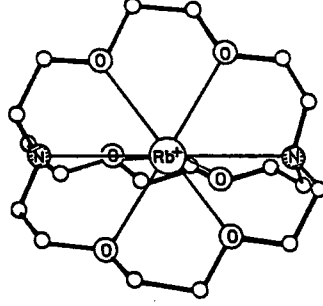
Şekil 17. Silindiriksel Yapıdaki Kriptant-[3]'ün Sentezi

1.4. Kriptantların Metal-Katyon İlişkisi

1.4.1. Metal Kompleks Oluşumu

Kriptantlar metal iyonları ile belli oranda birleşerek kompleks oluştururlar. Burada, kompleks oluşumunda kullanılan iyon kaviteden çok büyük olmamalıdır. Alkali ve toprak

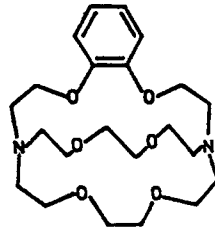
alkali metallerin kriptantlar ile yapmış oldukları komplekslerin yapı tayini ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarından rahatlıkla gözlenebilir. Komplekslerin oluşup oluşmadığı, ligant ve kompleksler için ayrı ayrı alınan spektrumlardaki değişikliklerden anlaşılır [9]. Kristal yapı tasarımlarında, normalde metal iyonunun böyle ligantların merkezi kavitelerine yerleştiğini doğrulamaktadır. [1.1.1]'in Rb^+ kompleksinin X-Ray yapısı (Şekil-18)'de gösterilmiştir. Ligant "in-in" konfigürasyonunda düzenlenmiştir.



Şekil 18. [1.1.1]'in Rb^+ Kompleksinin X-Ray Yapısı

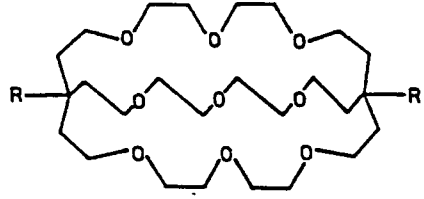
2:1 stokiometrik oranlara sahip olan kriptant kompleksleride bilinmektedir. Mesela, Pb(II) ile birlikte, [2.1.1], $[\text{Pb}_2(2.1.1)]^{+4}$ tipinde bir tür oluşturur ki burada her Pb(II) iyonunun makrosiklik kavitenin dışında olduğu görülmektedir .

Kriptant yapı üzerindeki substituentler, kompleksin kararlılığına etki ederler. Kriptantlar içerisindeki polieter köprülerine bağlı benzo halkalarının makrosiklik kavite hacmini azalttığı ve komşu eterik oksijenlerin elektron verme kabiliyetini zayıflattığı sanılmaktadır. Böylece, [2.2.2] içerisine bir benzo grubunun girmesi [2.2.2]₁ bileşiğinin oluşumunu sürpriz kılmaz, alkali metallere karşı selektivitesini de değiştirir. Metanollü ortam da [2.2.2]₁'in Na^+ kompleksinin, [2.2.2] ile bu metalin kompleksinden daha kararlı olduğu bulunmuştur. Buna karşın, [2.2.2]₁'in K^+ ve Ba^{+2} ile yapılan komplekslerinin [2.2.2]'den daha az kararlı olduğu görülmüştür.



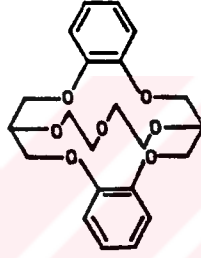
Şekil 19. [2.2.2]₁

Değişik türde kriptantlar da sentezlenmiştir. Bunlar, Poliokza Kriptant-1 ve Poliokza Kriptant-2 bileşikleridir. Bu bileşikler de substitue gruplar alifatik karbon atomlarıdır. Her

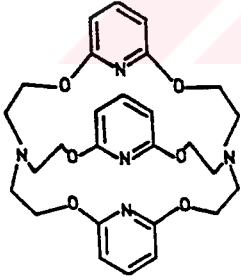


Şekil 20. Poliokza Kriptant-1

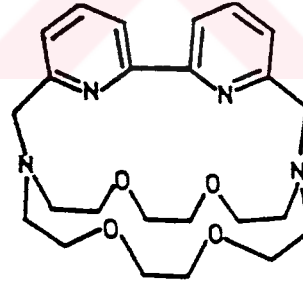
iki ligant türü, Na^+ ve K^+ gibi metaller ile kompleks oluştururlar. Yapıya ek olarak girmiş N donörü içeren diğer türler Pentaaza Kriptant, Tetraaza Kriptant-1 ve Tetraaza Kriptant-2' dir. Krown halkasında eterik oksijenler ile beraber azot atomlarının



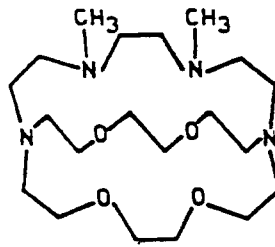
Şekil 21. Poliokza Kriptant-2



Şekil 22. Pentaaza Kriptant

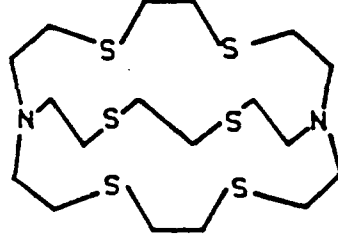


Şekil 23. Tetraaza Kriptant-1



Şekil 24. Tetraaza Kriptant-2

bulunması,alkali ve toprak alkali iyonlara karşı seçiciliği azaltır. Benzer bir düşünce, eter donörleri yerine Tioeter donörleri substitue oldukları zaman da düşünülebilir. Bu durumda N_2S_6 donörleri bir Diaza Kriptant oluşur [20].



Şekil 25. N_2S_6 Donörleri Kriptant

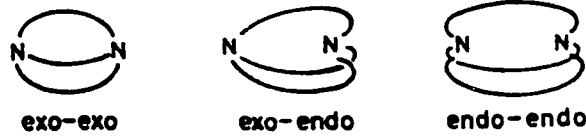
(Şekil 22, 23, 24 ve 25)'deki kriptantlar, ağır metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturmaya meyillidirler. Tetraaza Kriptant-2 bileşiği Cd(II) ye karşı selektivite gösterir. Bu metal kompleksi, Zn(II) yada Ca(II) komplekslerine oranla 10^6 - 10^7 kez daha kararlıdır. Bu reaktifin, biyolojik sistemlerden Cd(II) nin uzaklaştırılmasında önemli bir role sahip olduğu ispatlanmıştır. Yukarıdaki durumlarda bahsedilen seçicilik bazı sebepleri doğurur.

Bunlar;

- Nitrogen konumları Ca(II) ye oranla Cd(II) ve Zn(II) yi favori kılar.
- Kavite hacmi, Zn(II) ye oranla Cd(II) nin koordinasyonunu favori kılar.

1.4.1.1. Kriptant-[2]'nin Makrobisiklik Kompleksleri

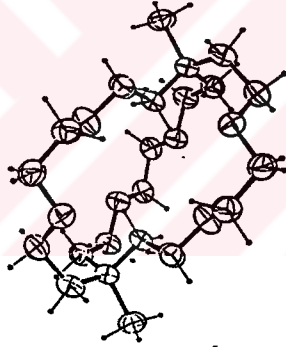
Çeşitli diazapoliozamakrobisiklik komplekslerin kristal yapısı üzerinde yapılan ilk çalışmalar, R.Weiss ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmada, kristalin komplekslerin yapısında kristalize su molekülü olduğu görüldü. Simmons ve Park yapmış oldukları çalışmada diazabisikloalkanların, $N[(CH_2)_{k,l,m}]_3N$, Proton Magnetik Rezonansında, moleküllerin üç farklı konfigürasyonda olabileceğini gösterdiler [17]. Bunlar, “out-out” (o-o) formu, nitrojen atomlarının tek bir çifti merkezi kaviteden başka bir yöne doğru yönelmiştir. “out-in” (o-i) ve “in-in” (i-i) formunda ise bu çift kavite içerisine yönelmiştir. Bu konfigürasyonlar, (Şekil-26)'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu yapılar, exo-exo, exo-endo ve endo-endo olarak da dizayn edilmiştir.



Şekil 26. Kriptant-[2]'nin Farklı Konformasyonları

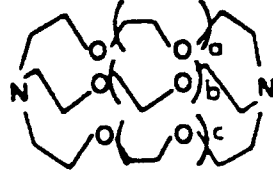
C222 ligantının ve onun bis-borohidrid türevinin yapısı, Metz ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [21]. Serbest ligantın kompleksleşmiş ligantla benzer şekilde endo-endo konformasyonunda olduğu, buna karşın C-C bağı etrafındaki üç köprü oluşumunun kompleksleşmiş liganttan farklı olduğu görülmüştür. Bu durumları desteklemesi açısından kristalin yapıda gözlenen konformasyonun çözeltideki konformasyondan oldukça farklı olabileceği unutulmamalıdır.

Diğer taraftan, bis-(boron-amin) türevi, ligant kavitesinin dışına yönelmiş borohidrür grupları ile exo-exo konfigürasyonundadır.



Şekil 27. Kriptant C222'nin Bis-Borohidrür Türevinin Kristal Yapısı

En küçük bitiklik kriptant olan C111 ve onun mono-(boron-amin) türevinin yapısında, kavite dışına yönelmiş BH_3 grupları ile exo-endo konfigürasyonunda olduğu görülmüştür. Bu yapıyı Weiss ve çalışma arkadaşları tasarlamıştır [22]. N-N mesafesi, 494 pm dir. C111'in kavitesi küçük olduğu için yalnızca Li^+ iyonu ile kompleks verebilir.

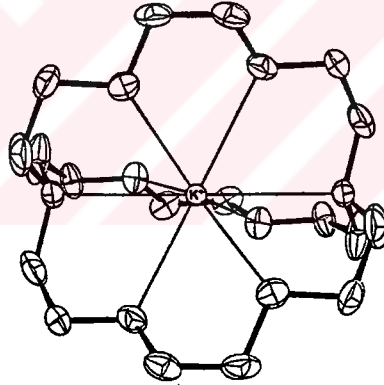


$$a=b=c=0$$

Şekil 28. Kriptant C111

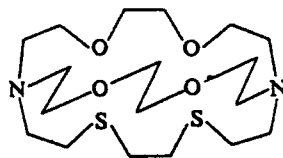
Metal kriptantlar genelde 1:1 stokiometrisindedirler ve Ligant endo-endo konfigürasyonundadır.

C222 ligantının çeşitli alkali metallerle yapmış olduğu komplekslerin kararlılık sabitleri incelenmiş ve bunlar içerisinde en kararlı yapının K^+ kompleksi olduğu görülmüştür. Bu kararlılık sırası $K^+ > Rb^+ > Cs^+$ diye sıralanmaktadır. Ligantın kavitesi Rb^+ ve Cs^+ iyonlarına göre küçük olduğu için bu ligantlarla yapılan kompleksleşmede bileşik bozunmakta, fakat ileri safhalarda bu bozunmuş yapı değişime uğrayarak kompleks kararlı hale gelmektedir. Bu komplekslerde sırası ile N-N mesafesi 575, 600 ve 607 pm, O-O mesafesi 426, 239 ve 450 pm ve N-C-C-O dihedral açılarda 54° , 57° ve 70° dir.



Şekil 29. Kriptant C222'nin Potasyum Kompleksi

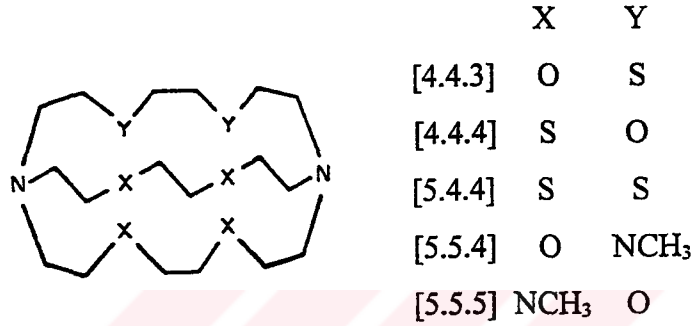
Çok farklı bir yapıda, $C_{22}S_2$ 'dir [23]. Bu yapının Pd(II) klorür ile yapmış olduğu kompleksde palladyum iyonunun kavite içerisine yönelmiş olduğu ve yapının kare düzlem konfigürasyonunda olduğu görülmüştür. Ligant endo-endo konfigürasyonundadır. N-N mesafesinde 613.8 pm'dir. Bu yapıda sülfür atomları da kavite içerisine yönelmişlerdir.



Şekil 30. $C_{22}S_2$

1.4.1.1.1. Kriptant-[2] Komplekslerin Kararlılığına Bağlanma Mevkilerinin Etkisi

[2.1.1]-[2.2.2] kriptantlarında oksijen bağlarının azot veya sülfür ile yer değiştirmesi, elektrostatik etkileşimde bir azalışa neden olur. Gerçekte, sülfür ve azot içeren [4.4.3]-[5.5.5] kriptantları, oksijen sayısının azalması ile komplekslerin kararlılık ve seçiciliğinde hızlı bir azalma olur [16a]. Ancak, diğer katyonlarla yeni ve ilginç kompleksleşme seçicilikleri bulunmuştur.

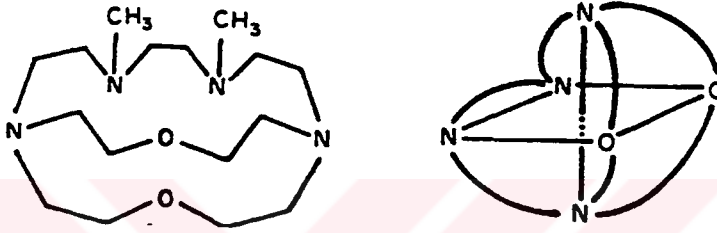


Şekil 31. [4.4.3]-[5.5.5]

Kompleksleşme seçiciliği güçlü bir biçimde Ag^+ , Tl^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} gibi katyonlar lehinde yer değiştirilir. Gerçekte, Tl^+/K^+ seçiciliği [2.2.2] için 8 ve [5.5.4] için 600'dür. Benzer şekilde, [5.5.4]'ün Cd^{+2} ve Pb^{+2} komplekslerinin kararlılığı [2.2.2] ile karşılaştırıldığında, sırası ile 10^5 ve 10^3 e kadar yükselebilmektedir. Ca^{+2} ve Zn^{+2} dokunulmadan bırakılıyorken toksik katyon Cd^{+2} nin kompleks yapması önemli bir problemi aydınlatıcı bir durumdur. Kriptant [5.5.4] Cd^{+2} ye göre Zn^{+2} ve Ca^{+2} ye karşı fevkalade yüksek seçicilik gösterir. İkili bir ayırımın etkisi şöyle tanımlanabilir: [5.5.4] ligantı sahip olduğu azot atomları nedeniyle Cd^{+2} , Zn^{+2} ve Ca^{+2} yi tercih eder. Ancak, kavitesinin büyüklüğü nedeniyle Zn^{+2} ile kararlı kompleksler oluşturamaz. Ca^{+2} ve Zn^{+2} ye göre Pb^{+2} için seçicilikler çok daha yüksektir. Böylece, benzer ilkeler kullanan türevleri veya [5.5.4] gibi kriptantlar organizma veya çevredeki toksik ağır metal katyonlarının kontrolünde önemli faydalar gösterebilir. Kriptanta anyonik bir kısmın takılması, [6.5.5] ligantında olduğu gibi makrobisiklik kompleksonları verir. Bu tür kısımlar genellikle, daha büyük yüklü katyonların küçük olanların lehinde olacak şekilde yer değiştirmesini ve de kararlılığı arttırmaları. Böylece, kavite büyüklüğünün etkisi azalmış olur.

1.4.1.1.2. Geçiş Metal ve Lantanit-[2] Kriptatları

Bu tür kriptantlar spektral özellikleri, redoks ve magnetik özellikleri, sıradışı oksidasyon basamaklarının kararlılığı, gergin koordinasyon küreleri gibi, özel koordinasyon geometrilerine rağmen şu anda çok az çalışılmışlardır. [2.2.2] tipi bileşiklerdeki kavite küçük geçiş metal katyonları ile kompleks oluşturamayacak kadar büyüktür. Ancak, $[\text{Co}^{+2} \text{C221}]$ kolayca oluşur ve yaygın olmayan bir beşgen çift piramit yapı gösterir [16b]. Daha küçük tetraaza-Kriptant-2₁, Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ile bis türevinde kararlı oktahedral kompleksler oluşturur.



Şekil 32. Tetraaza Kriptant-2₁ ve Onun Bis Türevi

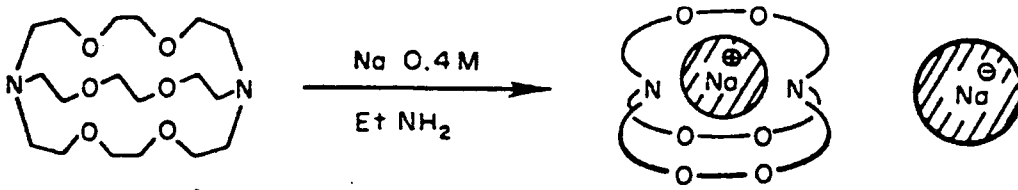
[2.2.1]'in La^{+3} ve Pr^{+3} kompleksleri gözlenmiş olmasına karşın Lantanit kriptantları hakkında çok az bilgi mevcuttur . Daha detaylı çalışmalar yapılmaktadır.

1.4.1.1.3. Karşıt İyonlar Olarak Kriptantlar

Şimdi bir ligant ve bir katyondan oluşmuş kriptanta bir bakalım. Anyonlar çözücü ve çevreye göre, çok geniş büyüklükteki küresel bir katyonik türler (takriben 10°A çapında) olarak gözükürler.

Halbuki iyonik çap Li^{+} dan Cs^{+} ya 1.56°A ile 3.3°A arasında değişir. Bir alkali katyonun kompleksleşmesi çok daha geniş büyüklükteki yeni bir katyonu oluşturur. Daha düşük yüzey yük yoğunluğunun sonucu olarak, çözücü molekülleri ve anyonlar arasındaki etkileşim en geniş alkali katyonu Cs^{+} da çok daha zayıftır. Böylece, $[\text{K}^{+} \text{C222}]$ süper ağır alkali katyon olarak düşünülebilir. Eğer bağlı anyon bir elektron ise meydana gelen türler çok geniş olur. Alkali metallerin iyonlaşma potansiyelleri kabaca 1eV 'tan küçüktür ve bu değer çok düşük bir iyonlaşma potansiyelidir. Bu güçlü bir indirgeyicidir ve serbest bir elektrona da sahiptir.

Kriptant [2.2.2] alkali metallerinin benzen ve tolueni de içeren çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğünü güçlü bir şekilde artırır. Böylece, ilk önce kriptat katyonu içine alan ve elektronların serbest ligantlarla birlikte sarıldığı bir çözelti oluşur. Daha ileri metal ayırmalarında elektronlar kaybolur ve metal anyonları M^+ şeklinde oluşur. M^+ 'nin oluşumuna, $[M^+ C222]e^-$ türlerindeki solvatlanmış elektronun bir metal atomunu indirgemesinden oluşan ürün olarak bakılabilir. Bir alkali metal anyonu içeren, altın renkli metalik parlaklığa sahip kristalleri olan ilk tuz $[Na^+ C222]Na^-$ nun Dye tarafından kesin izolasyonu, kriptat karşı iyonlarının alışılmadık türlerinin kararlı kılınmasındaki yeteneğinin en çarpıcı örneğidir [19] (Şekil-33).



Şekil 33. C222'nin Na Kriptantının Oluşumu

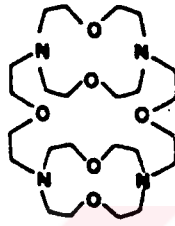
$[Na^+ C222]Na^-$ nun kristal yapısı belirlenmiştir . Ve onun ^{23}Na -NMR spektrumu bir olan kriptantın geniş Na^+ rezonansı ile birlikte yukarı alan Na^- rezonansı içerir. Paramagnetik bir katı olan $[K^+ C222]K^-$ nm kristalleri, $[Na^+ C222]e^-$ kadar iyi sonuçlarla elde edilmiştir.

Ağır geçiş metallerinin ilk poliatomik anyonları (Sb_7^{-3} , Pb_5^{-2} , Sn_9^{-4}) kriptat karşı iyonlarına sahip $[Na^+ C222]$ kristal tuz yapısında izole edilebilir. [2.2.2] ile oluşturulan Na^+ kompleksi Na/metal başlangıç alaşım fazına dönüşümünü engeller. Bu son bulgular, [2.2.2] ve tahminen diğer kriptantlar, çözelti halinde ve katı halde metallerin ve elektronların yeni kimyasına geçişini sağlamıştır.

Kriptant karşı iyonlarını içeren türlerin kimyası hakkındaki yeni bir görüş, düşük polariteye sahip organik çözücülerde tuzların çözülmesi ve katyonun kompleks içindeki anyondan ayrılması yolu ile oluşan anyon aktivasyonu içerir. Böylece, çok geniş kriptat katyonlarının birbiri ile etkileşimi veya solvatasyon ile sadece çok az kararlılık mevcut olduğu için yüksek reaktiviteye sahip anyonlar üretilmektedir. Bu tür sistemler, çeşitli organik reaksiyonlara ve anyonik polimerizasyona ilgi duyanlara gösterilmektedir.

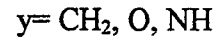
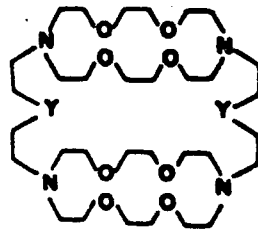
1.4.1.2. Kriptant-[3]'ün Makrotrisiklik Kompleksleri

Kriptant-[3] ile gümüş nitratin yapmış olduğu kompleksin kristal yapısı (Şekil-34), Wiest ve Weiss tarafından çalışılmıştır [24]. Metanol-butanol ortamındaki bu kompleksin yavaş bir şekilde evapore edilmesi Kriptant $[3]_1.3AgNO_3$ stokiometrisindeki kompleksi vermiştir. İki gümüş atomu moleküler kavitenin içerisine yerleşmiş ve Ag^+-Ag^+ mesafesi 388 pm'dir. Her bir gümüş atomu, bir nitrat iyonunun oksijen atomuna ve ligantın beş hetero atomuna bağlanmıştır. Üçüncü gümüş iyonu, ligantın dışına yerleşmiş ve $[Ag(NO_3)_3]^{-2}$ formunda üç nitrat iyonuna da bağlanmıştır.



