



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YENİ 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ
SEPET FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özcan AÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Ümit SALAN

İSTANBUL, 2013



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YENİ 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ
SEPET FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özcan AÇAR
(520810001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ümit SALAN

Büyürken benim "ben" olmama olanak sağlayan inancı, desteği ve ifade özgürlüğünü karşılıksız sunan AİLEME teşekkür ederek tezimi onlara ithaf ediyorum.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Maddi ve manevi tüm desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip başta ismini gururla taşıdığım manevi anneannem Özcan GÖKÇAY'a ; Kemal GÖKÇAY ve Lale GÖKÇAY'a sonsuz teşekkür ederim .

Çalışmalarım süresince bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp, değerli bilgi ve önerileriyle yol gösteren ve bir anne gibi koruyup kollayan ne kadar teşekkür etsem az kalacak çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ümit SALAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen, her daim bilgilerinden yaralandığım başta Doç. Dr. Zafer ODABAŞ'a, Arş. Gör. Dr. Cihan GÜNDÜZ'e, Arş. Gör. Dr. Selçuk ALTUN'a, Arş.Gör. Dr. Soner ÇUBUK, Yar. Doç. Dr. Aslı ESENPINAR'a, Doç.Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

Temmuz, 2013

Özcan AÇAR

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
YENİLİK BEYANI	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
KISALTMALAR	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Amaç	1
1.2. KUMARİNLER	3
1.2.1 Kumarinlerin Tanımı ve Yapısı	3
1.2.2 Benzen Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler	5
1.2.2.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler	5
1.2.2.2 Di-Sübstitüe Kumarinler	5
1.2.2.3 Tri-Sübstitüe Kumarinler	5
1.2.3 Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler	6
1.2.3.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler	6
1.2.3.2 Di-Sübstitüe Kumarinler	6
1.2.4 Hem Benzen hem de Piron Halkası Üzeinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler	8
1.2.5 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler	9
1.2.5.1 Furanokumarinler	9
1.2.5.2 Piranokumarinler	10
1.2.6 Dimer Kumarinler	10
1.2.7 Kumarinlerin Sentez Yöntemleri	10
1.2.7.1 Perkin Sentezi	10

1.2.7.2 Pechmann Sentezi	11
1.2.7.3 Knoevenagel Sentezi	11
1.2.7.4 Benzopirilyum Tuzlarından Kumarin Sentezi	12
1.2.7.5 o-Hidroksiarilketondan Kumarin Sentezi	13
1.2.8 Kumarinlerin Reaksiyonları	13
1.2.8.1 Etilleme	13
1.2.8.2 Halojenleme	14
1.2.8.3 Nitrolama, Sülfolama, Friedel-Crafts Reaksiyonu	14
1.2.8.4 Nükleofillerle Etkileşme	15
1.2.8.5 Diels – Alder Reaksiyonu	16
1.2.8.6 İndirgenme Reaksiyonları	17
1.2.9 Kumarinlerin Fiziksel Özellikleri	17
1.2.10 Kumarinlerin Biyolojik Aktiviteleri	17
1.2.11 Kumarinlerin Tanınma ve Yapı Tayininde Kullanılan Metodlar	18
1.2.11.1 IR Spektroskopisi	18
1.2.11.2 UV/Vis Spektroskopisi	19
1.2.11.3 NMR Spektroskopisi	20
1.2.11.4 Kütle Spektroskopisi	20
1.3. FTALOSİYANİNLER	22
1.3.1 Ftalosiyanınların Yapısı	23
1.3.2 Adlandırma	25
1.3.3 Ftalosiyanınların Genel Özellikleri	26
1.3.3.1 Fiziksel Özellikleri	26
1.3.3.2 Kimyasal Özellikleri	27
1.3.3.3 Elektronik Yapısı	29
1.3.3.4 Manyetik Özellikleri	30
1.3.3.5 Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri	31
1.3.4 Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri	34
1.3.4.1 UV/Vis Spektroskopisi	34
1.3.4.2 ¹ H-NMR Spektroskopisi	34
1.3.4.3 IR Spektrumları	35
1.3.5 Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizması	35
1.3.6 Ftalosiyanınların Sentezi	37

1.3.6.1 Simetrik Ftalosiyenin Sentezi	37
1.3.6.2 Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi	37
1.3.6.3 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyenin Sentezi	37
1.3.6.4 Ftalik Anhidrit veya Ftalimidden Ftalosiyenin Sentezi	38
1.3.6.5 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyenin Sentezi	38
1.3.6.6 Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi	39
1.3.7 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması	41
1.3.8 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	42
1.3.8.1 Boya	43
1.3.8.2 Fotodinamik Terapi	44
1.3.8.3 Reaksiyon Katalizleme	44
1.3.9 Ftalosiyenin Türleri	45
1.3.9.1 Subftalosiyeninler (SubPc)	45
1.3.9.2 Süperftalosiyeninler (SüperPc)	45
1.3.9.3 Asimetrik Ftalosiyeninler	46
1.3.9.4 Çözünebilir Ftalosiyeninler	47
1.3.9.5 Polimer Ftalosiyeninler	47
1.3.9.6 Naftaftalosiyeninler	48
1.3.9.7 Kiral Ftalosiyeninler	49
1.3.9.8 Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler	49
1.3.10 Çok Halkalı Ftalosiyeninler	50
1.3.10.1 Sandviç Tipi Ftalosiyeninler (MPc ₂)	50
1.3.10.2 Clamshell (İstiridye) Tipi Ftalosiyeninler	51
1.4. SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLER	52
1.4.1 Sentez Çalışmaları	52
1.4.2 Sepet-Tipi Ftalosiyeninlerin İzolasyonu ve Saflaştırılması	65
1.4.3 Sepet-Tipi Ftalosiyeninlerin UV/Vis Spektrumları	65
1.4.4 Sepet-Tipi Ftalosiyeninlerin Nonlineer Optik Özellikleri	67
1.4.5 Sepet-Tipi Ftalosiyeninlerin Elektriksel ve Gaz Duyarlılık Özellikleri	68
2. MATERYAL ve YÖNTEM	69
2.1 Araştırma Araçları	69
2.2 Araştırma Yöntemi	69

2.3 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	70
2.3.1 4-Nitroftalimid Sentezi (53)	70
2.3.2 4-Nitroftalamid Sentezi (54)	70
2.3.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (55)	70
2.3.4 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril Sentezi (56)	71
2.3.5 (56) Türevi Sepet-Tipi Zn Ftalosiyenin Sentezi (57)	72
2.3.6 (56) Türevi Sepet-Tipi Co Ftalosiyenin Sentezi (58)	73
2.3.7 (56) Türevi Sepet-Tipi Cu(II) Ftalosiyenin Sentezi (59)	73
2.3.8 (56) Türevi Sandviç Sepet-Tipi In Ftalosiyenin Sentezi (60)	74
2.3.9 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril Sentezi (61)	75
2.3.10 (61) Türevi Sepet Tipi Zn Ftalosiyenin Sentezi (62)	75
2.3.11 (61) Türevi Sepet Tipi Co Ftalosiyenin Sentezi (63)	76
2.3.12 (61) Türevi Sepet Tipi Cu(II) Ftalosiyenin Sentezi (64)	77
2.3