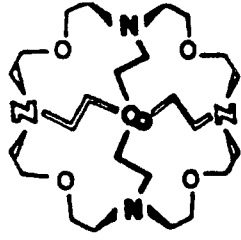
Şekil 34. Kriptant-[3]₁

Wagner ve çalışma arkadaşları, Kriptant-[3]₂ bileşiğinin NaI ile yapmış olduğu kompleksin, Kriptant-[3]₂.2NaI stokiometrisinde olduğunu buldular [18]. Sodyum iyonlarının iki Lateral kaviteye yerleştiği ve her bir atomun beş oksijen atomu ile iki nitrojen atomuna bağlandığı görülmüştür. Na^+-Na^+ mesafesi 640 pm'dir.

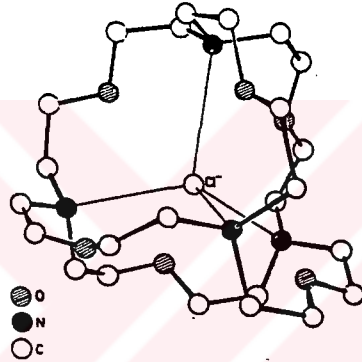


Şekil 35. Kriptant-[3]₂

Küresel yapıdaki simetrik kriptant-[3]₃, hem katyonik hem de anyonik kompleks oluşturabilir. Katyonik komplekse örnek olarak, Kriptant-[3]₃.NH₄I.4H₂O ve anyonik komplekse örnek olarak da, Kriptant-[3]₃.4HCl.7H₂O bileşiği verilebilir. Burada Ligant bütün nitrojen atomlarına bağlanmış ve endo konfigürasyonunda düzenlenmiştir. İkinci kompleksin klorür iyonu, kavitenin merkezindedir ve ligantın protonlanmış nitrojenlerine hidrojen bağı ile bağlıdır. Yapı (Şekil-37)'de gösterilmiştir.

Şekil 36. Kriptant-[3]₃

Bütün bu anlatılanlardan anlaşıldığı üzere, metal-Ligant bağının sayısı; kavite yada halka sayısının hacmine, ligantın konfigürasyonuna, donör atomların doğasına ve sayısına ve anyon ve katyonların moleküldeki konumlarına bağlıdır.

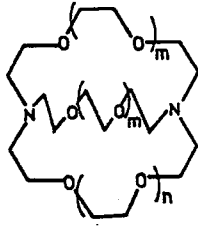
Şekil 37. [C1LH₄]³⁺3Cl.7H₂O Katyonik Kompleksin X-Ray Yapısı

1.5. Kriptant Komplekslerin Kararlılığı

Kriptantların kafes topolojisi, onların uygun krown türleri ile birlikte artan kararlılıkta kompleks vermeleri şeklinde sonuç verir. Böylece, [2.2.2]'nin K⁺ kompleksi, uygun Diaza-krown türevinin kompleksinden 10⁵ kez daha karardır. Böyle artışlar, “Kriptant Etki” adı altında Lehn tarafından çalışılmıştır. Bu etkinin, bahsedilen “Makrosiklik Etki” nin özel bir durumu olabileceği düşünülmektedir.

[2.2.2] bileşiğinin alkali ve toprak alkali metallere karşı kuvvetli selektif özellik gösterdiği görülmüştür. Böylece, kavite hacmi esas alınarak daha küçük sistemlerin alkali metal selektivitesi de incelenebilir. [2.1.1], [2.2.1], [2.2.2] kriptantlar artan kavite hacminden dolayı, Li⁺, Na⁺ ve K⁺ tercihli kompleksleşmeler oluştururlar [25]. Krownlara göre, makrosiklik kavite kriptantlar da daha net tanımlanmış ve “Best Fit” davranışı, daha iyi bir oluşum içerisinde olmuştur. Geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile ilgili kriptant kompleks

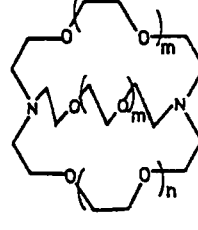
oluşumu incelenmiş ve ılımlı kararlılıkta kompleksler elde edilmiştir. Benzer şekilde, kriptantlar Lantanid iyonları ile de kararlı kompleksler verirler.



Şekil 38. [2.1.1]

$$m=0$$

$$n=1$$



Şekil 39. [2.2.1]

$$m=1$$

$$n=0$$

1.6. Kriptantların Spektroskopik Özellikleri

1.6.1. Proton Magnetik Rezonans (PMR)

Proton magnetik rezonans, çözeltiler içerisindeki makrosiklik ligantların ve komplekslerinin incelenmesinde en çok kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Substitue olmayan kriptantların çoğu çok basit PMR spektrumuna sahiptir.

Serbest C222'nin PMR spektrumu, N-CH₂ nedeniyle 2.65 ppm de bir triplet verir. Benzer şekilde, N-CH₂-CH₂-O nedeniyle 3.60 ppm de bir triplet ve O-CH₂-CH₂-O nedeniyle de 3.68 ppm de bir singlet verir. Ligantın kompleks formunun PMR spektrumunda fazla bir değişiklik olmamaktadır. Alkali metallerle yapılan kompleksleşmede fazla bir değişme olmamasına karşın toprak alkali metallerle yapılan kompleksleşmede proton rezonansları aşağı bölgeye kaymaktadır. N-CH₂ tripleti, kationik yarıçapın artışıyla yukarı bölgeye kayar.

Tablo 1. CDCl₃ İçerisinde Serbest ve Kompleksleşmiş C222'nin PMR'nin Kimyasal Kayma Değerleri (ppm olarak)

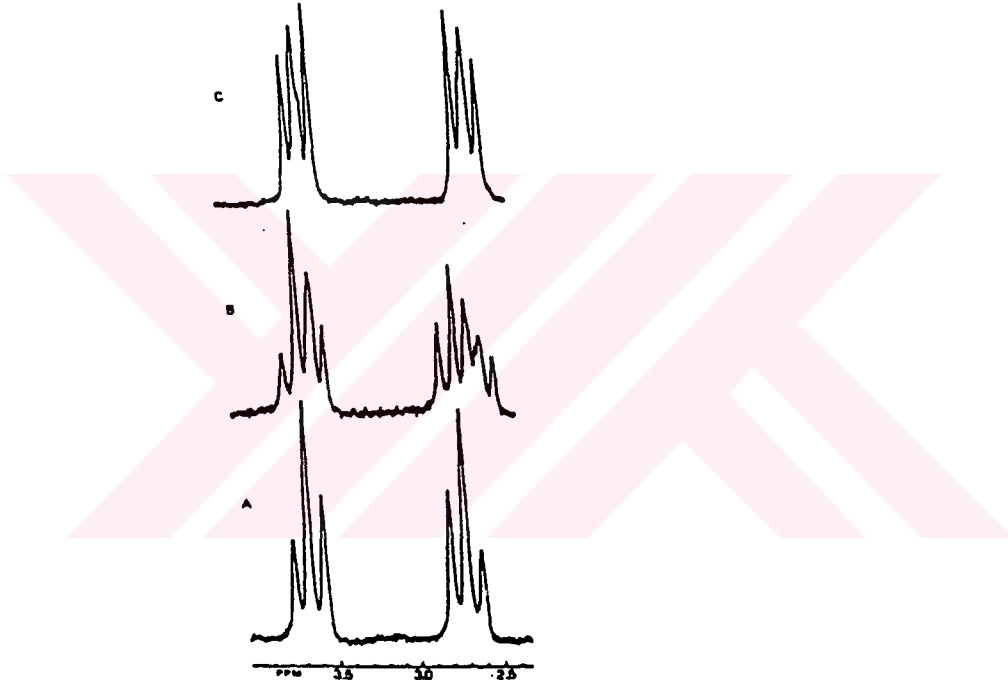
Bileşik	N-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₂ -O	O-CH ₂ -CH ₂ -O
C222	2.65	3.60	3.68
C222 Li ⁻	2.73	3.67	3.73
C222 Na ⁻	2.68	3.63	3.63
C222 K ⁺	2.57	3.57	3.62
C222 Rb ⁺	2.57	3.56	3.62
C222 Cs ⁺	2.55	3.53	3.62
C222 Ca ⁺²	2.93	-	3.89
C222 Ba ⁺²	2.80	3.87	3.92

Genelde, kimyasal kaymaların büyüklüğü 0.1-0.2 ppm arasındadır. Bazı örnekler Tablo-1 de verilmiştir.

$CDCl_3$ içerisindeki, sülfür substitusyonlu $C_{22}S_2$ kriptantının kimyasal kayma değerleri, geçiş-metal iyonları ile yapılan kompleksleşmelerde önemlilik arz etmektedir.

Ag^+ ve Pb^{+2} kriptantları geniş aralıkta kimyasal kayma değerleri gösteriyor iken K^+ kriptantı $N-CH_2$ rezonansı üzerine etki ederek daha net bir görünüm sağlar [16a].

Küresel simetri gösteren kriptant-[3]'ün PMR spektrumu (Şekil-40) da gösterilmiştir. CH_2-N ve CH_2-O protonları, 2.70 ve 3.65 ppm de iki triplet oluştururlar. Ligantın Tetra-endo (i_4), Tetra-exo (o_4) veya eşit oranda iki konfigürasyonun karışımı şeklinde oluşması gerekir.



Şekil 40. $CDCl_3$ içerisinde Kriptant $[3]_3$ 'ün Proton Magnetik Rezonansı

a. Serbest Ligant b. Ligant+CsBr c. Kriptant- $[3]_3$.CsBr Kompleksi

1.6.2. Karbon-13 Magnetik Rezonans (^{13}C -NMR)

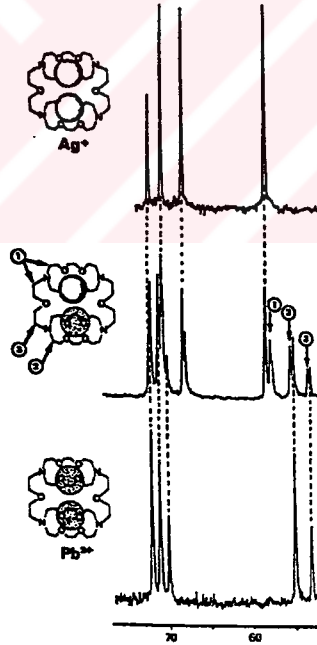
^{13}C -NMR, PMR'a destek olması açısından çok kullanışlı bir yöntemdir. Fourier Transform Spektroskopisinin kullanımı ile beraber bir çok problem aşıldı. Kimyasal kayma değerleri, proton nmr'na göre çok daha büyük ve rezonans frekansları, çalışılan bileşiğin kimyasal çevresi ve konformasyonundaki küçük değişimlere karşı oldukça hassastır. Bütün

bu gelişmeler ışığında PMR'ı çalışan Live ve Chan'm çalışmaları, ^{13}C ölçümleri ile desteklenmiştir [26].

Kriptant-[3]₁ taktirinde, ^{13}C -NMR'ı kriptant-[3]₁ içerisindeki intramoleküler katyon değişimi çalışmasında kullanılmıştır. Serbest Ligant umulduğu gibi dört tane ^{13}C rezonansı göstermektedir. Bu serbest liganta toprak alkali metal ilave edildiği zaman yeni bir oluşum ortaya çıkmaktadır. Daha fazla tuz ilavesiyle beraber bu oluşumun yoğunluğu artmaktadır. Bu oran birbirine eşit hale geldiği zaman serbest liganta ait pik kaybolmuştur.

D₂O içerisindeki çeşitli metal komplekslerin ^{13}C rezonansının uygun bir temperatürdeki çalışımı, Kriptant-[3]₁ bileşiğinin M⁺² kompleksinin birbiri içerisinde moleküller arası dönüşüme uğrayan iki tür oluşturduğunu göstermiştir. Bu dönüşüm içerisinde katyon, ligant kavitesinde simetrik olmayan bir pozisyona yerleşmiştir.

^{13}C -NMR'ından Kriptant-[3]₄'ün polinükleer komplekslerinin çalışmalarında da yararlanılmıştır. (Şekil-41), Kriptant-[3]₄.2Pb⁺² ve Kriptant-[3]₄.Pb⁺².Ag⁺ komplekslerinin spektrumlarını göstermektedir.

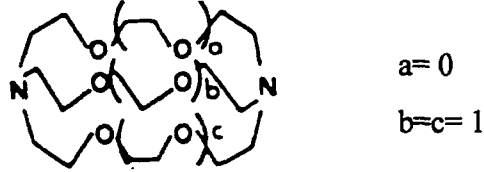


Şekil 41. CD₃OH.H₂O İçerisindeki Kriptant-[3]₄ Komplekslerinin ^{13}C -NMR Spektrumları

Karışık komplekslerin spektrumu göstermiştir ki intramoleküler katyon değişimi yavaş olmaktadır.

1.6.3. Elektronik Spektroskopi (UV-VIS)

C221, piridir kriptantları ve bazı siklik olmayan polieterlerin adım adım oluşum sabitlerinin spektrofotometrik olarak hesaplanması üzerine son yıllarda bir çok çalışma yapılmıştır [27].

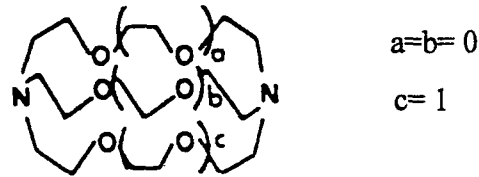


Şekil 42. Kriptant C221

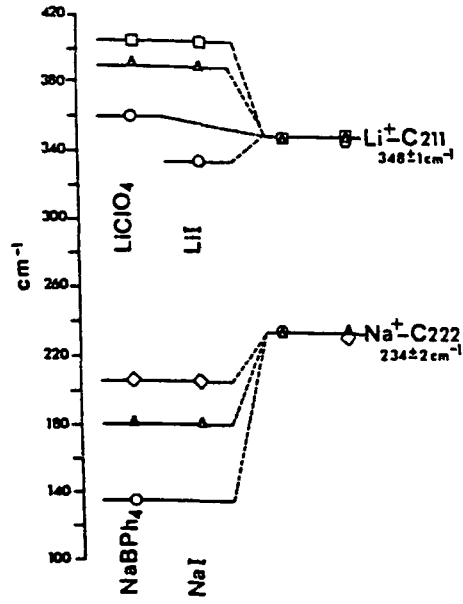
1.6.4. Vibrasyonel Spektroskopi (IR)

C222 ve makrobisiklik diaza alkanların konformasyonel değişimleri Lord ve Siamwiza tarafından çalışıldı [28]. $CDCl_3$ çözeltisi içerisindeki kriptantın IR spektrumu, solvent ile hidrojen bağı yapan C-D...N nedeniyle C-D gerilme bandı göstermektedir. Bu, durum molekülün exo-exo konformasyonunda olduğunu göstermektedir. Liganta Ba^{+2} nin ilavesi molekülün endo-endo konformasyonuna dönüştüğünü göstermiştir.

Cahen ve Popov C211 ve C222 kriptantları ile çalıştılar. C211 ligantının Li^+ kompleksinin vibrasyon gerilimi 348 cm^{-1} de oluşmakta C222'nin Na^+ kompleksinin vibrasyonu ise 234 cm^{-1} de oluşmaktadır. Şu da ilginçtir ki bu iki band Raman inaktiftir. Bu gerçek, kation-makrosiklik bağının elektrostatik doğasını doğrulamaktadır.



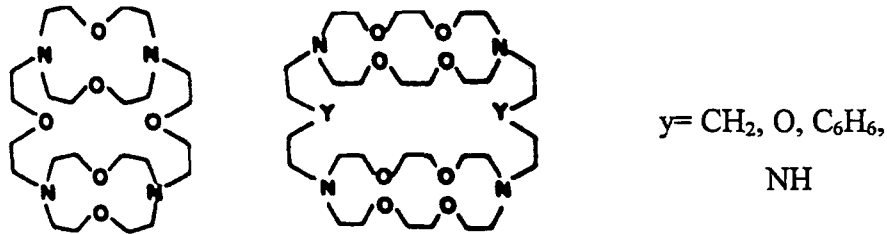
Şekil 43. Kriptant C211



Şekil 44. Sodyum ve Lityum Tuzlarının ve Kriptantlarının Pridin, Asetonitril, Nitrometan ve DMSO İçerisindeki İyon Hareketi Bant Frekanslarının Karşılaştırılması

1.7. Silindirik Makrotrisiklik Kriptatlar

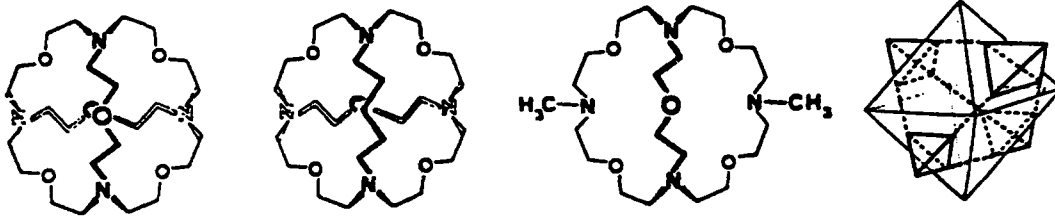
B tipi silindirik makrotrisiklik ligantlar, A tipi makrobisiklik ligantlara göre yeni topolojik özellikler gösterirler. Bu ligantlar iki köprü bağı ile iki makrosiklinin birbirine bağlanması şeklinde oluşturulurlar. Makrosiklikler içinde bulunan dairesel iki yanal kavite ve bir de merkezdeki kavite olmak üzere üç kavite bulunur. Köprü bağlarının uzunluğunun ve makrosikliklerin büyüklüklerinin biraz değiştirilmesi yanal ve merkez kavitelemlerin büyüklüklerini değiştirir. Böylece bir çok yapısal değişiklik sayesinde, çeşitli özelliklere sahip olan bir çok sistem tasarlanabilmektedir. İlk makrotrisiklik ligantlar, her iki bağ ve yapısal birleşme yeri olarak azot atomları ve oksijen bağları içeren Kriptant-[3]₁ ve Kriptant-[3]_{2a-d} bileşikler sentezlenmiştir [18].



Şekil 45. Silindiriksel Makrotrisiklik Kriptantlar

1.8. Küresel Makrotrisiklik Kriptantlar

C tipi makrotrisiklik ligantlar küresel moleküle yakın bir yaklaşım gösterirler. Küresel tanıma bakımından, böyle bir sistem substratları içine alabilen küresel bir kavite içerdiği için özellikle çekici bir topoloji gösterir. Böyle bir molekül olan Kriptant-[3]_{3a}, Kriptant-[3]_{3b} bir makrosiklik, bir makrobisiklik ve son olarak makrotrisiklik yapının ardıl eldesi için High Dilution yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Makrobisiklik analog Kriptant-[3]_{3c} karşılaştırma amaçları için hazırlanmıştır [11].



Şekil 46. Küresel Makrotrisiklik Kriptantlar

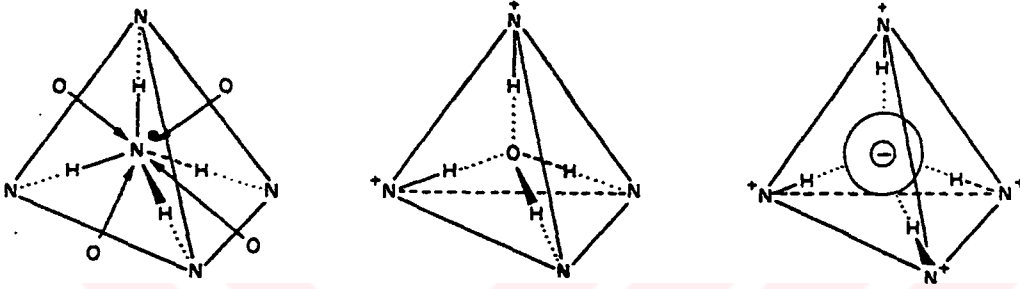
I_4 formundaki, ligant Kriptant-[3]_{3a}, 4 azot atomunun bir tetrahedronun köşelerinde ve 6 oksijenin bir oktahedronun köşelerinde yer aldığı oktahedrotetrahedral düzendeki 10 bağlanma yeri ile sıralanmış küresel bir kavite içerir. Bu yapıda, iki polihedronun merkezleri çakışmaktadır ve 10 köşe aynı düzlemde yer almaktadır.

1.8.1. Küresel Katyon Kriptantlar

Kriptant-[3]_{3a} ve Kriptant-[3]_{3b} ligantları ile K^+ , Rb^+ , Cs^+ ve Ba^{+2} nin kompleksleşmesi gözlenmiştir. Bu kompleksler I_4 formundaki ligantın merkez kavitesinde katyonların bulunduğu $[Cs^+ C-3]_{3a}$ küresel kriptat-[3]'dür. Kararlılık sabiti yüksektir ve Cs^+ kompleksi şu ana kadar bilinen en kararlı komplekstir. Kompleksin dissosiyasyonu için yüksek aktivasyon enerjisi (16 kcal/mol) nedeniyle katyon değişme oranları yavaştır [11]. Kriptant-[3]_{3a} gibi aynı kavite çapına ve aynı sayıda bağlanma yerlerine sahip olan makrobisiklik ligant, [3.2.2]'nin 10-100 arasında bir faktörle değişen daha az kararlı kompleksler oluşturması ve daha hızlı katyon değişme kinetiğine sahip olması ilginçlik arz etmektedir.

1.8.2. Molekül Kriptantlar

Kriptant-[3]_{3a} ligantı yavaş değişime uğrayan NH₄⁺ katyonu ile [NH₄⁺ C-[3]_{3a}] kompleksini oluşturur. Kriptant-[3]_{3a} ligantı topolojik olarak NH₄⁺ iyonunu kabul etmeye uygunluk gösterir (Şekil-47). Katyon, 4 azot atomuna doğru yönelen hidrojen bağlarının tetrahedral bir düzenini oluşturur. Ve bir tanesi H-N-H açılarının her birinin açıortayları boyunca olan kristal yapısı ile uygunluk içerisinde olan 6 elektrostatik O-N⁺ etkileşimi vardır.



Şekil 47. Kriptant-[3]_{3a} Ligantı ile Yavaş Değişime Uğrayan NH₄⁺ Katyonu ve H₂O Molekülünün Kompleks Oluşumu

Kriptant-[3]_{3a} ve Kriptant-[3]_{3b} ligantları anormal asit-baz özelliklerine sahiptir. İkinci protonlanma birinci kadar kolaydır. $pK_2 \geq pK_1$ ve üçüncü protonlama çok daha zordur. Ancak bisiklik Kriptant-[3]_{3c} bileşiği düzenli bir tetraamin gibi hareket eder. Gerçekte diprotonlanmış ligantın kavitesi içerisinde su molekülünü içeren bir kompleks [H₂O C-[3]_{3a} H₂²⁺] olan diprotonlanmış ligantın formülü şu anki sonuçlarla uyum içerisindedir (Şekil-47). Böylece diprotonlanmış türler, su kabul eden moleküllerdir. Su molekülü, bir buz yapısında olduğu gibi tetrahedral düzende hidrojen bağları içerisinde tutulmaktadır ve NH⁺ lardan iki hidrojen bağı kabul ederek protonlanmamış azotlara iki hidrojen bağı verir. Bütün sistem böylece hızlı bir proton transferine uğrar. Lineer proton değişimine uğrayan izole bir sistem olan proton kriptat [1.1.1 H⁺] gibi izole bir sistemde 3 boyutlu proton değişiminin incelenmesi ilgi çekici bir durumdur [29]. Buna ilaveten anormal protonlama özelliklerinin allosterik etkiye sahip H₂O molekülünden kaynaklandığı düşünülmektedir. NMR verileri serbest ligant ile [H₂O C-[3]_{3a} H₂²⁺] arasında proton değişiminin çok yavaş olduğunu göstermiştir. Bu, özellikle kararlı bir su kompleksinin oluşumu ve aynı zamanda su değişiminin yavaşlığını ifade eder.

Böylece, küresel makrosiklik trisiklik ligantlar tetrahedral düzen gösteren küçük inorganik moleküller için alıcı moleküllerdir. Bu çizgide olan daha ileri çalışmalar yapılmaktadır [örneğin, $\text{NH}_3 + [\text{3}]_{3a}$, $\text{H}_2\text{S} + ([\text{3}]_{3a} - \text{H}_2^{2+})$ ve hatta $\text{CH}_4 + [\text{3}]_{3a}$ yada $\text{Ar} + ([\text{3}]_{3a} - \text{H}_4^{4+})$].

1.8.3. Anyon Kriptantlar

Halojen seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerde olduğu gibi NMR çalışmaları, halojen içerikli kompleksler (katapinatlar) oluşturan diprotonlanmış makrobisiklik diaminlerde olduğu gibi Kriptant- $[\text{3}]_{3a}$ -Kriptant- $[\text{3}]_{3c}$ ligantlarının tetra protonlanmış formlarını anyon komplekslerinin oluşturulabileceğini göstermiştir. Gösterilen ligantlar ile oluşan halojen içerikli kompleksler makrotrisiklik anyon kriptantlardır. $[\text{X} \text{ C L H}_4^{4+}]$ (Şekil-47) Burada, halojen iyonu X^- $[\text{Cl} \text{ C } ([\text{3}]_{3a} - \text{H}_4^{4+})]_3 \text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı ile uyum içerisinde olan L ligantının tetraprotonlanmış i_4 formunun moleküler kavitesinde $\text{N}^- - \text{H} \cdots \text{X}^-$ hidrojen bağlarının bir tetrahedral düzeni ile tutulmaktadır [30]. $([\text{3}]_{3a} - \text{H}_4^{4+})$ ve $([\text{3}]_{3b} - \text{H}_4^{4+})$ ligantları küresel anyonlar için topolojik olarak en uygun alıcılar olarak düşünülebilir. İki ligantın Cl^-/Br^- seçiciliği yüksektir ve klorür kompleksleri çok kararlıdır. Kriptant- $[\text{3}]_{3a}$ ve Kriptant- $[\text{3}]_{3b}$ nin Cl^- ve Br^- komplekslerinin makrobisiklik benzeri olan Kriptant- $[\text{3}]_{3c}$ ile yapılan karşılaştırmalar bilinen makrotrisiklik etkinin varlığını gösteren delilleri sunmaktadır. Küresel makrotrisiklik ligantların klor komplekslerinin yüksek kararlılığı ve yüksek seçiciliğini, makrobisiklik sistem olan Kriptant- $[\text{3}]_{3c}$ göstermemektedir. Bu durum klorün içerisine en uygunlukta yerleşebileceği, deformasyona direnen, kapalı ve gergin bir kavitenin mevcudiyetine atfedilir. F^- kompleksleri oluşturulmuştur, ancak kararlılıkları henüz bilinmemektedir. I^- ve NO_3^- , SO_4^{2-} vs. gibi diğer anyonlar kararlı bir kompleks oluşturmazlar.

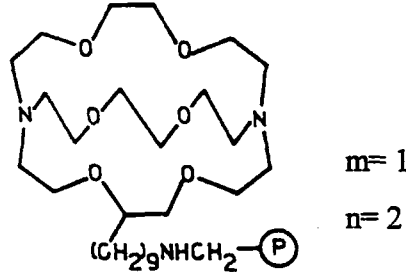
Diğer anyonları kabul eden kavitelelerin dizaynının mümkün olduğu açıkça görülmektedir. Ana koşul, hidrojen bağı donör yerlerinin su kopmasını mümkün olduğunca engellemeyen, anyon için uygun düzende hidrojen bağları sağlamaktır.

1.9. Hareketsiz Kriptandlar

Krownlar gibi, Kriptantlar da polimerik yapıda hareketsizdirler. Tipik bir sistem [3.2.2] ile verilmiştir [18]. Bu durumda, polimerik matris, p-divinil benzen ile çapraz

bağlanmış polistiren'dir. Ve kafes uzun zincirli alifatik bir grup ile matrikse bağlanmıştır. Bu reaktif, bir transfer katalizi olarak etkisini gösterir.

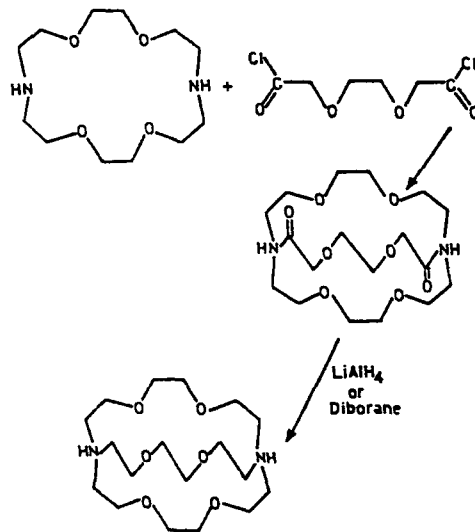
Diğer kriptant bağlı polimerler, benzer prosedürler kullanılarak sentezlenmişlerdir. Böyle polimerler, faz-transfer katalizindeki kullanımlarından farklı olarak metal-iyon tipindeki ayırmalar da Kromatografik reaktant olarak çalışılmışlardır.



Şekil 48. [3.2.2]

1.10. Kriptantların Protonasyonu

Bu yeni protonasyon hareketi Diaza kriptantlar taktirinde gözlenmiştir [29]. [1.1.1] ve [2.1.1] gibi ligantların iç bölgedeki protonasyonu proton değişim oranlarını çok yavaş gösteren türleri oluşturur. Buna karşın basit sistemler için proton değişim oranları çok hızlıdır. [1.1.1] için, kuvvetli bir baz ortamında, çifte protonlanmış türlerin tamamen protonasyona tabi tutulması çok yavaş vukubudur. Proton kaybındaki bu isteksizlik, “in-in” konfigürasyonunda bu sistem tarafından oluşturulan “tight” kafesinin bir yansımasıdır.



Şekil 49. Kriptantların Protonasyonu

1.11. Çözünürlük ve Faz Transfer Katalizi

[2.2.2]'nin varlığında, su içerisindeki BaSO_4 'ün çözünürlüğü 10^4 kez artış gösterir. Benzer şekilde, KMnO_4 , [2.2.2]'nin varlığında Benzen gibi çözücülerin içerisine alınabilir. Total olarak kriptant kompleksleşmiş katyonu kuşattığı için iyon korunmaktadır. Bu durum, farklı çözücüler içerisindeki [2.1.1]'nin Li^+ un ^7Li -NMR spektrumunda çok daha iyi görünmektedir. Bu pikin kimyasal kayma değeri, kullanılan solvanın doğasının bağımsızlığından ileri gelmektedir.

Buraya kadar anlatılan özelliklerinden dolayı, kriptantlar faz-transfer katalizi uygulamalarında aranan maddelerdir.

1.12. Ftalosyaninler

Serbest ftalosyaninler (PcH_2) ve metal ftalosyaninler (PcM), boyama gibi özelliklerinden dolayı, yıllardan beri araştırılmaktadırlar [31]. Son zamanlar da materyal bilimdeki uygulamalarına da rastlanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; çizgisel olmayan optiklerde, sıvı kristal olarak, Langmuir-Blodgett filmler olarak, moleküller yarı iletkenler olarak, elektrofotografide, optiksel veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde, H_2 ile O_2 'yi ayırmak için elektrik akımı üreten cihazlarda, fotoelektrokimyasal cihazlarda, fotovoltaiik pillerde, elektrofotografik uygulamalarda, gaz-sensör cihazlarda, elektrokromik maddeler olarak, düşük dimensiyonlu metaller olarak ve fotosensörler olarak kullanılmaktadırlar [32].

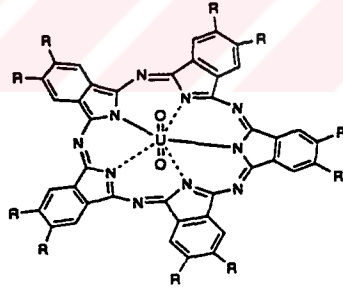
Ftalosyaninler, yapısal olarak B_{12} vitamini, klorofil ve hemoglobin gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Dört izoindolin ünitesinden oluştukları için ftalosyaninlere Tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir.

PcH_2 , ilk olarak 1907 de 2-syanobenzamid'in hazırlanması esnasında bir yan ürün olarak elde edildi. Bununla beraber, bu keşif o zamanlar pek itibar görmedi. 1927 de PcCu , piridin içerisinde CuCN ile 1,2-dibromobenzen ısıtılarak %23 verimle elde edildi. Ftalosyanin terimi ilk olarak 1933 yılında Linstead tarafından kullanıldı. 1929 yılından 1939'a kadar, Linstead ve arkadaşları ftalosyaninlerin yapısını izah ettiler ve birkaç metal ftalosyaninin sentetik metodları üzerine çalışmalar yaptılar [33].

ICI ile beraber 1935 de bakır ftalosyaninin endüstriyel değeri ortaya çıktı. O zamanlar, bakır ftalosyanin, ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından elde ediliyordu. 1936 ve 1937

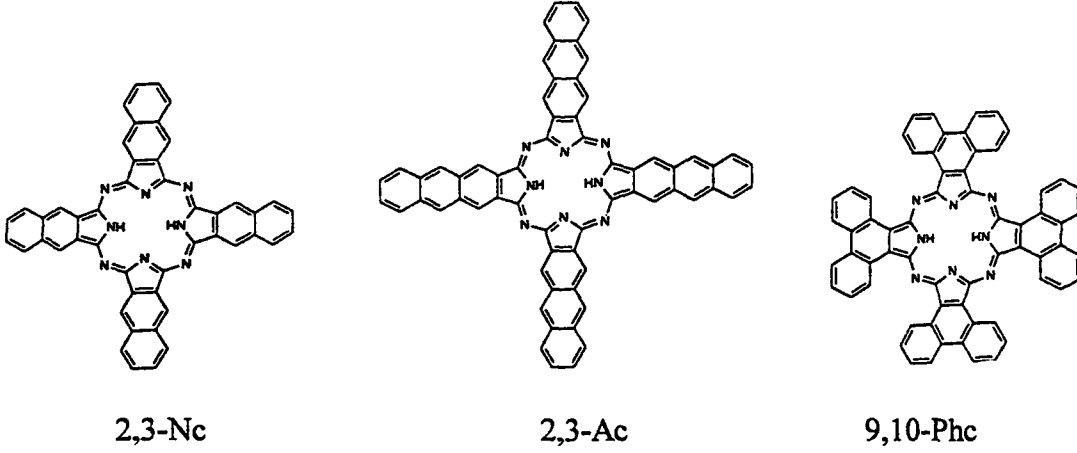
yılında, I.G.Farbenindustrie ve Du Pont şirketlerini takiben bu üretim günümüzde dünya çapında yapılmaktadır. Işık, kimyasal ve ısı rezistansı, mavi boyar madde, plastikler, tekstil ve mürekkep boyası gibi özelliklerinden dolayı üretimi çığ gibi büyüdü. Ftalosyaninlerin temelindeki gri pigmentler, klor ve brom ile hidrojenin başarılı yer değiştirmesi sonucunda kullanılır hale gelmişlerdir. Alüminyum ve sodyum klorürün ötektik erime sıcaklığında PcCu'nun direk halojenasyonu ile hazırlanmışlardır. Klorlandırma, mavi-gri ftalosyanin oluşumu ile sonlanırken bromlandırma, yeşil-gri ftalosyanin oluşumu ile sonlanmaktadır.

Hitherto, 70 farklı elementi ftalosyaninlerde merkez atom olarak kullandı. Bor, silis, germanyum, arsenik ve metal olmayan fosfor gibi bazı metalloidlerde bir ftalosyanin ligandı ile koordinasyona girebilir. Kare düzlem ftalosyaninin koordinasyon sayısı dördür. Metaller ile etkileşim sonucunda bu yapı, tetrahedral yada oktahedral yapıya dönüşür. Böylelikle, merkez atom (metal) klor, su yada piridin gibi bir yada iki aksiyal ligant ile koordine olur. Lantanid ve Aktinidler ile beraber, iki ftalosyanin ligantlı sandwich yapıda bir kompleks ve sekiz azot atomuda koordine olmuş metal merkezli bir yapı meydana gelir. Diğer bilinen ftalosyanin halkaları, merkezinde bor atomu bulunan üç izoindolin üniteli (SubPc) Subftalosyaninler ve merkezinde uranyum atomu barındıran beş izoindolin üniteli (SuperPc) Superftalosyaninlerdir [34].



Şekil 50. SuperPc

Benzen çekirdekleri yerine geniş π -sistemleri içeren bazı ek türevler, naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve penantren (9,10-Phc) yapılarıdır.



Şekil 51. Naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve penantren (9,10-Phc)

Son zamanlar da metal-ftalosyaninlerin koordinasyon kimyası üzerine detaylı çalışmalar yapılmaktadır. Bioinorganik kimyadaki büyük aktivite, metal-porfirinlerin ve diğer doğal oluşumlu makrosiklik koordinasyon bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların çıkışı gibi büyümesine sebebiyet vermiştir. Böyle metal-ftalosyaninlerin, doğal olarak oluşan makrosiklik porfirin ligantının metalin özelliklerini nasıl etkilediğini anlamada porfirin kompleksleri ile karşılaştırmalı olarak özellikleri çalışılmıştır.

1.13. Genel Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmayan ftalosyaninler, genelde konsantre sülfürik asitte çözümlerini takiben su içerisinde çöktürülmeleriyle veya süblimasyon ile saflaştırılırlar. Bu klasik saflaştırma yöntemleri, ftalosyaninlerin ısıya ve asite karşı yüksek kararlılık göstermelerinden dolayı uygulanmaktadır. Su ve organik solventler kullanılarak basit ekstraksiyon ve yıkama yöntemleride kullanılmaktadır.

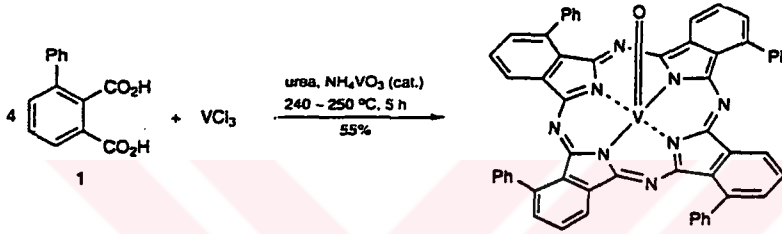
Ftalosyaninlerin artan çözünürlüğü, daha fazla genel saflaştırma yöntemlerine tabi tutulmalarına imkan sağlar. Genelde saflaştırma işlemi, alüminyum yada silikajel kullanılarak kolon kromatografisi ile yapılır. Fakat, kristallendirme ve ekstraksiyon prosedürleride geçerliliğini korumaktadır. Bazı hallerde, indirgenmiş bir temel kararlılık ile birleşerek artan moleküler ağırlık, süblimasyonu daha zor bir hale getirmesine rağmen substitue olmayan ftalosyaninler için kullanılan metodlarda pratikte geçerliliğini koruyabilmektedir. Bununla

birlikte, substitue ftalosyaninler için asitlere karşı kararlılık azalabilmekte ve sülfürik asit ile yapılan saflaştırma genelde tavsiye edilmemektedir [35].

1.14. Ftalosyaninlerin Eldesi

1.14.1. Ftalik Asit Üzerinden

3-fenil ftalik asit [36], NH_4VO_3 'ün katalitik miktarının varlığında üre ve VCl_3 ile 245-250°C'de beş saatlik bir zaman limitinde eritildi. Soğutulduktan sonra, kompleks ilk önce HCl ile daha sonra NaOH ile kaynatılarak temizlendi. Sonra da kolon edildi.

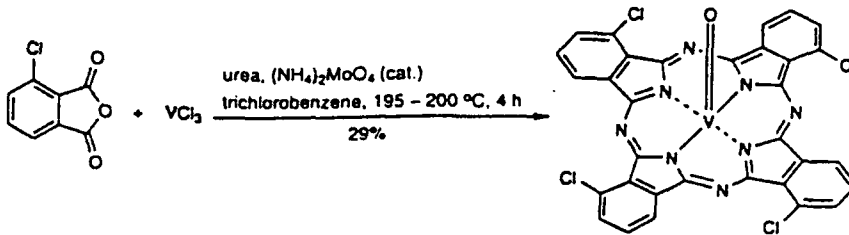


Şekil 52. 3-Fenil Ftalik Asit Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.2. Ftalik Anhidrid Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosyanin oluşumunda tipik başlatıcılar değildir. Kullanımları, substituentlerin ftalimid yada ftalonitril gibi anhidridin nitrojen türevlerine dönüşümün ispatlandığı durumlardır.

3-kloroftalik anhidrid, üre ve VCl_3 'den oluşan bir karışım, $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya $\text{NH}_4\text{VO}_4]$ 'ün varlığında 195-200°C'de triklorobenzen içerisinde dört saat karıştırıldı. Soğutulduktan sonra süzüldü, metanol ile yıkandı. 80° C'de %3 HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırıldı. Konsantre H_2SO_4 ile muamelesinden sonra kompleks su ile çöktürüldü.

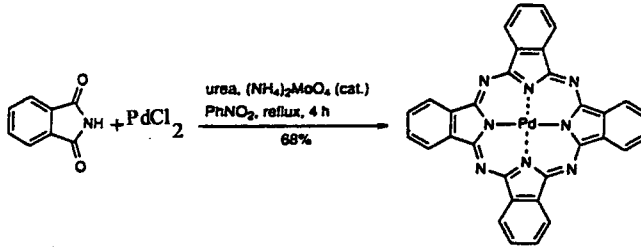


Şekil 53. 3-Kloro Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.3. Ftalimidler Üzerinden

Çoğu ftalosyanin sentezi, ftalimidler ile başlamaz. Bu, içerdikleri oksijen nedeniyle olabilir. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağı sentez boyunca farklı metallerle oluşabilir.

PdCl_2 , ftalimid ve üre, katalizör olarak $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 'ün varlığında dört saat PhNO_2 içerisinde reflaks edildi. Sonuç bileşiği, sırası ile propan-2-ol, %2-3 NaOH ve %2-3 HCl ile yıkanarak temizlendi. Elde edilen PdPc, konsantre sülfürik asitten dört kez kristallendirildi [36].

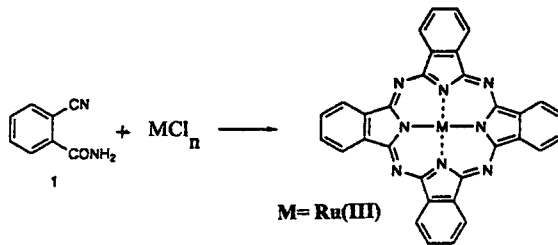


Şekil 54. Ftalimidler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.4. 2-Syanobenzamid Üzerinden

İlk ftalosyanin CuPc, 2-syanobenzamidin hazırlanışı esnasında keşfedildi.

RhCl_3 , 2-syanobenzamid ve naftalenden oluşan bir karışım, bir saat ısıtıldı. Ele geçen mavi katı glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşuncaya kadar Soxhlet cihazında ekstrakte edildi. Fazlalık asetik asiti uzaklaştırmak için 100°C 'de on iki saat kurutuldu.

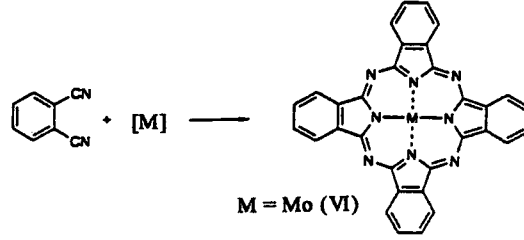


Şekil 55. 2-Syanobenzamid Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.5. Ftalonitriller Üzerinden

Substitue olmayan ftalosyaninler, metaller, alaşımlar, metal tuzları yada metal koordinasyon bileşikleri ile ftalonitrilin reaksiyonunu takiben birleşirler. Bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime noktasının üzerinde solventsiz ısıtılır.

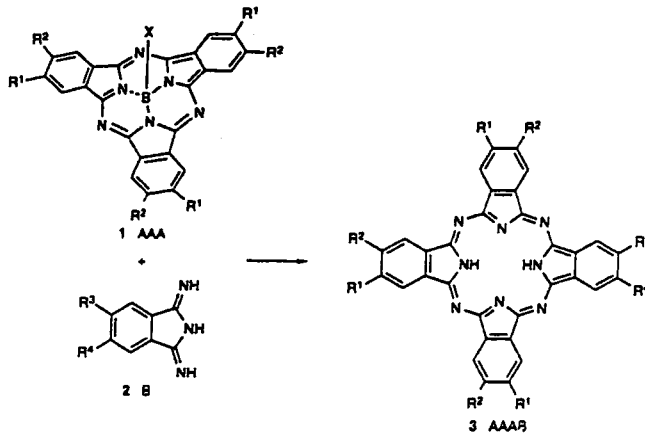
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve ftalonitril ile beraber, kapalı bir vakum sisteminde, 270°C 'de 0.75 saat ısıtıldılar. Ele geçen mavi katı, sulu KOH ve H_2O ile yıkandı. Sonra alkol ve aseton ile renksiz oluncaya kadar yıkandı. Daha sonra butan-2-on ile altı saat soxhlet cihazında ekstraksiyona tabi tutuldu.



Şekil 56. Ftalonitriller Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.6. Halka Büyümesi İle Beraber Subftalosyaninler Üzerinden

Kloroboron 2,3,9,10,16,17-hegza (hegzilsulfonil) subftalosyanin (1AAA, $R^1=R^2=\text{SC}_6\text{H}_{13}$), izoindolindiimin (2B, $R^3=R^4=\text{H}$), anhidro 1-kloronaftalen ve anhidro DMSO'dan oluşan bir karışım, argon altında 80°C 'de dört saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile seyreltildi ve waxy katı ayrıldı. Bu katı etanol ile ısıtıldı ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlendi. Ele geçen gri ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



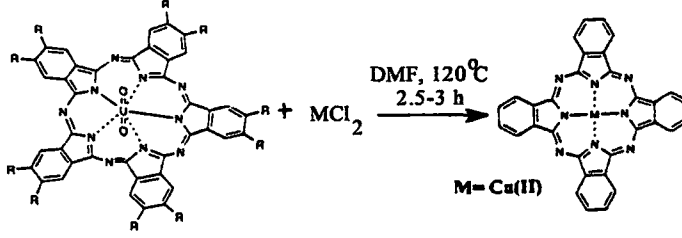
Şekil 57. Subftalosyaninler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.7. Halka Büzülmesiyle Superftalosyaninler Üzerinden

Asit yada diğer metal iyonlarının varlığında, beş üniteli bir superftalosyanin makrosikliği, metal ftalosyaninler yada metal-free ftalosyaninleri oluşturmak üzere büzülür.

Bu reaksiyonun sentetik değerine göre sentetik ilgisi daha fazla olabilir.

Anhidro DMF'de çözünen anhidro CuCl_2 'ye diokzouranyum (VI) superftalosyanin ilave edildi ve karışım N_2 altında 120°C 'de üç saat ısıtıldı. Bu süre sonunda, solvent vakumda uzaklaştırıldı ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkandı ve mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutuldu.

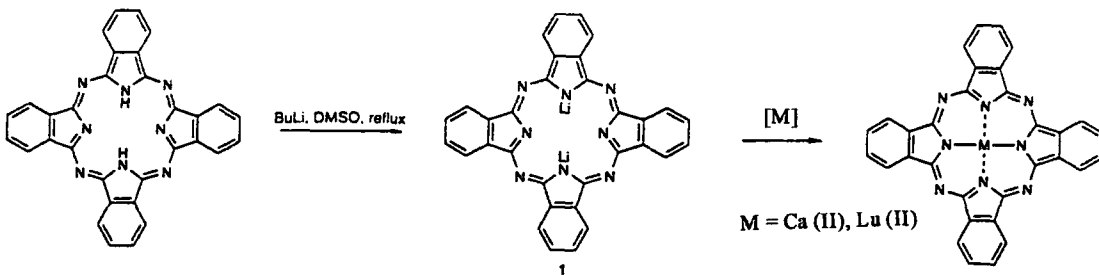


Şekil 58. Superftalosyaninler Üzerinden Ftalosyanin Eldesi

1.14.8. Metal/Metal Değişimi İle Alkali-Metal Ftalosyaninler Üzerinden

Alkali-metal ftalosyaninler, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde Lityum ile uygun bir ftalosyaninin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır [36]. Eğer, sentez boyunca daha yüksek bir temperatür gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosyanin-2'yi vermek üzere reflaks edilir.

Metal-free ftalosyanin PcH_2 , anhidro DMSO ve BuLi 'un çözeltilisinden oluşan karışım reflaks sıcaklığına ısıtıldı. Butan bitinceye kadar bu temperatürde tutuldu. Elde edilen ftalosyanin dianyon-1 çözeltilisine DMSO içerisindeki $\text{Ca}(\text{Oac})_2$ ve $\text{Lu}(\text{OAc})_3$ ilave edildi. Karışım bir dakika reflaks edildi, soğutuldu ve su ile seyreltildi. Çöken madde süzülde, su ile yıkandı ve 150°C 'de kurutuldu.

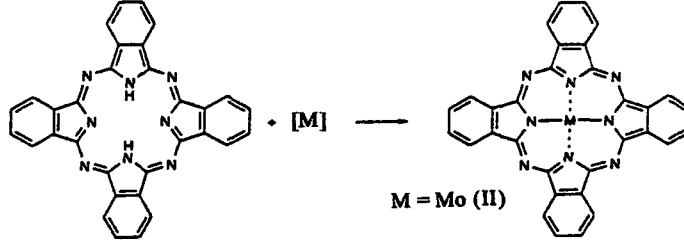


Şekil 59. Metal/Metal Değişimi İle Ftalosyanin Eldesi

1.14.9. Hidrojen-Metal Değişimi İle Metal-Free Ftalosyaninler Üzerinden

Elde edilen metal ftalosyanin, free ftalosyaninin uygun bir metal tuzu ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur.

Ftalosyanin ve PhCl içerisindeki MoO_2 100°C 'de üç saat tutuldu. Oluşan mavi çökelek süzüldü, birkaç kez sıcak PhCl ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.



Şekil 60. Hidrojen-Metal Değişimi İle Ftalosyanin Eldesi

1.15. Ftalosyaninlerin Reaksiyonları

Ftalosyaninler genelde, çok kararlı bileşiklerdir. Bununla birlikte, bu bileşiklerin makrosiklik yapısı, kimyasal reaksiyonlar sırasında korunur. Eğer reaksiyon koşulları makrosiklik iskeletin bağı kırarak için yeterince sert ise elde edilen ürün o oranda az olur. Genelde ftalosyaninler üzerine yapılan reaksiyonlara diğer ftalosyanin bileşiklerin senteziymiş gibi bakılır.

1.15.1. Substituentler İle Olan Reaksiyonlar

Ftalosyaninlerde yan gruplar olarak belirtilen farklı fonksiyonel gruplar nedeniyle, ftalosyaninler farklı sayıda kimyasal reaksiyona maruz kalmaktadırlar. Normalde, yan gruplar ile olan reaksiyonlar, eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor yada reaksiyon ftalosyanini ikinci bir moleküle katmak için kullanılıyor ise, başarılıdır.

1.15.2. Merkezi Metal Atomu İle Olan Reaksiyonlar

Hemen her metal atomu, ftalosyanin halkasının merkezine yerleştirilebilir. Merkezi metal atomunun kimyası, bazen ftalosyanin makrosikliği ile geniş bir alanda etkileşime

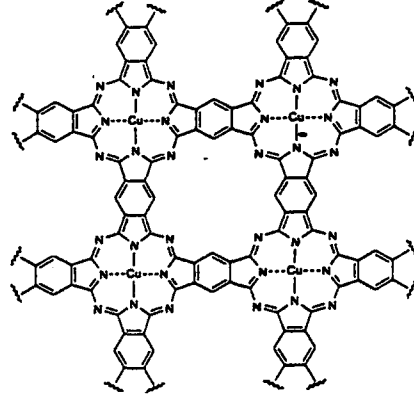
uğramasına rağmen metal ftalosyaninlerin koordinasyona girmiş metal kimyası için bu olayın genelleştirilemeyeceği aşıkardır. Merkezi metal atomunun reaksiyonları çoğu zaman metalin özelliklerine bağlıdır.

1.15.3. Katalitik Reaksiyonlar

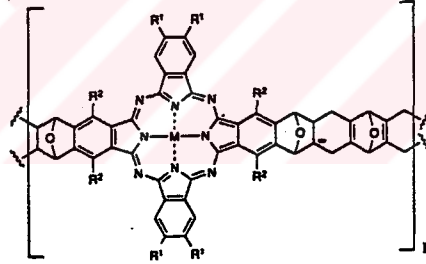
Ftalosyaninler, düzlem π -elektron sistemlerinden dolayı, hem enzimi, vitamin B₁₂ ve sitokrom P450'ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Bundan dolayı, katalitik ve fotokatalitik özellikler ile alakalı ilgilerini canlı tutarlar. İlave aksiyal ligantları bağlama kabiliyetli geçiş-metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere yada peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak hizmet verirler. Platin kompleksler gibi kapalı elektron kabuklu planar kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [37,38,39].

1.15.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosyaninin birleşmesi yada bir polimer içerisine bir ftalosyaninin yerleştirilmesi, ilginç özellikli materyalleri dizayn etmede iyi bir yoldur. Ftalosyanin içeren polimerleri üretmede birkaç tür metod vardır. En kolay metod, polistiren yada polikondense yan grup gibi normal bir polimer zincirine yan bir grup vasıtasıyla ftalosyanin bağlanmasıdır. Silikon, germanyum ve kalay gibi elementler, oksijen ve diğer kalgojenlere bağlanabilirler. Bu elementleri içeren ftalosyaninler, onları merkez atomları vasıtasıyla polimerlere bağlayarak poliesterler içerisine yerleştirilebilirler. [PcSiO]_n için polimerizasyon derecesi, 65'den 140'a kadar değişim gösterir. Yalnızca demir, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosyanobenzen ve syanid gibi bidentat ligantlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir [40,41]. Üçüncü bir metod da, ftalosyaninleri planar makrosiklikleri yoluyla polimerize etmek olmalıdır. Planar polimerize olmuş bakır ftalosyanin [PcCu]_n aşağıda gösterilmiştir.

Şekil 61. [PcCu]_n

Bu bileşik çeşitli gruplar ile araştırılmış , fakat çözünürlüğünün az olması nedeniyle tamamen karakterize edilememiştir. Ftalosyanin network polimerleri elde etmede diğer bir yaklaşımda, krown eterler yada makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksipore-fenilen gibi diğer grupların kullanımınıdır [42]. Ladder polimerler olarak araştırılan metal ftalosyanin sub yapılarını elde etmek için yapılan bazı teşebbüsler, aşağıda gösterildiği gibi önerilmiştir.



Şekil 62. Ladder Polimer Metal Ftalosyanin

Burada, çözünür asimetrik substitue dienofilik metal-ftalosyaninler, birbiri içerisinde tekrarlanan Diels-Alder reaksiyonu ile oluşmuştur. Bu reaksiyon kullanılarak, ftalosyaninler bazı altılı halka sistemlerine ayrılırlar. Dimerik komplekslerin diğer bir tipide, “clamshell” ftalosyaninler olarak adlandırılan kararlı dioksialken köprülü yapıdır [43]. Sustitue monomerik bir izoindolindüiminin aşırısı ile dimerik izoindolindüimin başlatıcısı kullanılarak hazırlanırlar. Benzer bir yöntemle, pentanükleer bir ftalosyanin de hazırlanmıştır.

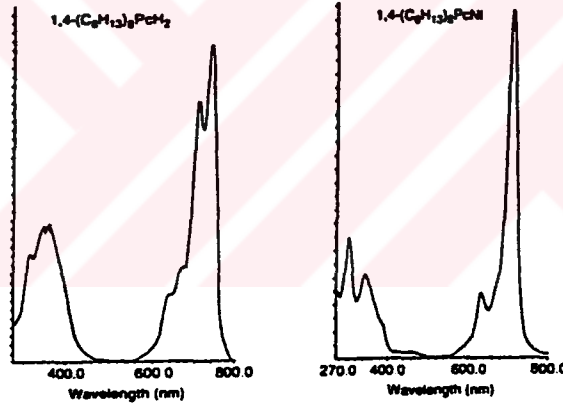
1.16. Ftalosyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

1.16.1. UV-VIS Spektroskopisi

Ftalosyaninlerin renk derinliği ve saflığı, uv-vis spektroskopisinde 670 nm civarındaki Q bandında kendini gösterir. Genelde, bu tayinde 10^{-5} M'lık bir çözelti hazırlanır. Daha az bir yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu bant B bantı olarak isimlendirilir. 1,4-oktahegzil-substitue PcNi ve 1,4-oktahegzil-substitue PcH₂'nin kloroform çözeltilerindeki absorpsiyon spektrumları aşağıda gösterilmiştir.

Çözelti içerisindeki metal ftalosyaninin spektrumunda görüldüğü gibi, yoğun Q bandı, E_u ($a^1_{1u}e_{1g}$) simetrisine sahip olan ilk hareketli tek hal ile A_{1g} (a^2_{1u}) temel hali arasındaki çiftleşmiş dejenere geçişlerden ortaya çıkmıştır. $\pi-\pi^*$ geçişlerini takiben ortaya çıkan ikinci bant (B bantı), bir a_{2u} ve benzeri e_g orbitali arasında meydana gelen geçişler nedeniyle dir.

Metal-free (serbest) ftalosyanin durumunda indirgenmiş D_{2h} moleküler simetrisi



Şekil 63. PcH₂ ve PcNi Ftalosyaninlerin Kloroform Çözeltisi İçerisindeki Absorpsiyon Spektrumları

nedeniyle bütün haller dejenere olmamıştır. Şekilden de görüldüğü gibi Q bantı kendi içerisinde ikiye ayrılmıştır. Bu bantlara ilaveten, bazı moleküllerin spektrumunda metalden liganta veya ligantdan metale olan yük transferi yada dimerik komplekslerin π -sistemleri arasındaki hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bantlarda gözlenmektedir. Katı fazda, ftalosyaninlerin spektrumu, band kaymalarına neden olan hareketli eşleşmelerin etkisi sebebiyle genişlemektedir. Çevresel olarak substitue ftalosyaninlerde, Q bandında bir kayma değeri gösterebilirler. Endüstriyel olarak makrosiklinin halojenlendirmede kullanımı yanında kırmızı bölgeye kayma, ftalosyaninden 2,3-naftalosyanin yada 2,3-antrasenosyanin

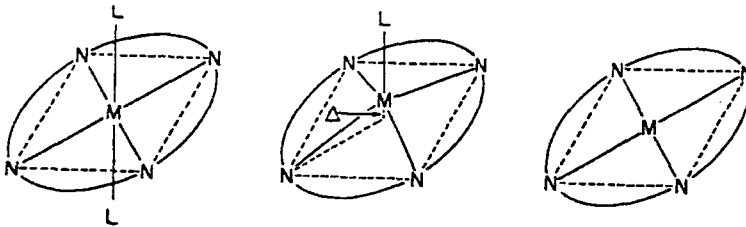
sistemlerine geçilerek başarılabilmiştir [44]. 1,4 pozisyonunda alkoksi yada alkil substituentlerin bulunması, kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet verir [45].

1.16.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun, makrosiklik π -sistemi nedeniyle büyük diamagnetik halkalı yapılarda görülen kaymaları gösterdiği bilinmektedir [46]. Ftalosyaninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyal bağlı ligantların protonları, yüksek alana doğru büyük bir kayma değeri göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Bu özellik NMR çift reaktantlarında kullanılabilir. Son zamanlarda, planar ftalosyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun, agregasyon fenomeni nedeniyle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [47]. Eğer agregasyon, ilave aksiyal ligantlar ile yada 1,4-pozisyonunda uzun bir alifatik zincir ile engellenirse bu etki azalır.

1.17. Moleküler Yapı

Zengin koordinasyon kimyalarından dolayı, farklı oksidasyon basamağına ve koordinasyon sayısına sahip olan metal ve metalloidlerin büyük bir sınıfının komplekslerinin mevcudiyeti, Pc komplekslerinin kristal ve moleküler yapı tasarımları hakkında, son on yılda artan yoğunlukta bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, bağ uzunlukları ve metal koordinasyon küresinin geometrisi üzerinde yoğunlaşmıştır. Genelde, Pc ligantı için yapısal parametreler ve katı fazdaki intramoleküler düzenlenme pek tartışılmamıştır. Komplekslerin tipik koordinasyon geometrileri (Şekil-64)'de gösterilmiştir.



Şekil 64. Ftalosyaninler İçin Tasarlanmış Koordinasyon Halleri

6-Koordinasyonlu Tetragonal Yapı 5-Koordinasyonlu Kare-piramidal Yapı

4-Koordinasyonlu Kare-düzlem Yapı

Bir Pc kompleksinin ilk kristal yapısı, [Ni(Pc)] ile beraber Robertson tarafından çalışılmıştır [48]. Kare düzlem Ni(II) nin nominal koordinasyon sayısı, Cu(II) türlerinde olduğu gibi dördüttür. Burada önemli olan bir nokta da, molekülün üst ve altındaki bir aza nitrojeni ile metal arasındaki intramoleküler etkileşimin sırası ile 228 ve 328 pm'lik mesafelerde olduğu gözlenmiştir. Molekül kendi kendine 3 pm'lik bir hareketle planar düzleme kayar. Katı fazda, tetragonal altı koordinasyonlu yapılarda olduğu gibi hem diğer ilk geçiş divalent türleri [M(Pc)] hem de Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri üzerinde araştırmalar yapılabilir. Diğer taraftan, polimorf yapıdaki bir Pt(II) kompleksi, α ve γ formlarında, 357 ve 370 pm mesafeli aksiyal Pt-N bağı oluşturur. Böylece bu katılar, beklenildiği gibi kare-düzlem kompleksleri doğrulamaktadır. Burada ilginç olan başka bir noktada, Cu-N ve Ni-N bağ uzunluklarının temsili olarak verilen [Cu(TPP)] ve Ni(II) mezoporfirin kendi bağ uzunluklarına göre 13 ve 4 pm daha kısa olmasıdır. Buraya kadar verilen tüm örnekler, metal-ftalosyaninler üzerinde yapılmış ilk çalışmalardır [49].

Ftalosyaninler ve analogları olan porfirin metal komplekslerinin seçilmiş yapısal parametreleri birbiri ile karşılaştırıldığında, bu makrosiklik bileşiklerin iki sınıfı arasında birkaç önemli farklılık göze çarpmaktadır. Dört koordinasyonlu kare-düzlem ve altı koordinasyonlu tetragonal yapılarda, M-N bağı Pc bileşikleri için 7 ± 3 pm daha kısadır. Bu farklılık beş koordinasyonlu kare-piramidal yapıda 2 ± 1 pm ile daha azdır. Diğer taraftan, molekülün dış yüzeyindeki değişim, Pc komplekslerinin analogları olan porfirinler ile karşılaştırıldıklarında 15-23 pm ile daha büyük bir önem kazanmaktadır. Sonuçta, Pc kompleksleri içerisindeki aksiyal bağlar birbirine eşdeğerdir. Bir dereceye kadar da porfirin komplekslerine oranla biraz daha kısadır. Metalin koordinasyon özellikleri bu durumu gerektirdiği zaman önemli derecede planar olmayan bozulmalar olabilmesine rağmen genelde, Pc makrosikliği porfirinlere göre planar yapıdan daha az sapma gösterir. Böylece ftalosyanin makrosikliği, porfirinlere göre daha küçük hacimli, oldukça rijid bir yapı formundadır. Bu özellikler, Pc komplekslerindeki, metal-Pc'nin σ ve π bağının her ikisinin de çoğalmasına sebebiyet verir. Diğer önemli bir durum da, bağ uzunluğunun d-orbitallerin sayısındaki değişikliğe vermiş olduğu cevaptır. Mesela, Ni(II)'den Cu(II)'ye doğru gidildiğinde boş σ antibağ $d_{x^2-y^2}$ orbitaline bir elektron ilavesi M-N(Pc) bağ uzunluğunu 11 pm arttırırken Fe(II)'den Co(II)'ye doğru giderken boş aksiyal σ antibağ d_z^2 orbitaline bir elektronun eklenmesi M-N bağında 30 pm'lik bir artışa sebebiyet verir.

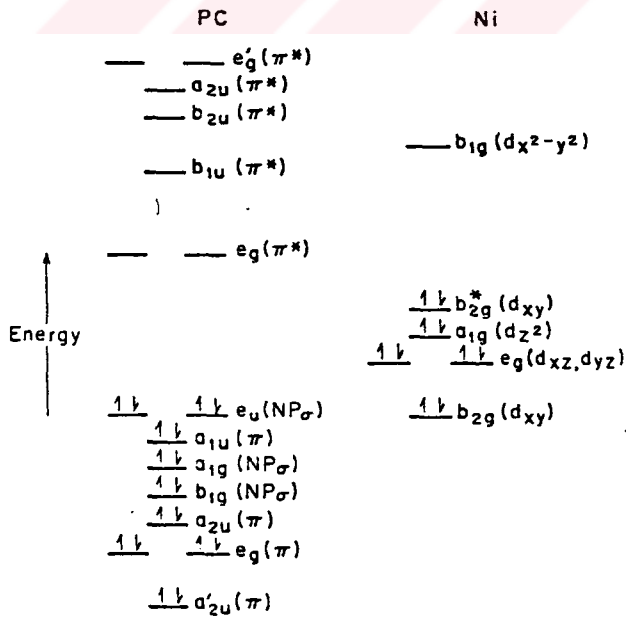
Ftalosyanin ve porfirinlerin koordinasyon özelliklerinde tanımlanması gerekir. Zira, bireysel metalin koordinasyon karakteristiği, eşdeğer oranda her iki makrosiklik için önemli

bir yapısal faktördür. Böylece, porfirinler ve ftalosyaninler arasında yapısal karakteristikleri yönünden bir çok paralellikler ortaya çıkmaktadır. Mesela, beş koordinasyonlu yapılar, Ni(II) ve Zn(II)'yi tercih ederken, pseudo-dört koordinasyonlu yapılar Cu(II) ve Ni(II)'yi ve nihayet altı koordinasyonlu yapılar da Co(II) ve Fe(II)'yi tercih etmektedirler.

1.18. Elektronik Yapı

Teoriksel moleküler orbital çalışmaları, $[M(Pc)]$ ve metal-free H_2Pc 'nin her ikisi içinde yapılmıştır. $[M(Pc)]$ üzerine yapılan kapsamlı Hückel hesaplamaları dikkate değer çalışmalardır. Bu çalışmalarda metal olarak Mg(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II) ve Mn(II) kullanılmıştır. Sonuçlar, yalnızca Pc ligantının $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen elektronik spektrumunu çoğaltmakla kalmamakta aynı zamanda yük transfer geçişleri olarak karşımıza çıkan ekstra absorpsiyon bantlarının mantıklı değerlerini de vermektedir. Şüphesiz bu hesaplamalar, molekül içerisinde hem elektronik dağılımın hemde geçiş-metal iyonlarının temel haldeki d-orbitali konfigürasyonunu vermektedir. Daha sonraki veriler, metal-Pc'nin σ ve π bağı ile ilgili yorumlardır.

Pc'nin kalitatif pozisyonları ve metal elektronik enerji seviyeleri, Ni(Pc) örnek verilerek (Şekil-65)'de gösterilmiştir.



Şekil 65. $[Ni(Pc)]$ 'nin Kalitatif Moleküler Orbital Enerji Seviyeleri

M(Pc) kompleksleri kuvvetli renk yoğunluğuna sahiptirler ve uv-vis bölgede, kuvvetli karakteristik absorpsiyonlar gösterirler. Elektronik spektrum, delokalize olmuş Pc halka sistemi ile beraber $\pi-\pi^*$ geçişlerinden oluşmaktadır. Bu geçişlerin frekansı genelde, metal iyonundan bağımsızdır. Tablo-2 bu geçişlere karşılık gelen absorpsiyon bölgesini ve onun yoğunluğunu vermektedir [50].

Tablo 2. Tipik Bir [M(Pc)] Ligantının $\pi-\pi^*$ Geçişleri

Bant	e ⁻ Geçiş'i	Maksimum (nm)	Bağıl Yoğunluk
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	658	1
B	$a_{2u} \rightarrow e_g$	320	4
N	$a'_{2u} \rightarrow e_g$	275	1
L	$a_{1u} \rightarrow e_g'$	245	0.1

Bunların ötesinde, $N_{\pi\sigma} \rightarrow e_{g(\pi^*)}$ Pc geçişinin, B bandının yanında olduğu tahmin edilmektedir. Böylece, bu bölgede maksimum absorpsiyona karşılık gelen geniş bir bant oluşmaktadır. [M(Pc)] komplekslerinin spektrumlarında görülen ilave absorpsiyonlar, metalden liganta doğru olan yük transfer geçişleridir. Genelde, [M(Pc)] komplekslerinin porfirinlere oranla daha zengin elektronik spektruma sahip olmalarının birkaç sebebi vardır. Bunlar; dp metal orbitalleri ile alakalı yük transfer geçişlerinin yoğunluğunu arttıran Pc komplekslerinde metal orbitallerinin daha büyük delokalizasyona uğraması ve elektronik geçişlerin daha fazlasını oluşturmak üzere düşük enerjili boş π -orbitallerinin fazla sayıda olmasıdır.

Beklenildiği gibi, metalin $d_{x^2-y^2}$ orbitali, iç bölgedeki azot donörleri üzerine σ bağ çiftleri ile ilgili olarak kuvvetli derecede σ anti bağ özelliği gösterirler. Metalin dp(d_{xz} , d_{yz}) ve Pc'nin $e_{g(\pi^*)}$ orbitallerinin önemli derecede düzlem dışı π etkileşimi vardır. Bu durum Pc---M olacak şekilde, kuvvetli metal-ligant kovalent etkileşimlerini sinerjik kılar. Genelde hesaplamalar, Pc ligantları içerisinde daha küçük olan kavite boşluğunun porfirinlere oranla daha büyük bir kovalent etkileşim gösterdiğini doğrulamaktadır. Pc ligantlarının değer kazanan bu ligant alan kuvvetinin, Tablo-3'de de görüldüğü gibi ilk sıra geçiş-metallerinin bilinen genel intermedat spin basamaklarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Tablo 3. [M(Pc)] İçin Moleküler Orbital Hesaplamalarından Elde Edilen d-orbitali Konfigurasyonu ve Spin Halleri

M(II)	Konfigurasyon	S
Mn	$b_{2g}^2 e_g^3 a_{1g}^1 (b_{2g}^*)^1$	3/2
Fe	$b_{2g}^2 e_g^4 a_{1g}^1 (b_{2g}^*)^1$	1
Co	$b_{2g}^2 e_g^4 a_{1g}^2 (b_{2g}^*)^1$	1/2
Ni	$b_{2g}^2 e_g^4 a_{1g}^2 (b_{2g}^*)^2$	0
Cu	$b_{2g}^2 e_g^4 a_{1g}^2 b_{1g}^1$	1/2

Hesaplamalar, metal üzerindeki büyük pozitif yükün Mg(II)>Zn(II)>Co(II)>Cu(II)>Ni(II)>Fe(II)>Mn(II) sırası ile ilerlediğini gösteren elektronik yük yoğunluklarını vermektedirler. Şüphesiz, Pc ligantı üzerindeki negatif yük yoğunluğu da aynı sırayı izlemektedir. Bu yük dağılımı, Pc ligantında ne kadar σ elektronunun kullanıldığını (bu oran Mg(II) ve Zn(II) için düşüktür) ve geri bağlanma ile π -elektronlarının kullanılmasını yansıtmaktadır (bu oran Co(II), Ni(II), Fe(II) ve Mn(II) için daha yüksektir). Hesaplamalar, uygun Pc orbitalleri ile b_{1g} , a_{1g} , e_g metal orbitallerinin σ ve π etkileşimlerine ilaveten bütün metaller için bir b_{2g} aza nitrojen orbitali ile genellikle bağ yapmayan b_{2g} metal orbitalinin önemli derecede σ etkileşimi yaptığını göstermiştir. Teori ile tahmin edilen intermediat yada düşük spin halleri dikkatle incelenmesine rağmen, tahmin edilen orbital konfigürasyonları deneysel olarak elde edilenler ile uyuşmamaktadır. Problemin, b_{2g} metal-aza etkileşiminin tahmininde yattığı görülmektedir.

1.19. Ftalosyanin Türleri

1.19.1. Metal Ftalosyaninler

Bir ftalosyanin sentezi için gerekli olan reaksiyon koşulları, hem makrosiklinin çevresine ilave edilen substitüentlere hem de metalin yapıya sıkıştırılmasına bağlıdır. Genelde, çözünebilir substitue türlerin sentezi, substitue olmayan ftalosyaninlerin sentezine göre daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Bu durum, substituentlerin termal kararlılığı ile

alakalıdır. Bununla birlikte, başlangıç maddelerinin artan çözünürlüğü ve elde edilen ürün, reaksiyon üzerine pozitif bir etki yapabilir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, reaksiyon için gerek duyulan temperaturun azaltılması yönünde başarıya ulaşmıştır [51]. Sık sık uygulanan prosedürler, Linstead'ın geliştirdiği Li metodu ve Tomoda'nın metodundan türetilmiştir [33]. Her iki durumda da, reaksiyon, pentan-1-ol yada uygun bir alkolün reflaks sıcaklığında başarılmıştır. Tomoda'nın metodunda katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken Linstead'ın metodunda kullanılan Lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metal ftalosyanin türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosyanin intermediatı oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca, sülfirik asitle muamele edilerek serbest baz (PcH_2) oluşmaktadır.

Bu metotlar, farklı merkez atomlu (H_2 , Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, v.b.) değişik ftalosyaninlerin sentezinde kullanılabilirlerine rağmen bütün metal ftalosyaninlere bu metotlardan biri uygulanamayabilir. Mesela, silikon ftalosyanin, rutenyum ftalosyanin ve bor subftalosyaninin sentezi daha şiddetli şartlara ihtiyaç duyar.

1.19.2. Metal-Free Ftalosyaninler (PcH_2)

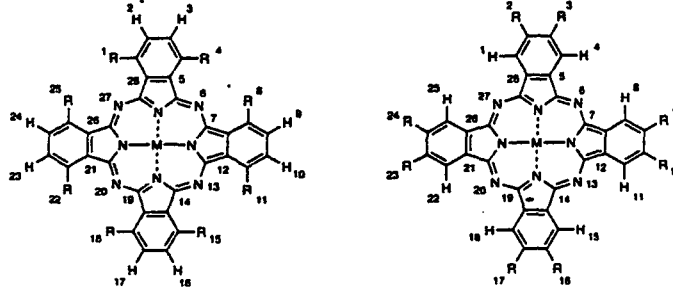
Genelde metal-free ftalosyanin (PcH_2), bir solvent olmaksızın yada ftalonitrilden hazırlanır. Pentan-1-ol ya da 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen donorlu solventler, bu hazırlama yöntemlerinde en sık kullanılan ligantlardır [52]. Ürünün verimini arttırmak için bazı bazik katalizler kullanılabilir (DBU ve anhidro NH_3).

Baz olarak lityum yada sodyum alkoloitler kullanıldığı zaman reaksiyon alkali metal ftalosyanin yönünde oluşur. Bunu takiben ürün, asit ve su ile muamele edilerek kolayca serbest baza dönüşebilir [47]. Solvent-free yöntemi, ftalonitrilin erime sıcaklığında başarılmış ve $200^\circ C$ 'de indirgen reaktant olarak hidrokinon kullanılmıştır [53]. Bu ve diğer çeşitli dönüşümlü kimyasal sentetik metotlar yanında, PcH_2 elektrokimyasal olarak elde edilmiştir.

1.19.3. Çözünebilir Ftalosyaninler

Genel organik çözücüler içerisindeki ftalosyaninlerin çözünürlüğü, makrosiklinin çevresindeki uzun zincirli substituentler ile yada büyük hacimli gruplar ile veya merkezi metalin ilave aksiyal ligantlar ile uygun zamanda etkileşimine izin verilirse artırılabilir [54].

2,3,9,10,16,17,23,24 yada 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasubstitue ftalosyaninler, 2,3- ve 1,4-substitue yapılar olarak isimlendirilirler.



Şekil 66. 1,4-substitue ftalosyanin 2,3-substitue ftalosyanin

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilirler. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosyaninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitü ve 1,2,4,8,10,11, 15,16,17,18,22,23,24,25-hegzasubstitue ftalosyaninlerde hazırlanmıştır.

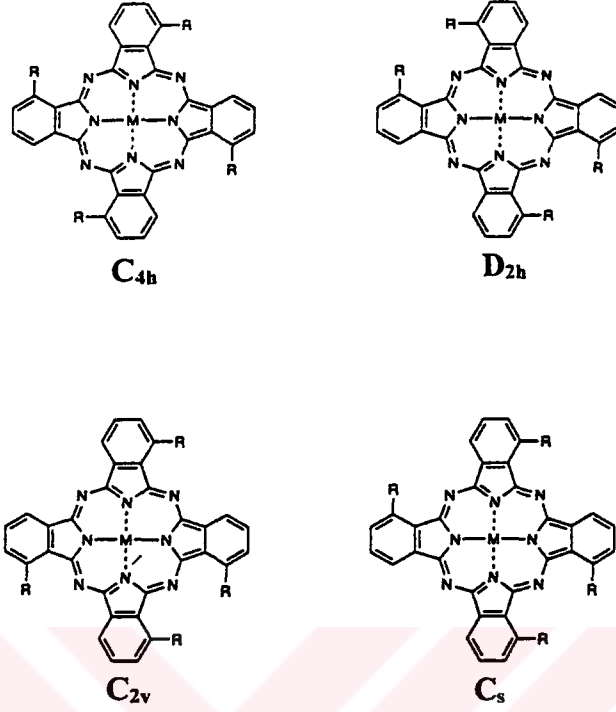
Bu substituentler, büyük makrosiklikler ve onların kolay çözünürlükleri arasında daha büyük bir mesafeden sorumludurlar. Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde hazırlanmalarından kaynaklanmaktadır [55]. Ayrıca, düşük derecedeki simetrik izomerler, makrosikliğin çevresindeki substituentlerin daha çok asimetrik düzenlenmesinden türetilmiş daha yüksek bir dipol momente sahiptirler.

Bu yapısal izomerik karışımların ayrılabilmesi için mümkün olduğunca deneme yapılmıştır [56].

1.19.4. Asimetrik Ftalosyaninler

Asimetrik ftalosyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue halî) yada iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir.

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosyaninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

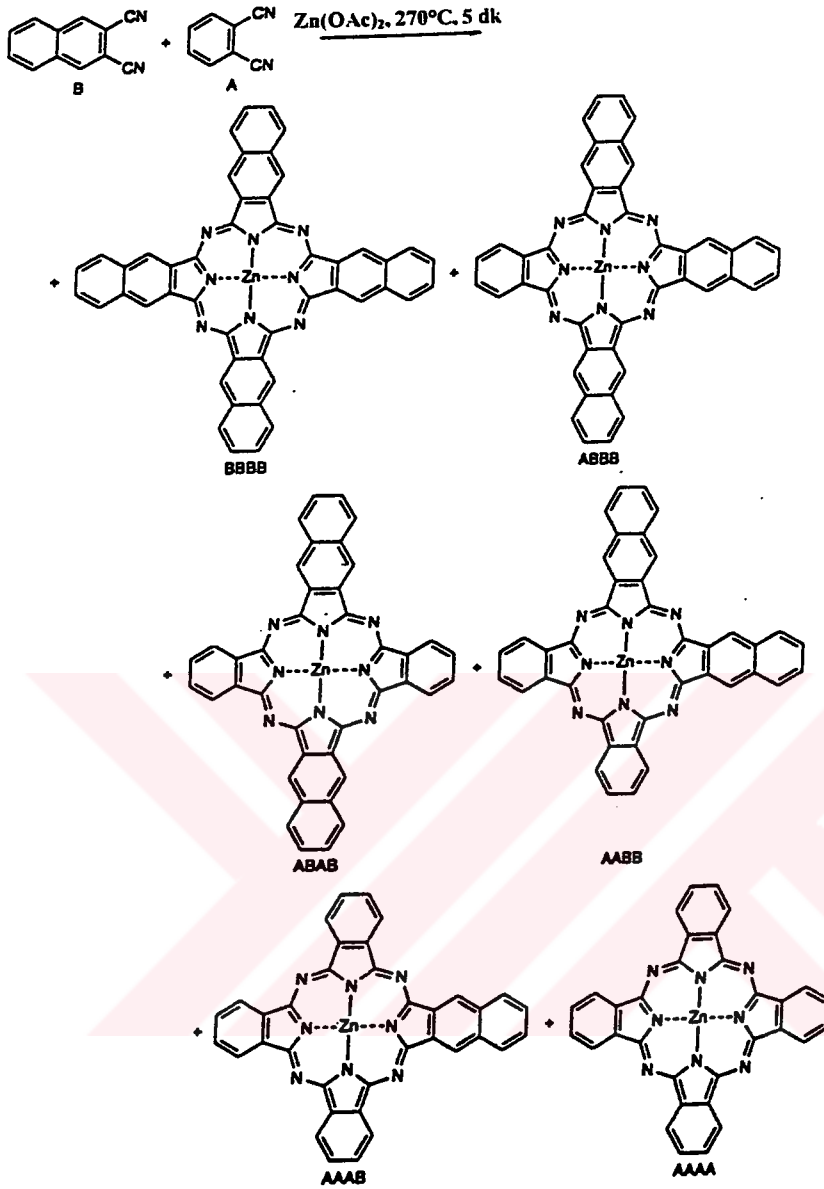


Şekil 67. Dört Yapısal İzomerik Karışım

Bir çok teşebbüste, asimetric bir ftalosyaninin bir izomerini sentezlemek yada ayırmak için uğraş verilmesine rağmen [57], ürün karışımı yalnızca iki şekilde ayrılabilmiştir [55]. Statistikselsel ürün karışımının kromatografik ayırımı yanında hacimli substituentlerin sterik engellemesinin kullanımı ile D_{4h} izomerini hazırlamak mümkün olmuştur. Son zamanlarda, düşük sıcaklıklarda, bazı 1,8,15,22-substitue pure izomerler de sentezlenmiştir [51].

İzoindolin ünitelerinin benzer substituentlerinin tümünü taşıyan ftalosyaninlere karşı, iki farklı ftalonitril kullanılarak hazırlanan daha düşük simetrik ftalosyaninler de rapor edilmiştir. İki farklı izoindolin üniteli asimetric ftalosyaninlerin sentezinde dört metod bilinmektedir. Bunlar: 1. Polimer destek yöntemi [58] 2. subftalosyaninlerin büyümesi [59] 3. İzoindolin- diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu [60] 4. Ürünlerin ayrılmasını takiben statistikselsel kondenzasyon [61].

İlk iki metod kullanılarak, üç identiksel ve bir diğer izoindolin ünitesinden oluşan tek bir ürün elde edilebilir. Üçüncü metod, iki identiksel izoindolin ünitesi ile elde edilen D_{2h} simetrik doğrusal bir ürünü elde etmede kullanılabilir. Son yöntemde de iki ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonunu takiben altı farklı ftalosyanin oluşumu mümkün kılınmaktadır.



Şekil 68. İki Farklı Ftalonitrilin Birbiri İle Kondenzasyonu Sonucu Altı Farklı Ftalosyanin Oluşumu

Elde edilen ftalosyaninlerin sayısı, bir ftalonitrilin aşırısı kullanılarak azaltılabilir.

1.20. Komplekslerin Agregasyonu

Pc, PcTS^{4-} 'ün tetrasülfonik asit türevinin metal kompleksleri üzerine çok geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Zira, kullanılan maddeler, yüksek dielektrik sabitli diğer solventlerde olduğu gibi özellikle bazik pH aralığındaki sulu çözeltilerde farkedilir derecede

Çözünürlüęe sahiptirler. Malesef, $[M(PcTS)]^4$ kompleksleri, 10^{-5} M'dan daha büyük konsantrasyonlarda polimerik türde yapılar oluştururlar. Bu bireysel birleşme, planar konjugasyonlu halka sistemleri arasındaki π - π etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Eğer çalışılan konsantrasyon aralığı 10^{-5} - 10^{-7} M ile sınırlı tutulursa o zaman dimerizasyon için yapılan kinetik veri çalışmalarına ek olarak basit monomer-dimer eşitliğinin termodinamik çalışımı da yapılabilir. Bu çalışmalarda metallerin kararlılık sırası, $Cu(II) > Fe(III) > V(IV)O > Zn(II) > Co(II)$ 'dir [62].



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektrofotometresi : Mattson 1000 FTIR Spectrophotometer

NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR Spectrophotometer

UV-VIS Spektrofotometresi : Unicam-UV2-100 UV-VIS Spectrophotometer

Kütle Spektrofotometresi : EI-FAB Kratos MS-50 Triple Analyzer, Varian Mat-711
ve Zapspec FAB MS Mass Spectrometers

Elementel Analizör : Hewlett-Packard 185 CHN Analyzer

2.2. Kullanılan Maddeler

2-merkapt etanol, 1,2-dikloro-4,5-disyano benzen, DMF, Na₂CO₃, diklorometan, metanol, P₂O₅, SOCl₂, NaHCO₃, Na₂SO₄, NaI, aseton, petrol eteri, etil asetat, etanol, NaOH, 2-kloroetilamin hidroklorür, MgSO₄, BaMnO₄, [Ni(H₂O)₆]Cl₂, THF, LiAlH₄, dietiler, sülfürik asit (%98), nitrik asit (%100), ftalimid, PCl₅, 1,2-dikloro benzen, asetonitril, Cs₂CO₃, kloroform, n-amil alkol, DBU, CH₃ONa, 2-dimetilaminoetanol, trietilamin, hidrokinon ve amonyum hidroksit (% 25) Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

Etil alkol iç piyasadan temin edilmiştir. Anhidro Ni(CH₃COO)₂ ve Zn(CH₃COO)₂ klasik yöntemlere göre hazırlanmıştır.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,2-Bis-(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disyano benzen Sentezi [63]

Üç boyunlu bir balona (200 ml) (4.46 g, 57.08 mmol) 2-merkapt etanol konu, üzerine (5 g, 25.40 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disyano benzen ilave edildi ve 32 ml kuru DMF ilave edilip sistem oda sıcaklığında argon gazı altında degaz edildi. Daha sonra da sıcaklık dikkatli

bir şekilde 50°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 15 dakika karıştırıldıktan sonra (9.4 g, 88.70 mmol) kuru Na₂CO₃ 2 saatlik sürede porsiyonlar halinde ilave edildi. Bu ilaveden sonra 48 saat daha reaksiyona devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken tuz süzüldü ve diklorometan ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar çekildi, katılan bakiyeye 15 ml diklorometan ilave edildi ve o haliyle buzlukta bekletildi. 12 saat sonra çöken kısım süzüldü ve 20 ml metanol ile argon gazı altında 1 saat riflaks edildi. Siyah banttın süzüldü, o haliyle buzlukta 1 gün bekletilerek kristallenmesi sağlandı. Oluşan kristaller süzüldü ve vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. e.n. 179-180°C Verim: 5.18 g (%72).

2.3.2. 1,2-Bis-(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen Sentezi [63]

3 boyunlu 300 ml'lik bir balona (5.17 g, 18.44 mmol) 1,2-bis-(2-hidroksi etil merkapt)-4,5-disyano benzen kondu ve üzerine 25 ml kuru DMF ilave edildi. Argon atmosferindeki karışıma (0°C) (6.58 g, 55.32 mmol) taze destillenmiş SOCl₂ 10 dakikada damla damla ilave edildi. Karışım tuz-buz banyosundan alındı ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda 100 g buz üzerine döküldü ve 1 gece karıştırıldı. Süzüntü, önce doygun NaHCO₃ çözeltisi ile sonra da su ile olmak üzere ikişer kez yıkandı, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve kuruluğa kadar evapore edildi. Katılan bakiye 40-50 ml metanolden kristallendirildi. Oluşan kristaller süzüldü, vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. e.n. 128-130°C Verim: 5.2 g (% 89).

2.3.3. 2-[(2-Aminoetil)tiyo]hidroksimetilbenzen Sentezi [64]

Etanol içerisindeki (250 ml) (18.4 g, 460 mmol) NaOH çözeltisi, oda temperaturünde, 300 ml metanol içerisindeki (32 g, 270 mol) 2-kloroetilamin hidroklorür'ün çözeltisine yavaş bir şekilde ilave edildi. Karışım, bir gece karıştırıldı, süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürüne su ilave edildi ve 3×250 ml diklorometan ile ekstrakte edildi. MgSO₄ üzerinden kurularak etanol-diklorometan karışımından kristallendirildi. e.n. 72-75°C Verim: 23 g (%70).

2.3.4. 6,7,15,16-Tetrahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11]ditiadiazasiklotetradecin

Sentezi [64]

Oda temperaturünde, 1.2 L diklorometan içerisindeki (20 g, 110 mmol) 2-[(2-aminoetil)tiyo]hidroksimetilbenzen çözeltisi, (140 g, aşırısı) BaMnO₄ ile 12 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Camımsı ürün, 100 ml diklorometan da çözüldü ve çözelti, 150 ml metanol içerisindeki (14 g, 60 mmol) [Ni(H₂O)₆]Cl₂ ile muamele edildi. Reaksiyon karışımı, su banyosu üzerinde 30 dakika ısıtıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve parlak yeşil renkli Ni(II) kompleksi süzüldü [verim: 22.4 g (%90)]. Yeşil renkli Ni(II) kompleksi, 100 ml metanol içerisinde süspansiyon haline getirildi ve bu çözeltiliye 500 ml (%25) amonyak çözeltisi ilave edildi. Bir gece karıştırıldığında beyaz kristalin şekilde toz maddenin çöktüğü gözlemlendi. Bu madde önce 200 ml amonyak çözeltisi, sonra da 3×200 ml su ile yıkandı ve vakumda 40°C’de kurutuldu. e.n. 206-209°C (bozunarak), Verim: 15.2 g (%84).

2.3.5. 6,7,8,9,15,16,17,18-Oktahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11]ditiadiazasiklotetradecin

Sentezi [64]

Diimin (10 g, 31 mmol), 750 ml THF içerisindeki (2.35 g, 62 mmol) LiAlH₄’ün 0°C’deki çözeltisine porsiyonlar halinde ilave edildi. İlave bittikten sonra, karışım 2 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda, 0°C’ye soğutuldu ve LiAlH₄ aşırısı sırasıyla, 9.3 ml su ve 2.3 ml (%15) NaOH ilavesiyle bozundu. Oluşan çökelek süzüldü ve 2×100 ml THF ile yıkandı. Süzüntü, kuruluğa kadar evapore edildiğinde beyaz bir katı ele geçti. Bu ham ürün, diklorometan-dietileter karışımından kristallendirildiğinde renksiz kristaller şeklinde saf diamin elde edildi. e.n. 135-136°C Verim: 9.3 g (%92).

2.3.6. 4-Nitroftalimit Sentezi [60]

Konsantre sülfürik asit (15°C) ve %100 nitrik asitin (4:1 v/v) 250 ml’lik bir karışımına, (40 g, 272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde 15 dakikada ilave edildi. Bu ilave sonunda,

sıcaklık, dikkatli bir şekilde 35°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta, 45 dakika tutuldu. Bu esnada, çözeltinin rengi sarıya döndü. Ürün karışımı, 0°C'ye soğutuldu ve yavaş bir şekilde karışmakta olan 1 kg buza döküldü. 4 saat karıştırıldı, vakum altında süzüldü ve soğuk su ile yıkandı. Ham ürün, etanolden kristallendirildi. e.n. 200-203°C Verim: 36.5 g (%70).

2.3.7. 6-Nitro-1,3,3-trikloroizindolenin Sentezi [60]

Üç boyunlu bir balona (100 ml), (4.8 g, 25 mmol) 4-nitro ftalimid, (11 g, 53 mmol) PCl₅ ve 20 ml kuru 1,2-dikloro benzen ilave edildi. Kurutma tüpü ile havanın neminden korunan sistem, 105°C'ye ısıtıldı ve bu halde bir hafta karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutuldu. Bu karışıma, vakum uygulanarak köpükler tamamen giderildi. Yan ürün, POCl₃'ün tümü ve 1,2-dikloro benzen'in çoğu 110°C'ye ısıtılarak destillendi. Ham ürün, fraksiyonlu vakum destilasyonu ile açık sarı yağ şeklinde elde edildi. k.n. 125°C (0.05 Torr) Verim: 4.32 g (%65).

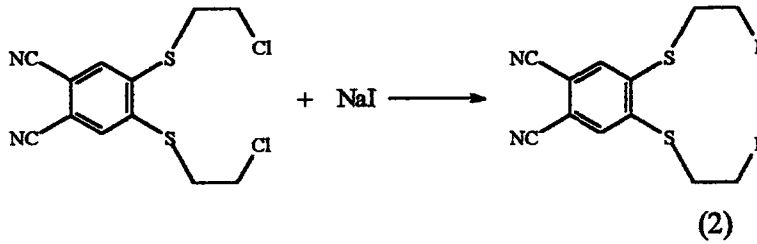
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 1,2-Bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen [2] Sentezi

Tek boyunlu bir balona (300 ml) (5.2 g, 16.4 mmol) 1,2-bis-(2-kloro etil merkapt)-4,5-disyano benzen kondu. Üzerine (13.91 g, 93 mmol) kuru NaI ve 120 ml kuru aseton ilave edildi ve bu haldeki sistem, argon altında 80 saat reflaks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan çöken tuz süzüldükten sonra, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi ve katılaştıran bakiye önce 3×100 ml kloroform ile sonrada CHCl₃ fazı 2×100 ml su ile ekstrakte edildi, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, kuruluğa kadar evapore edildi ve çok az DMF'de çözülerek Petrol eteri-Etil asetat (4:1) solvan sistemiyle silikajel kolonundan elde edildi. e.n. 156-158°C Verim: 4 g (% 49). (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil 69) da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₂ H ₁₀ N ₂ S ₂ I ₂
Hesaplanan (%)	: C: 28.81; H: 2.0; N: 5.60
Bulunan (%)	: C: 28.63; H: 2.19; N: 5.84

IR(KBr tablet), ν/cm^{-1}	: 3072, 2918, 2848, 2229, 1584, 1458, 1222, 1169, 1115, 930, 905, 675, 576, 526, 489
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : ppm	: 7.53 (s, 2H, Ar-H), 3.47 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-I}$), 3.34 (t, 4H, S- CH_2)
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : ppm	: 143.98; 131.57; 115.94; 113.96; 36.44; 29.02
MS(m/z) (EI)	: 500.14 [M^+]



Şekil 69. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. 7,8-Disiyano-4,11,22,23-tetratiya-1,14-diazapentasiklo-[12.10.10.0^{5,10}.0^{16,21}.0^{26,31}]-tetratrikonta-5,7,12,19,20,21,28,30,32-nonan (3) Sentezi

6,7,8,9,15,16,17,18-Oktahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11] ditiadiazasiklotetradecin (0.825 g 2.5 mmol) (1) kuru asetonitrilde çözüldü ve üzerine, 1,2-bis-(2-iyodoetil merkapto)-4,5-, disiyano benzen (1.25 g, 2.5 mmol) (2) katı olarak ilave edildi. Bu ikili karışım tamamen çözüldükten sonra ortama (1.62 g, 5 mmol) Cs_2CO_3 ilave edildi. Oda sıcaklığındaki karışım N_2 altında iki kez degaz edildi ve sıcaklık dikkatli bir şekilde 60°C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 148 saat tutuldu. Bu zaman zarfında reaksiyon TLC kontrollü olarak aseton-kloroform-p.eteri (6:4:1) solvan sistemiyle kontrol edildi. Bu süre sonunda reaksiyon ortamında çöken katı kısım süzülerek ayrıldı. 20-25 ml suda 1-2 saat karıştırıldı. Kalıntı 60 ml kloroform'da çözüldü ve 4×30 ml su ile yıkandı, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Kuruluğa kadar evapore edildi ve temiz madde balonun çeperlerinden kazınarak elde edildi. e.n. 136°C Verim: 1.05 g (%73.17). (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil-70) da gösterilmiştir.

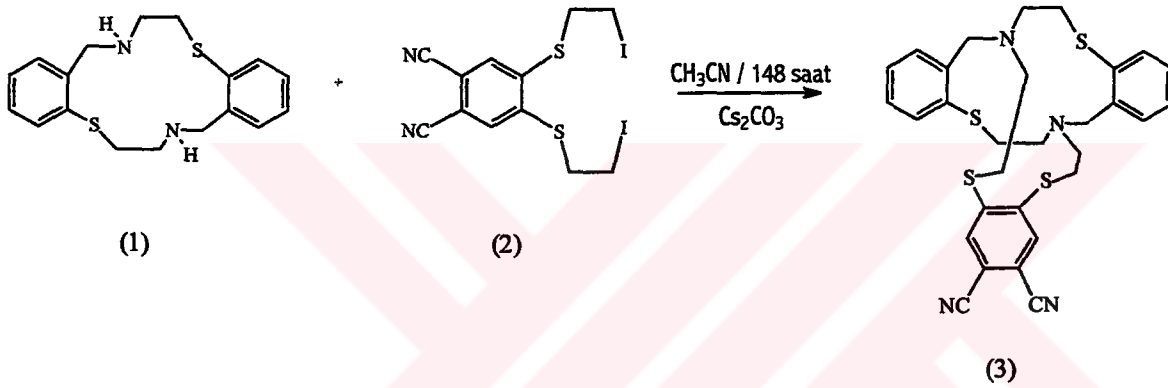
Elementel Analiz	: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_4$
Hesaplanan (%)	: C: 62.71; H: 5.22; N: 9.75
Bulunan (%)	: C: 62.96; H: 5.04; N: 9.94

IR(KBr tablet), ν/cm^{-1} : 3054, 2916, 2818, 2229, 1588, 1585, 1463, 1429, 1260, 1109, 970, 753

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : ppm : 7.58 (s, 2H, Ar-H), 7.46-7.07 (m, 8H, Ar-H), 5.89-5.79 (m, 4H, Ar-CH₂), 3.36 (t, 4H, Ar-S-CH₂), 3.28-3.21 (m, 8H, CH₂-N), 2.76 (m, 4H, CH₂-S)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : ppm : 142.58; 138.47; 132.36; 131.31; 129.32; 128.31; 127.70; 125.98; 115.14; 112.58; 110.74; 51.52; 45.06; 33.07; 28.01

MS(m/z) (FAB) : 574.83 [M]⁺



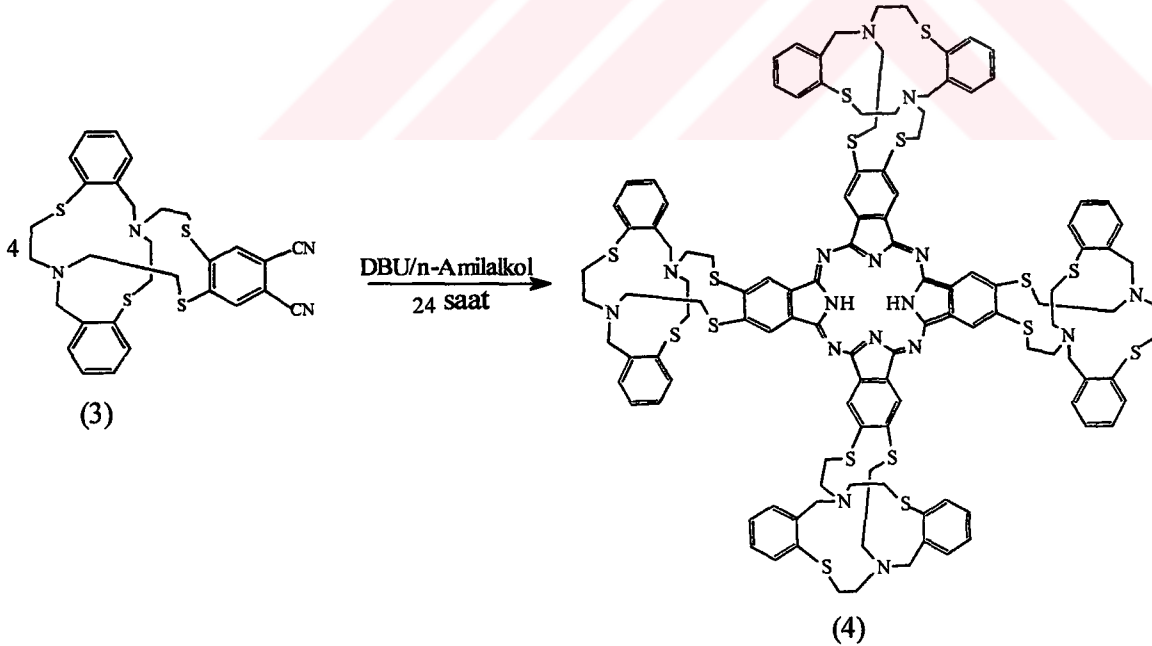
Şekil 70. (3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. Simetrik ftalosyanin (4) Sentezi

Dinitril bileşiği (3), (0.4 g, 0.7 mmol) sealed tüpe kondu. Üzerine 11ml kuru n-amil alkol ilave edildi. Argon atmosferindeki bu karışıma (0.116 g, 0.113 ml, 0.7 mmol,) DBU ilave edildi. Reaksiyon önce oda sıcaklığında sonra da 50°C'de olmak üzere iki kez degaz edildi ve sıcaklık dikkatli bir şekilde 140°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 24 saat devam ettirilen reaksiyon bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken katı madde süzüldü ve 20-25 ml metanol içerisinde 4 saat reflaks edilerek kirliliklerin çözelti fazına geçmesi sağlandı. Çözelti sıcakken süzüldü, çözünmeyen kısım 20-25 ml piridin ile 4 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda süzülen çözelti, kuruluğa kadar evapore edildi, etanol ile katılaştırıldı ve vakumda P₂O₅

yanında kurutuldu. e.n. 175-177°C (büzülme) Verim: 0.07 g (%35). (4) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu (Şekil-71) de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₁₂₂ N ₁₆ S ₁₆
Hesaplanan (%)	: C: 62.66; H: 5.30; N: 9.74
Bulunan (%)	: C: 62.44; H: 5.51; N: 9.59
IR(KBr tablet), v/ cm ⁻¹	: 3406, 3055, 2932, 2841, 1636, 1617, 1589, 1560, 1508, 1474, 1458, 1423, 1381, 1344, 1296, 1121, 1079, 897, 754
UV-VIS(Py), λ _{maks} / nm(logε)	: 734 (11.44); 704 (10.15); 348 (6.70); 285 (10.74)
¹ H-NMR(CDCl ₃), δ: ppm	: -4.38 (s, 2H, N-H), 7.84 (m, 8H, Ar-H), 7.62-7.50 (m, 16H, Ar-H), 7.38-6.66 (m, 16H, Ar-H), 4.28 (m, 16H, Ar-CH ₂), 3.82 (m, 16H, Ar-S-CH ₂), 3.42-3.29 (m, 32H, CH ₂ -N), 2.81 (m, 16H, CH ₂ -S)
MS(m/z) (FAB)	: 2298.3 [M] ⁺

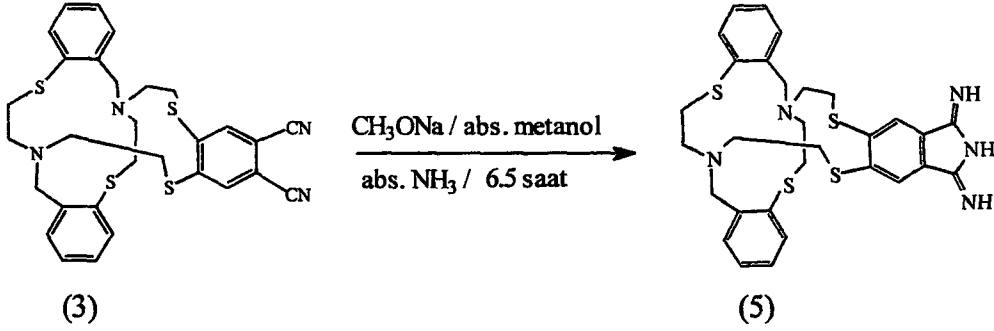


Şekil 71. (4) Bileşiminin Elde Ediliş Reaksiyonu

**2.4.4. 8,10-Dihidroksi-8,10-diimino-4,14,24,34-tetratiya-1,17-diazapentasiklo-[15.13
13.0^{5,13}.0^{19,23}.0^{28,33}]-tetratrikonta-5,7,12,19,20,22,28,30,32-nona-isoiminoindo-
lin (5) Sentezi**

Dinitril bileşiği (3), (0.4 g, 0.7 mmol) Ar atmosferinde 60 ml kuru metanolde, 35-40°C'de çözüldü. Bu çözeltiliye, 10 ml kuru metanolde süspanse edilmiş (0.074 g, 1.4 mmol) CH₃ONa ilave edildi ve ortamdan 20 dakika daha argon gazı geçirildi. Bu haldeki sistem degaz edildikten sonra NH₃ gazı ile dolduruldu ve 6.5 saat reflaks edildi. NH₃ gazının geçişi durdurulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin hacmi 20 ml'ye kadar azaltıldı. Oluşan katı kısım süzüldü ve süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar teksif edildi. Kalıntıya 40 ml saf su ilave edildi, oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Çöken katı kısım süzüldü ve vakumda kurutuldu. Etanol-kloroform (1:1) karışımından yeniden kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. e.n. 175°C'de hafif bir büzülme ve 284°C'de bozunarak erime. Verim: 0.325 g (%63.41). (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Şekil-72) de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	: C ₃₀ H ₃₃ N ₅ S ₄
Hesaplanan (%)	: C: 60.91; H: 5.58; N: 11.84
Bulunan (%)	: C: 61.16; H: 5.40; N: 11.67
IR(KBr tablet), ν / cm ⁻¹	: 3385, 3177, 3048, 2921, 2816, 1636, 1609, 1585, 1541, 1459, 1420, 1376, 1287, 1107, 872, 750
¹ H-NMR(CDCl ₃), δ : ppm	: 7.75 (br, 3H, N-H), 7.54 (s, 2H, Ar-H), 7.33-6.71 (m, 8H, Ar-H), 5.67-5.58 (m, 4H, Ar-CH ₂), 3.44 (m, 4H, Ar-S-CH ₂), 3.34-3.22 (m, 8H, CH ₂ -N), 2.73 (m, 4H, S-CH ₂)
¹³ C-NMR(CDCl ₃), δ : ppm	: 162.26; 138.49; 135.52; 133.49; 132.28; 130.90; 128.82; 128.08; 127.85; 125.46; 121.82; 51.93; 45.25; 33.29; 28.93
MS(m/z) (FAB)	: 591.86 [M] ⁺



Şekil 72. (5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.5. İminoizindolin üzerinden ftalosyanin (4) Sentezi

Bir balona (100 ml) (1.04 g, 1.76 mmol) (5) ve 3 ml kuru 2-dimetilamino-etanol ilave edildi. Argon altındaki karışım oda sıcaklığında degaz edildikten sonra dikkatli bir şekilde reflaks sıcaklığına ısıtıldı, 24 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine 45 ml etil asetat ilave edilerek free'nin çökmesi sağlandı. O haliyle 1 gece karıştırıldı, süzüldü, sırasıyla, su, alkol ve eterle yıkandı ve vakumda P_2O_5 yanında kurutuldu. e.n.175-180°C'de renk değiştirerek büzülme ve 260-263°C'de bozunarak erime. Verim: 0.22g (% 87).

Elementel Analiz : $\text{C}_{120}\text{H}_{122}\text{N}_{16}\text{S}_{16}$

Hesaplanan (%) : C: 62.66; H: 5.40; N: 9.74

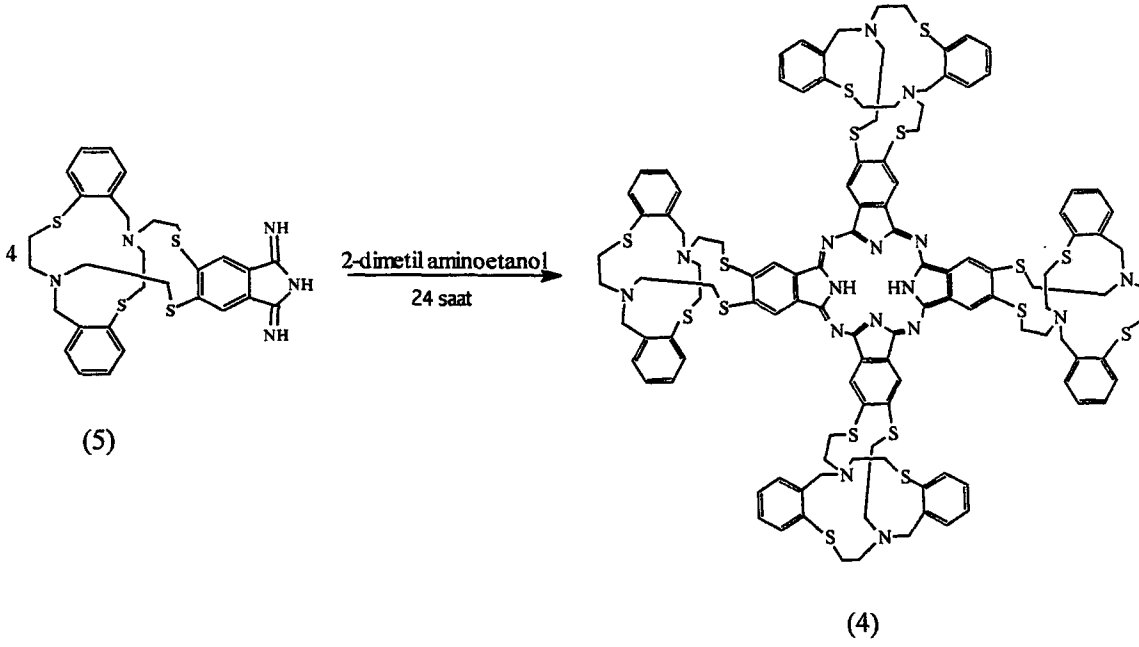
Bulunan (%) : C: 62.40; H: 5.47; N: 9.62

IR(KBr tablet), v/cm^{-1} : 3410, 3060, 2934, 2847, 1638, 1620, 1590,
1560, 1508, 1476, 1458, 1420, 1377, 1346,
1296, 1121, 1080, 895, 754

UV-VIS(Py), $\lambda_{\text{maks}} / \text{nm} (\log \epsilon)$: 734 (11.44); 704 (10.15); 348 (6.70); 285 (10.74)

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$, δ : ppm : -4.38 (s, 2H, N-H), 7.84 (m, 8H, Ar-H), 7.62-7.47 (m, 16H, Ar-H), 7.40-6.71(m, 16H, Ar-H), 5.62 (m, 16H, Ar- CH_2), 3.58 (m, 16H, Ar-S- CH_2), 3.42-3.29 (m, 32H, CH_2 -N), 2.81 (m, 16H, CH_2 -S)

MS(m/z) (FAB) : 2298.3 $[\text{M}]^+$

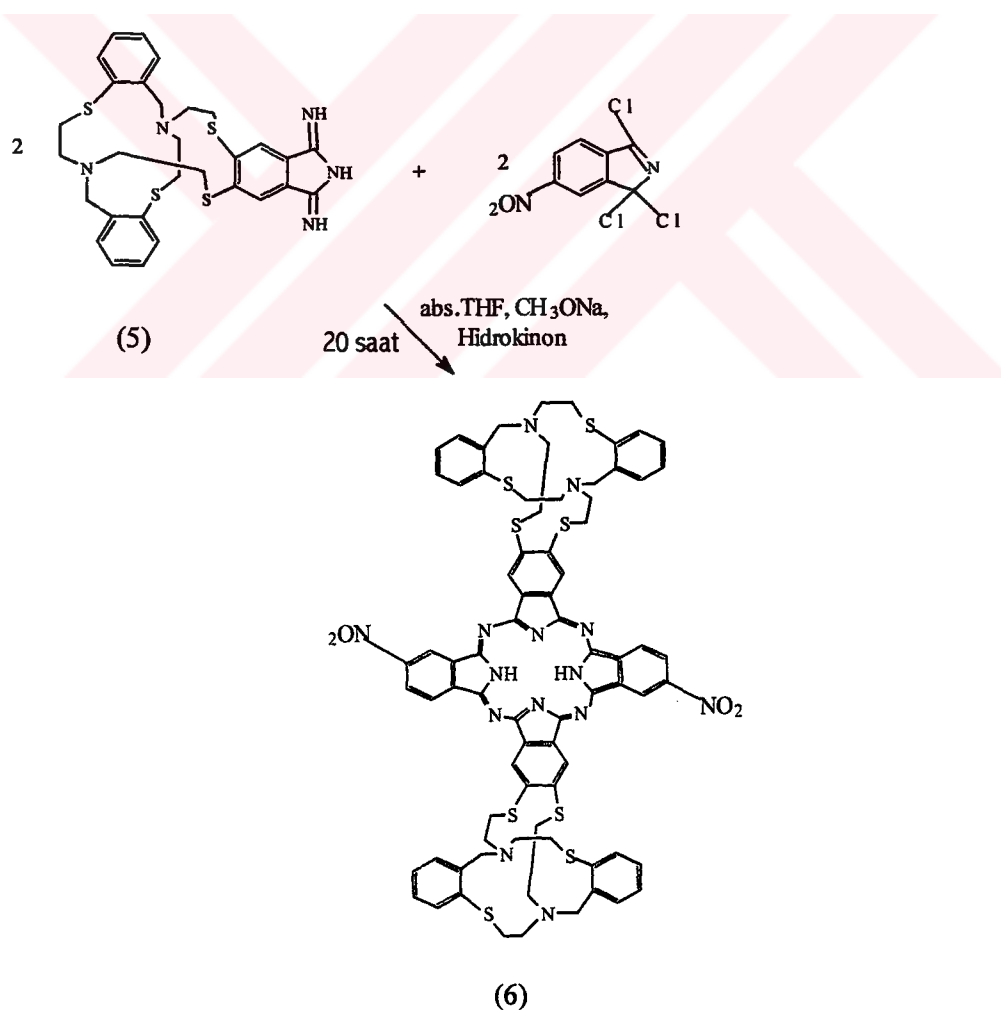


Şekil 73. (4) Bileşiğinin Farklı Bir Yöntemle Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.6. 6-Nitro-1,3,3-trikloroizindolenin üzerinden çapraz-substitue ftalosyanin (6) Sentezi

Argon atmosferi altındaki, üç boyunlu 100 ml'lik bir balona (0.54 g, 0.92 mmol) (5) ve 80 ml taze destillenmiş kuru THF kondu. Bu karışıma, (0.28 g, 0.38 ml, 2.76 mmol) trietilamin ilave edildi. Bu karışım dikkatli bir şekilde, bir tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu ve bu haldeki karışıma, 30 ml kuru THF içerisindeki (0.248 g, 0.92 mmol) 6/7-nitro-1,3,3-trikloroizindolenin bir şırınga yardımıyla septum üzerinden 30 dakikada ilave edildi. Bu haldeki karışımın 16 saatlik bir zaman diliminde karıştırılarak oda sıcaklığına kadar ısınması sağlandı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının rengi koyu sarı oldu. Çöken trietilamin hidroklorür süzüldü ve süzüntü 250 ml'lik bir balona kondu, üzerine (0.18 g, 0.92 mmol) hidrokinon ve (0.146 g, 2.7 mmol) sodyum metoksit ilave edildi. Karışım, argon altında 6 saat reflaks edildi. Oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edildiğinde koyu yeşil renkli ham ürün elde edildi. Ürün, ilk önce kaynar su ile sonra da alkol ile yıkandı, vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. e.n. 248-253°C'de renk değiştirerek büzülme ve 296-300°C'de bozunarak erime Verim: 0.24 g (%35).

Elementel Analiz	: C ₇₆ H ₆₈ N ₁₄ S ₈ O ₄
Hesaplanan(%)	: C: 60.86; H: 4.54; N: 13.10
Bulunan(%)	: C: 60.68; H: 4.71; N: 12.88
IR(KBr tablet), ν / cm ⁻¹	: 3389, 3049, 2950, 2840, 1627, 1610, 1594, 1568, 1500, 1487, 1470, 1432, 1390, 1353, 1303, 1139, 1093, 901, 763
UV-VIS(Py), λ_{maks} / nm(log ϵ)	: 711 (8.52); 683 (6.63); 434 (4.27); 342 (7.13); 291 (8.10)
¹ H-NMR(DMSO-d ₆), δ : ppm	: -5.05 (s, 2H, NH), 7.94 (m, 6H, Ar-H), 7.68-6.82 (m, 20H, Ar-H), 5.71 (m, 8H, Ar-CH ₂), 3.64 (m, 8H, Ar-S-CH ₂), 3.51 (m, 16H, CH ₂ -N), 2.92 (m, 8H, CH ₂ -S)
MS(m/z) (FAB)	: 1497[M] ⁺

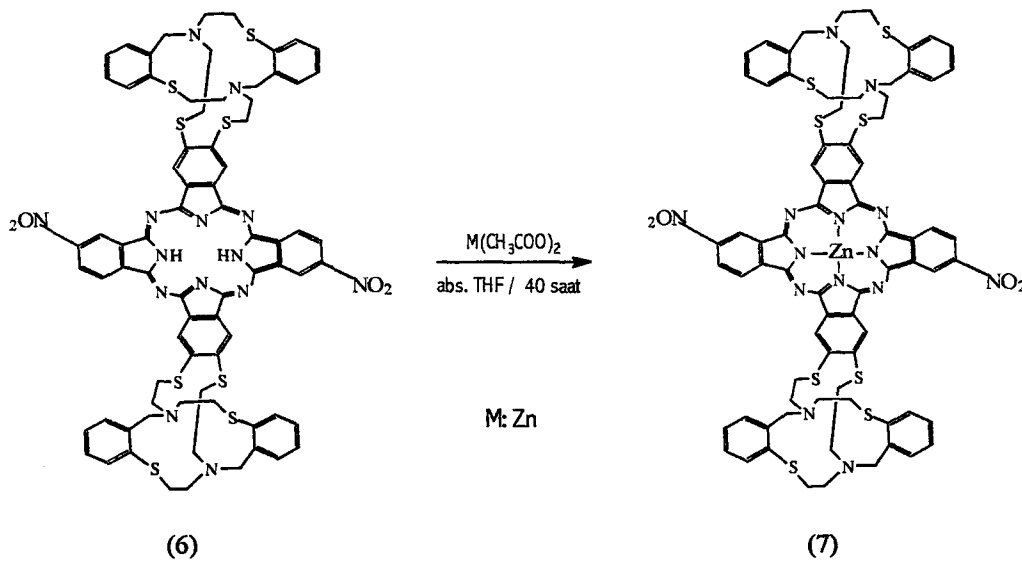


Şekil 74. (6) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.7. Çapraz-substitue ftalosyanin Zn kompleksi (7) Sentezi

Kuru THF içerisindeki (50 ml) (0.098 g, 0.065 mmol) (6) ya, (0.069 g, 0.372 mmol) kuru $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edildi. Sistem önce oda sıcaklığında sonrada $40^\circ C$ 'de olmak üzere iki kez degaz edildi. Argon altındaki ortamın sıcaklığı dikkatli bir şekilde reflaks sıcaklığına kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 40 saat reaksiyona devam edildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı bir selitten süzüldü. Kuruluğa kadar evapore edildi ve THF:n-Hegzan (1:2) solvan sistemiyle silikajel üzerinden kolon edildi. Ele geçen ürün koyu yeşil renklidir. e.n. $275-277^\circ C$ Verim: 0.0621 g (%60.8). Kompleks, THF, piridin, DMF ve DMSO'da çok iyi, kloroform ve alkolde kısmen çözünmektedir.

Elementel Analiz	: $C_{76}H_{66}N_{14}S_8O_4Zn$
Hesaplanan (%)	: C: 58.48; H: 4.23; N: 12.56; Zn: 4.19
Bulunan (%)	: C: 58.71; H: 4.04; N: 12.37; Zn: 3.97
IR(KBr tablet), ν : cm^{-1}	: 3053, 2952, 2848, 1612, 1600, 1597, 1574, 1505, 1490, 1457, 1425, 1376, 1360, 1311, 1130, 1088, 907, 751
UV-VIS(Py), λ_{maks} / nm(log ϵ)	: 687 (7.91); 648 (6.10); 430 (4.14); 330 (6.84); 278 (8.19)
1H -NMR(DMSO- d_6), δ : ppm	: 8.09 (m, 6H, Ar-H), 7.78-6.90 (m, 20H, Ar-H), 5.63 (m, 8H, Ar- CH_2), 3.67 (m, 8H, Ar-S- CH_2), 3.54 (m, 16H, CH_2 -N), 2.88 (m, 8H, CH_2 -S)
MS(m/z) (FAB)	: 1559.1 [M] $^+$

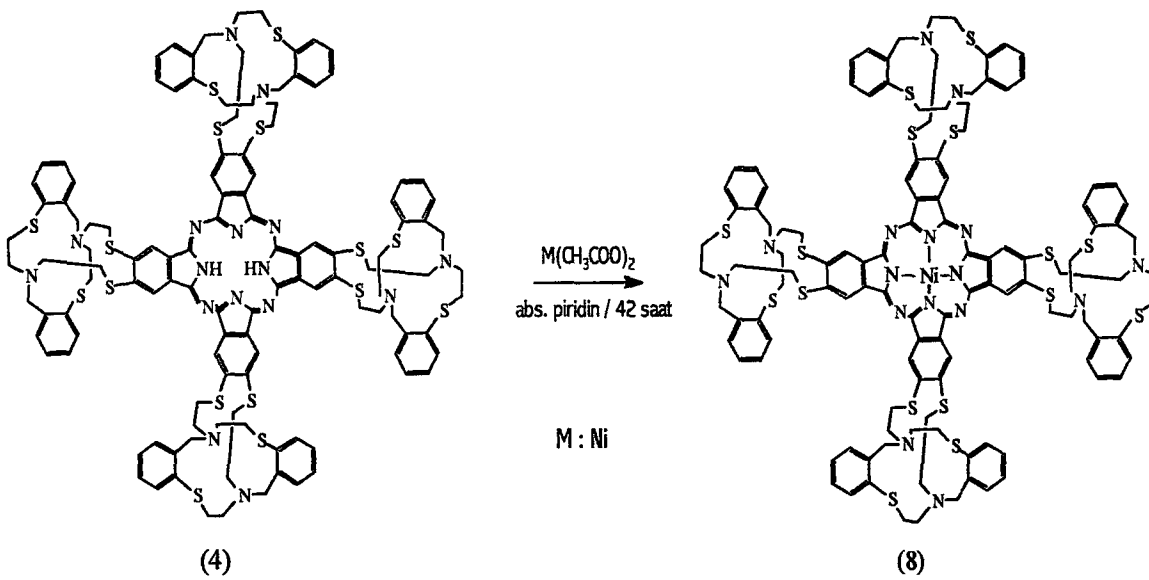


Şekil 75. (7) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.8. Simetrik ftalosyanin Ni kompleksi (8) Sentezi

Kuru piridin içerisindeki(60 ml) (0.0416 g, 0.018 mmol) (4)' e, (0.032g, 0.18 mmol) kuru Ni(CH₃COO)₂ ilave edildi. Sistem önce oda sıcaklığında sonrada 50°C'de olmak üzere iki kez degaz edildi. Argon altındaki ortamın sıcaklığı dikkatli bir şekilde 120°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıktaki reaksiyona 42 saat devam edildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı bir selitten süzüldü.Kuruluğa kadar evapore edildi ve kloroform ile silikajel üzerinden kolon edildi. Ele geçen ürün yeşil renklidir. e.n. > 300°C Verim: 0.0426 g (%78) Kompleks, piridinde çok iyi, diğer organik çözücülerde çok az çözünmektedir.

Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₁₂₀ N ₁₆ S ₁₆ Ni
Hesaplanan (%)	: C: 61.15; H: 5.09; N: 9.51; Ni: 2.49
Bulunan (%)	: C: 61.34; H: 5.27; N: 9.29; Ni: 2.30
IR(KBr tablet), v: cm ⁻¹	: 3044, 2920, 2836, 1618, 1609, 1590, 1567, 1503, 1445, 1372, 1336, 1288, 1119, 1062, 982
UV-VIS(Py), λ _{maks} / nm(logε)	: 707 (10.65); 666 (8.21); 332 (6.53); 274 (9.50)
¹ H-NMR(DMSO-d ₆), δ: ppm	: 7.90 (m, 8H, Ar-H), 7.71-7.54 (m, 16H, Ar-H), 7.47-6.66 (m, 16H, Ar-H), 5.70 (m, 16H, Ar-CH ₂), 3.71 (m, 16H, Ar-S-CH ₂), 3.52 (m, 32H, CH ₂ -N), 2.95 (m, 16H, CH ₂ -S)
MS(m/z) (FAB)	: 2355 [M+1] ⁺



Şekil 76. (8) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan 8 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl_3 ve DMSO-d_6 kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklere ait UV-VIS spektrumları alınırken çözücü olarak piridin kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{maks} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşı gelen $\log\epsilon$ değerleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri halinde alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik vibrasyonlar değerlendirilmiştir. Ayrıca, elementel analizleri yapılan bu yeni bileşiklerin yapıları, FAB yöntemi ile alınan kütle spektrumları ile de desteklenmiştir.

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS değerleri

Bileşik	λ_{max} ($\log\epsilon$)
(4)	734 (11.44); 704 (10.15); 348 (6.70); 285 (10.74);
(6)	711 (8.52); 683 (6.63); 434 (4.27); 342 (7.13); 291 (8.10);
(7)	687 (7.91); 648 (6.10); 430 (4.14); 330 (6.84); 278 (8.19);
(8)	707 (10.65); 666 (8.21); 332 (6.53); 274 (9.50);

Not : Spektrumların alınmasında çözücü olarak Piridin kullanılmıştır.

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	e.n (°C)	(% Verim)	(% Analiz)				
				C	H	N	M	
(2)	Beyaz	156-158	49	(28.81) 28.63	(2.0) 2.19	(5.60) 5.84		
(3)	Sarı	136	73.17	(62.71) 62.96	(5.22) 5.04	(9.75) 9.94		
(4)	Koyu mavi	175-177	35	(62.66) 62.44	(5.40) 5.51	(9.74) 9.59		
(5)	Açık sarı	284	63.41	(60.91) 61.16	(5.58) 5.40	(11.84) 11.67		
(6)	Koyu yeşil	296-300	35	(60.86) 60.68	(4.54) 4.71	(13.10) 12.88		
(7)	Koyu yeşil	275-277	49.7	(58.48) 58.71	(4.23) 4.04	(12.56) 12.37	(4.19)-Zn 3.97	
(8)	Derin yeşil	>300	78	(61.15) 61.34	(5.09) 5.27	(9.51) 9.29	(2.49)-Ni 2.30	

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin KBr tabletlerde karakteristik IR bantları (cm^{-1}).

Bileşik	N-H	Ar-H	C-H	C≡N	C=N / C=C	C-C	CH ₂ -S	CH ₂ -N	C-NO ₂
(2)	-	3072	2918-2848	2229	1584	1458	1222	-	-
(3)	-	3054	2916-2818	2229	1588-1585	1463-1429	1260	1109	-
(4)	3406	3055	2932-2841	-	1636-1617	1508-1474	1121	1079	-
(5)	3385-3177	3048	2921-2816	-	1636-1609	1420-1376	1287	1107	-
(6)	3389	3049	2950-2840	-	1627-1610	1500-1487	1139	1093	1353
(7)	-	3053	2952-2848	-	1612-1600	1490-1457	1130	1088	1360
(8)	-	3044	2920-2836	-	1618-1609	1503-1445	1119	1062	-

Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri

Bileşik	Kütle (g/mol)	Spektrum Değerleri
(2)	500.14	500.14 [M] ⁺
(3)	574.83	574.83 [M] ⁺
(4)	2298.3	2298.3 [M] ⁺
(5)	591.86	591.86 [M] ⁺
(6)	1497	1497 [M] ⁺
(7)	1559.1	1559.1 [M] ⁺
(8)	2354	2355 [M+1] ⁺

Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

Bileşik	(Ar-H)1	(Ar-H)2	Ar-CH ₂	N-CH ₂	Ar-S-CH ₂	S-CH ₂	CH ₂ -I	Pc-NH
(2)	7.53 (s, 2H)	-	-	-	-	3.34 (t, 4H)	3.47 (t, 4H)	-
(3)	7.58 (s, 2H)	7.46-7.07 (m, 8H)	5.89-5.79 (m, 4H)	3.28-3.21 (m, 8H)	3.36 (t, 4H)	2.76 (m, 4H)	-	-
(4)	7.84 (m, 8H)	7.62-6.71 (m, 32H)	5.62 (m, 16H)	3.42-3.29 (m, 32H)	3.58 (m, 16H)	2.81 (m, 16H)	-	-4.38 (s, 2H)
(5)	7.54 (s, 2H)	7.33-6.71 (m, 8H)	5.67-5.58 (m, 4H)	3.34-3.22 (m, 8H)	3.44 (m, 4H)	2.73 (m, 4H)	-	7.75 (br, 3H)
(6)	7.94 (m, 6H)	7.68-6.82 (m, 20H)	5.71 (m, 8H)	3.51 (m, 16 H)	3.64 (m, 8H)	2.92 (m, 8H)	-	-5.05 (s, 2H)
(7)	8.09 (m, 6H)	7.78-6.90 (m, 20H)	5.63 (m, 8H)	3.54 (m, 16 H)	3.67 (m, 8H)	2.88 (m, 8H)	-	-
(8)	7.90 (m, 8H)	7.71-6.66 (m, 32H)	5.70 (m, 16H)	3.52 (m, 32H)	3.71 (m, 16H)	2.95 (m, 16H)	-	-

Tablo 9. (2), (3) ve (5) bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ =ppm)

Bileşik	(2)	(3)	(5)
	143.98;	142.58;	162.26;
	131.57;	138.47;	138.49;
	115.94;	132.36;	135.52;
	113.96;	131.31;	133.49;
	36.44;	129.32;	132.28;
	29.02;	128.31;	130.90;
		127.70;	128.82;
		125.98;	128.08;
		115.14;	127.85;
		112.58;	125.46;
		110.74;	121.82;
		51.52;	51.93;
		45.06;	45.25;
		33.07;	33.29;
		28.01	28.93

4. İRDELEME

Ftalosyaninler için başlangıç maddesi sayılabilecek olan makrosiklik bileşik (3), 7,8-disiyano-4,11,22,23-tetratiya-1,14-diazapentasiklo-[12.10.10.0^{5,10}.0^{16,21}.0^{26,31}]-tetratrikon-ta-5,7,12,19,20,21,28,30,32-nonan, literatürde kayıtlı [64] karışık donörlü makrosiklik bileşik, 6,7,8,9,15,16,17,18-oktahidrodibenzo[f,m][1,4,8,11]ditiadiazasiklotetradecin ile 1,2-bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen'in asetonitrilli ortamda Cs₂CO₃ beraberindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. 1,2-Bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen, 1,2-bis-(2-kloroetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen'in [63] "Finkelstein Reaksiyonu" [64] na göre aseton içerisindeki NaI ile reaksiyonu sonucu iyotla substitusyonundan elde edilmiştir. Yeni sentezlenen bileşiğin spektral ve elementel analiz sonuçları substitusyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Klorün indüktif etkisi daha düşük olan bir halojenle substitusyonu sebebiyle IR spektrumunda aromatik, alifatik ve C≡N gerilme değerlerinde gözle görülür kaymalar olmaktadır. Başlangıç maddesinde [63] görülen C≡N grubuna ait 2220 cm⁻¹ de görülen titreşim yeni bileşikte 2229 cm⁻¹ de ortaya çıkmaktadır. Benzer kaymalar, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarında da gözlenmektedir. Aromatik hidrojenlere ait singlet δ= 7.58 den δ=7.53 ppm değerine, 3.74 ppm'deki CH₂-Cl grubuna ait triplet, 3.47 ppm'e (CH₂-I) kaymıştır. C-I, C≡N, Ar-C ve Ar-C-S karbonlarına ait kimyasal kayma değerlerindeki değişikliklerde benzer niteliktedir. Moleküle ait, [EI] kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z = 500.14 [M]⁺ olarak gözlenmiş, elementel analiz sonucu da oluşumunu ortaya koymuştur.

İyotlu türevin klorlu olana tercih edilmesinin sebebi, Cs₂CO₃'ün "template" etkisinin ve proton süpürücü özelliğinin oluşturulan reaksiyon şartlarında daha etkili oluşudur [68]. Oldukça ılımlı şartlarda (60°C), ancak uzun süren (148 saat) bir reaksiyon sonucunda istenen makrosiklik bileşik (3) sentezlenmiştir. İnert atmosferde ve vakum-line ortamda TLC ile [aseton:kloroform:petroleteri (6:4:1)] sürekli kontrol edilerek tamamlanan reaksiyon oldukça yüksek bir verimle (%73.17) kriptand oluşumu sağlamıştır. Diaza-ditiya makrosikliğe ait (1) N-H gerilim frekansının kaybolması, disyano grubu taşıyan reaktife ait sipesifik titreşimlerin (C≡N) ortaya çıkması (2229 cm⁻¹) kriptand oluşumunu desteklemektedir. Kriptanın proton-NMR spektrumunda makrosikliğe ait N-H kimyasal kayma değerinin kaybolması, kondenzasyon sonucu diğer başlangıç maddesinin (2) aromatik ve alifatik hidrojenlerine ait rezonanslarının ortaya çıkması yeni oluşumu

göstermektedir. Kriptanta ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta= 7.58$ ppm' deki singlet, 3.28-3.21 ve 2.76 ppm'de görülen multipler kondenzasyonun oluştuğunun ifadesidir. Aynı bileşiğin karbon-13-NMR spektrumundaki değerlerde yine teklif edilen yapının oluştuğunu ortaya koymaktadır. Yeni yapıda, kondenzasyonu oluşturan her iki başlangıç maddesinin spesifik karbon kimyasal kayma değerleri görülmektedir. Bileşiğe ait FAB kütle spektrumunda $m/z = 574.83$ $[\text{M}]^+$ görülen moleküler iyon piki ve elementel analiz sonuçları diğer spektral verileri desteklemektedir.

Metalsiz ftalosyanin elde etmenin önemli yollarından birisi isoiminoindolin'in self kondenzasyonudur [69]. İsoiminoindolin'in sentezi, disyano bileşiği (3) nin argon atmosferi altında (vakum-line) metanollü ortamda CH_3ONa varlığında kuru NH_3 gazı ile reaksiyonundan iyi bir verimle elde edilmiştir (53.41). İsoiminoindolin (5) in IR spektrumu incelendiğinde imin gruplarına ait gerilme bandının 3385 ve 3177 cm^{-1} de, eğilme titreşimlerinin ise 1636 ve 1609 cm^{-1} de ortaya çıktığı görülmektedir. Disyano bileşiğinin (3), 2229 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağına ait gerilme titreşiminin kaybolması da yeni oluşumu desteklemektedir. Bu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, başlangıç maddesinde (3) olmayan ve imin gruplarına ait kimyasal kayma değerinin broad tarzda $\delta= 7.75$ ppm'de ortaya çıkması, formülasyonu verilen (5) bileşiğinin oluştuğuna delil olarak yorumlanabilir. Bileşiğe ait diğer kimyasal değerler (aromatik, alifatik), bilindiği gibi disiyano bileşiğine (3) önemli ölçüde benzemektedir. İsoiminoindolin'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda çoğu kimyasal kayma değerlerinin benzerliğine mukabil $\delta= 162.26$ ppm'deki imino karbonuna ait rezonansın ortaya çıkması ve $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu karbonuna işaret eden $\delta=115.14$ ppm'deki absorpsiyonun kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Öte yandan, bu bileşiğe ait elementel analiz sonucu ve kütle (FAB) spektrumu $m/z = 591.86$ $[\text{M}]^+$ da yine oluşumu desteklemektedir.

Simetrik ftalosyanin sentezi literatürde verilen yöntemler kullanılarak [70] hem disyano grubu taşıyan kriptand (3) hem de isoiminoindolin türevi olan makrobisiklik (5) [71] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygun geçiş-metal tuzları beraberinde yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde Schlenk sisteminde metallo ftalosyanin sentezinin gerçekleştirilmesi mümkün görünüyorken önce metalsiz ftalosyaninin sentezi gerçekleştirilmiştir. Zira ortama geçiş metal tuzu ilave edildiğinde ftalosyanin oluşumundan önce kriptand-geçiş metal kompleksleri oluşmaktadır.

Disyano grubu taşıyan bileşik (3) argon atmosferinde kuvvetli bir organik baz [DBU] beraberinde n-amil alkolün çözücü olduğu şartlarda elde edilmiştir (%35). Aynı simetrik

ftalosyanin iminoizoindolin üzerinden 2-dimetilaminoetanol'ün çözücü olduğu ortamda elde edilmiştir (%87). Ftalosyaninin (4) IR spektrumunda $-C\equiv N$ gruplarına ve imino gruplarına ait gerilme frekanslarının kaybolmasına karşılık 3406 cm^{-1} 'de N-H gruplarına ait rezonansın ortaya çıkması ftalosyanin oluşumunu desteklemektedir. Metalsiz ftalosyaninler için çok karakteristik olan N-H kimyasal kayma değerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = -4.38\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkması ftalosyanin oluşumunu destekleyen diğer önemli bir veridir. Aromatik ve alifatik hidrojenlere ait integral değerlerinin, kimyasal kayma değerlerinin yerleri pek değişmemekle beraber, yapılan formulasyona ve teklif edilen yapılara uyumu da ayrıca dikkate değerdir. Her iki yolla elde edilen bileşiklere ait IR ve $^1\text{H-NMR}$ değerlerindeki yaklaşık aynılık elementel analiz ve kütle (FAB) spektrumlarında da görülmektedir. Ftalosyaninlere (4) ait kütle spektrumunda gözlenen $m/z = 2298.3\text{ [M]}^+$ moleküler iyon piki sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğin piridin de alınan UV-VIS spektrumunda $\lambda = 734$ ve 704 nm 'de gözlenen absorpsiyonların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantlarına karşılık geldiği, $\lambda = 348\text{ nm}$ 'deki absorpsiyonun ise soret benzeri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine işaret ettiği açıktır. Düşük enerji bölgesinde bulunan iki bant bileşiğin D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermektedir [72].

Çapraz-substitue ftalosyanin (6), iminoizoindolin bileşiği (5) ile 6-nitro-1,3,3-trikloroizoindolenin'in literatürde belirtilen şartlardaki reaksiyonundan [73] elde edilmiştir. Çapraz-substitue ftalosyanine ait IR spektrumunda iminoizoindoline ait imin gruplarının gerilme frekanslarının kaybolması, buna karşılık ftalosyanin halka sistemindeki N-H gerilme ve eğilme bantlarının sırası ile 3389 ve 1610 cm^{-1} 'de ortaya çıkması oluşumu desteklemektedir. Benzer farklılaşmalar çapraz-substitue ftalosyaninin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülmektedir. İmino grubuna ait $\delta = 7.75\text{ ppm}$ 'deki broad rezonansın kaybolmasına mukabil $\delta = -5.05\text{ ppm}$ 'de gözlenen N-H grubuna ait kimyasal kayma değerinin ortaya çıkması teklif edilen yapıyı desteklemektedir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda, $m/z = 1497\text{ [M]}^+$ de gözlenen moleküler iyon piki de beklenen yapıyı doğrulamaktadır. Söz konusu bileşiğin piridin de alınan UV-VIS spektrumunda düşük enerji bölgesinde $\lambda = 711$ ve 683 nm 'de görülen iki bant bileşiğin D_{2h} simetrisinde olduğunu ve Q bantına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonunu ifade etmektedir. Beklendiği gibi, $\lambda = 342\text{ nm}$ 'de gözlenen absorpsiyon ise Soret-türü $\pi \rightarrow \pi^*$ transisyonunu işaret etmektedir.

Gerek simetrik gerekse çapraz-substitue ftalosyaninin geçiş metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde N-H gerilme frekanslarının kaybolduğu görülmektedir. Söz

konusu komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da benzer farklılaşma görülmektedir. Metalsiz ftalosyaninlere ait N-H grubunu işaret eden kimyasal kayma değerinin kaybolması ve spektrumlardan gözlenen kaymalar kompleksleşmeyi işaret etmektedir. Simetrik ftalosyanin Ni (II) kompleksinin (**8**) ve çapraz-substitue ftalosyanin Zn (II) kompleksinin (**7**) kütle spektrumları, $m/z = 2355 [M+1]^+$ ve $1559.1 [M]^+$, teklif edilen yapıları desteklemektedir. Elementel analiz sonuçlarının da aynı doğrultuda olduğu görülmektedir.

Komplekslerin UV-VIS spektrumunda monomerik ftalosyaninlere işaret eden intens absorpsiyonlar metal kompleksleri takdirinde kısa dalga boylarına [$\lambda = 707, 666$ (**8**), $687, 648$ nm (**7**)] kaymaktadır. Q bantlarının da gözlenen kısa dalga boylarına kayma ve molar absorpsiyondaki azalmanın aggregasyondan ileri geldiğini söylemek mümkündür [74].



5. SONUÇLAR

Bu doktora tez çalışmasında sekiz yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş, spektral ve analitik metotlarla karakterizasyonları yapılmıştır.

1,2-Bis-(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disyanobenzen (2), benzer bileşiğin kloro türevinin substitusyonu ile asetonlu ortamda elde edilmiştir. İyotlu türevin sentezde kullanılmasının sebebi, makrobisiklizasyonda Cs_2CO_3 ile "templeyt"e daha yatkın oluşudur. Literatürde kayıtlı bulunan 14-üyelı diaza-ditiya makrosiklik reaktif (1), sentezlenen disyano türevi (2) ile asetonitrilli ortamda reaksiyona sokularak kondenzasyon gerçekleştirilmiştir. Böylece, diaza-tetratiya (N_2S_4) makrobisiklik bileşik (3) elde edilmiştir. Yapısında ftalosyanin sentezi için gerekli grupları ($C\equiv N$) ve karışık donörlü makrobisiklik grup taşıyan bu yeni bileşik bu haliyle bile enterasandır ve türündeki ilk örnektir.

Makrobisiklik bileşik metalsiz ftalosyanin sentezinde kullanılabilir, ancak aynı bileşik izoiminoindolin sentezinde (5) kullanılarak, ikinci bir yolla metalsiz ftalosyanin sentezi gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada, her iki yol da denenmiştir. Makrobisiklik bileşik (3) kuvvetli organik bir bazla (DBU) n-amil alkollü ortamda reaksiyona sokularak metalsiz ftalosyanin elde edilmiştir (4). Öte yandan (3) nolu bileşik, CH_3ONa / CH_3OH ortamında kuru NH_3 gazı ile reaksiyona sokularak isoiminoindolin (5) hazırlanmıştır. Bu bileşikten (5) yola çıkılarak 2-dimetilaminoetanollü ortamda riflaks sonucu simetrik ftalosyanin elde edilmiştir (4). Her iki yolla elde edilen metalsiz ftalosyaninlerin aynı bileşikler olduğu elementel analiz ve spektral metotlarla ortaya konulmuştur.

Çapraz-substitue ftalosyanini elde etmek için literatürde verilen yöntemler kullanılmıştır. İsoiminoindolin ile 6-nitro-1,3,3-trikloroizoindolenin arasındaki reaksiyondan hedeflenen ftalosyanin sentez edilmiştir (6). Nitro gruplarının parr hidrojenaratöründe hidrojen / Pd reaktifliğinde metanollü ortamda indirgenmesi ile elde edilebileceği düşünülen aminli türevin polimerizasyonu için gereken imkanları sağlayacağı beklenir.

Gerek simetrik, gerekse çapraz-substitue ftalosyaninlerin geçiş metalleri ile reaksiyonundan [Ni (II) ve Zn (II)] metallo ftalosyaninler elde edilmiştir. Bu reaksiyonlardan özellikle metallerin tam stokiyometrik oranda alınmasına dikkat edilmiştir. Aksi halde geçiş metalleri makrobisiklik kavitelere kolaylıkla girebilmektedir.

Komplekslerin yapıları tıpkı diğer orijinal sentezlerde olduğu gibi analitik ve spektral metotlarla aydınlatılmıştır.

Çalışmanın daha ileri aşamasında gerek metalsiz, gerekse metalloftalosyaninler sahip oldukları makrobisiklik kavitelele sebebiyle analitik amaçlarla kullanılabilirler. Makrobisiklik kavitelelerdeki tetratiya grupları yumuşak donör olmaları sebebiyle Hg (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) ve Cu (II) gibi geçiş elementi katyonlarının ekstraksiyonunda kullanılabilir. Böylece ağır metal kirliliğini gidermek için kullanılabilir bir reseptör elde edilmiş olacaktır.



6.KAYNAKLAR

1. Busch, D.H., The Compleat Coordination Chemistry-One Practioner's Perspective, Chem.Rev., 93 (1993) 847-860.
2. Lindoy, L.F., Busch, D.H., Preparative Inorganic Reactions, Vol.6, Interscience, New York (1971).
3. Curtis, N.F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord.Chem.Rev., 3 (1968) 3-47.
4. Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem.Internat., Edit 11 (1972) 16-25.
5. Newkome, G.R., Sauer, J.D., Roper, J.M., Hager, D.C., Construction of Synthetic Macrocyclic Compounds Possessing Subheterocyclic Rings, Specifically Pyridine, Furan, and Thiophene, Chem.Rev., 77 (1977) 513-593.
6. Truex, T.J., Holm, R.H., Nontemplate Synthesis of an Unsaturated Tetraaza [14] macrocycle and Its Metal(II) Complexes, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 285-286.
7. Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenium Press, New York (1979).
8. Koch, S., Holm, R.H., Frankel, R.B., Synthesis and Ground State Electronic Properties of Tetraaza Macrocyclic Iron (II, III) Complexes Containing [14]-, [15]- and [16]-Membered Rings, J.Am.Chem.Soc., 97 (1975) 6714-6723.
9. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Diaza-Polyoxa-Macrocycles et Macrobicycles, Tetrahedron Letters., 34 (1969) 2885-2888.
10. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Les Cryptates, Tetrahedron Letters., 34 (1969) 2889-2892.
11. Graf, E., Lehn, J.M., Synthesis and Cryptate Complexes of a Spheroidal Macrotricyclic Ligand with Octahedrotetrahedral Coordination, J.Am.Chem.Soc., 97 (1975) 5022-5024.
12. a. Ouchi, M., Inoue, Y., Sakamoto, H., Yamahira, A., Yoshinaga, M., Hakushi, T., Crown Ethers of Low Symmetry. Spiro Crown Ethers and 16-Crown-5 Derivatives, J.Org.Chem.,48 (1983) 3168-3173.

- b. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y.K., Macrocyclic Sulfide Syntheses, Reviews., 61 (1974) 649-673.
13. Watson, W.H., Galloy, J., Grossie, D.A., Vögtle, F., Müller, W.M., Host-Guest Complex Chemistry Structures of 18-Crown-6 and Diaza-18-Crown-6 with Neutral Molecules, J.Org.Chem., 49 (1984) 347-353.
14. Bell, T.W., Lein, G.M., Nakamura, H., Cram, D.J., Host-Guest Complexation. 25. Effects. of Substituents on the Complexing Properties of Chorands, J.Org.Chem., 48 (1983) 4728-4734.
15. Vögtle, F., Sieger, H., Muller, W.M., Weber, E., Host Guest Complex Chemistry Macrocycles, Springer, Berlin (1985).
16. a. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Blanzat, J., Syntheses Et Proprietes Physiques de Systemes Diaza-Polyoxa-Macrobicycliques, Tetrahedron., 29 (1973) 1629-1645.
b. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Complexes Macrobicycliques, Formation, Structure, Proprietes, Tetrahedron., 29 (1973) 1647-1658.
17. Simmons, H.E., Park, C.H., Macrobicyclic Amines. I. out-in Isomerism of 1, (k+2) Diazabicyclo[k.l.m]alkanes, J.Am.Chem.Soc., 90 (1968) 2428-2429.
18. Lehn, J.M., Simon, J., Wagner, J., Mesomolecules. Polyaza-Polyoxa Macropoly-cyclic Systems, Angew.Chem.Internat.Edit., 12 (1973) 578-579.
19. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Cryptates: Control Over Bivalent/Monovalent Cation Selectivity, J.C.S.Chem.Commun., (1973) 15-16.
20. Lehn, J.M., Cryptates: The Chemistry of Macropolycyclic Inclusion Complexes, Accounts of Chemical Research., 11 (1978) 49-57.
21. Metz, B., Moras, D., Weiss, R., Polyoxamacrobicyclic Diamines. Structure of 4,7,13, 16, 21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane and of its Bisborohydride, $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot 2BH_3$, J.C.S.Perkin II., (1976) 423-429.
22. Moras, D., Metz, B., Weiss, R., Etude Structurale des Cryptates, Acta Cryst., B29 (1973) 388-395.
23. Louis, R., Thierry, J.C., Weiss, R., Structure Cristalline et Moleculaire du cis-Dichloro(Diaza-1, 10-Tetraoxa-4, 7, 13, 16-Dithia-21, 24-Bicyclo [8.8.8] hexacosane) Palladium (II), $Pd(C_{18}H_{36}N_2O_4S_2)Cl_2$, Acta Cryst., B30 (1974) 753-759.

24. Wiest, R., Weiss, R., Cryptates with Macrotricyclic Ligands: the Crystal and Molecular Structure of the Silver-[3]-Cryptates, $C_{24}H_{48}N_4O_6 \cdot 3AgNO_3$, J.C.S. Chem. Commun., (1973) 678-679.
 25. Lehn, J.M., Sauvage, J.P., [2]-Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complexes, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6700-6707.
 26. Live, D., Chan, S.I., Nuclear Magnetic Resonance Study of the Solution Structures of Some Crown Ethers and Their Cation Complexes, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3769-3778.
 27. Tümmler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., Vögtle, F., Noncyclic Crown-Type Polyethers, Pyridinophane Cryptands, and Their Alkali Metal Ion Complexes: Synthesis, Complex Stability, and Kinetics, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4683-4689.
 28. Lord, R.C., Siamwiza, M.N., Hydrogen Bonding by Chloroform-d as a Conformational Probe of the Macrobicyclic Diamines, Spectrochimica Acta., 31A (1975) 1381-1387.
 29. Kresge, A.J., What Makes Proton Transfer Fast?, Accounts of Chemical Research., 8 (1975) 354-360.
 30. Metz, B., Rosalky, J.M., Weiss, R., [3]-Cryptates: X-Ray Crystal Structures of the Chloride and Ammonium Ion Complexes of a Spheroidal Macrotricyclic Ligand, J.C.S. Chem. Commun., (1976) 533-534.
 31. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 4, New York (1996).
 32. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Keppeler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O., Schulze, H.J., In Handbook of Conducting Polymers, 1, Skotheim, T.A., M. Dekker, New York, (1986).
 33. Barret, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.
 34. Meller, A., Osska, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
 35. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinheim, (1989).
-

36. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993).
37. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993) 197-222.
38. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R., Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
39. Turk, H., Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J.Org.Chem., 53 (1988) 460-462.
40. Ercolani, C., Floris, B., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., in Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993) 1-42.
41. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D., Vögtle, F., in Comprehensive Supramolecular Chemistry, 9, Pergamon, Oxford (1996) 283-312.
42. Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol.Chem., 189 (1988) 2533-2543.
43. Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Tomer, K.B., Metallophthalocyanine Dimers Incorporation Five-atom Covalent Bridges, Can.J.Chem. 63 (1985) 623-631.
44. Kobayashi, N., Konamiin, H., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., in Phthalocyanines: Properties and Applications, 4, VCH, New York (1996) 343-404.
45. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y., Osa, T., Regiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg.Chem., 34 (1995) 1636-1637.
46. George, R.D., Snow, A.W., Synthesis of 3-Nitrophthalonitrile and Tetra- α -substituted Phthalocyanines, J.Heterocyclic Chem., 32 (1995) 495-498.
47. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their $^1\text{H-NMR}$ Spectra, J.Org.Chem., 61(1996) 3034-3040.

48. Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound, J.Chem.Soc., (1936) 1195-1209.
49. Fleischer, E.B., Miller, C.K., Webb, L.E., Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphines, J.Am.Chem.Soc., 86 (1964) 2342-2347.
50. Belarbi, Z., Sirlin, C., Simon, J., Andre, J.J., Electrical and Magnetic Properties of Liquid Crystalline Molecular Materials: Lithium and Lutetium Phthalocyanine Derivatives, J.Phys.Chem., 93 (1989) 8105-8110.
51. Leznoff, C.C., Hu, M., Nolan, K.J.M., The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, Chem.Comm., (1996) 1245-1246.
52. Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation or Solvent Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation : Crown Ethers Substituted Phthalocyanines, J.Am.Chem.Soc., 109 (1987) 7433-7441.
53. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, 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., (1988) 401-406.
54. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility, and ESR Measurements, Inorg.Chem., 25 (1986) 2539-2545.
55. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., in Phthalocyanines: Properties and Applications, 4 (1996) 1-18.
56. Sammerauer, M., Rager, C., Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J.Am.Chem.Soc., 118 (1996) 10085-10093.
57. Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A.B.P., The Synthesis of Mono- and Di-substituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, Can.J.Chem., 65 (1987) 1705-1713.
58. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P., Lever, A.B.P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines And a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J.Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
59. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem.Ber., 125 (1992) 2337-2339.

60. Young, J. G., Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J.Org.Chem., 55 (1990) 2155-2159.
61. LinBen, T.G., Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem.Ber., 127 (1994) 2051-2057.
62. Abel, E.W., Pratt, J.M., Whelan, R., The Association of Cobalt (II) Tetrasulphophthalocyanine, J.Chem.Soc.Dalton.Trans., (1976) 509-514.
63. Gürek, A. G., Bekaroğlu, Ö., Tetrathia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. of Porphyrins and Phthalocyanines., 1 (1997) 227-237.
64. Plenio, H., Partially Fluorinated Macrocycles: Synthesis of The Tetrafluoro Analogue of The [25.20.20] Cryptand and The Crystal Structure of The Sodium Complex, Inorg.Chem., 33 (1994) 6123-6127.
65. Martin, J.W.L., Organ, G.J., Wainwright, K.P., Weerasuria, K.D.V., Willis, A.C., Wild, S. B., Copper (I) Complexes of 14- and 16-Membered Chelating Macrocycles with Trans-Disposed Pairs of Imine-N and Thioether-S Donors: Crystal and Molecular Structures of $[Cu(C_{18}H_{18}N_2S_2)]CF_3SO_3$ and $[Cu(C_{20}H_{22}N_2S_2)]CF_3SO_3$, Inorg.Chem., 26 (1987) 2963-2968.
66. Feucht, C., LinBen, T., Hanack, M., Synthese Dienophiler und Enophiler Phthalocyanine, Chem.Ber., 127 (1994) 113-117.
67. Chauvez, F., Sherry, A.D., A.Simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles, J.Org.Chem., 54 (1989) 2990-2992.
68. Gök, Y., Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of New Copper (II) Phthalocyanines Containing Four 20-Membered Tetraaza-dioxa Macrocyclic Moieties, J.Coord.Chem., 36 (1995) 175-181.
69. Hanack, M., Heckman, H., Polley, R., Methods of Organic Chemistry, vol. E9, Georg, Thieme Verlag, Stuttgart, (1998) 177.
70. Okur, A.I., Gül, A., Cihan, A., Tou, N., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 20 (1990) 1399-1412; Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown-Ether Substituents, Chem.Ber., 124 (1991) 2531-2536; Koçak, M., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, Chem.Ber., 127 (1994) 355-358; Koçak, M., Okur, A.I., Bekaroğlu, Ö., Novel Two-fold Macrocycle-substituted Phthalocyanines, J.Chem.Soc.Dalton.Trans., (1994) 323-326; Kantekin, H., Değirmencioğlu, İ., Gök, Y., Synthesis and

Characterization of a Novel Diloop Macrocyclic Substituted Phthalocyanine, Acta.Chem.Scand., 53 (1999) 247-252; Yıldız, S.Z., Kantekin, H., Gök., The Synthesis and Characterization of Novel Metal Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to Four 24-Membered Tetraoxa-tetraaza Macrocycles, J.Porp.Phthalocyanines. 4 (2000) 786-803.

71. Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Crown-Ether Containing Phthalocyanines With Group-IV-A Elements, Helv.Chim.Acta., 71 (1988) 1616-1621; Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Hexakis (alkylthio)-substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, Chem.Ber., 127 (1994) 2009-2012.
72. Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties Phthalocyanines Substituted With 17-Membered Trioza-diaza Macrocyclic, J.Chem.Soc.Dalton.Trans., (1982) 2485-2489.
73. Dabak, S., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of Water-soluble Crosswise-disubstituted Phthalocyanines, J.Chem.Res., (s) 8-9 (1997) 152-162.
74. Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of a Novel Coper (II) Phthalocyanine Substituted With Four 16-Membered Diazadioxa Macrocycles, J.Chem.Res., (s) (1993) 460-461.

7. ÖZGEÇMİŞ

26.02.1969 tarihinde Trabzon'da doğdu. 1980 yılında Kurtuluş İlkokulunu, 1983 yılında Kanuni Ortaokulunu ve 1986 yılında da Trabzon Lisesini bitirdi. 1985-86 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1990 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programına başladı.

1993 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 8.7.1993 yılında Yüksek Lisans Öğrenimini bitirerek aynı yıl Doktora programına başladı. Halen Araştırma Görevlisi olarak hizmet vermeye devam etmektedir.

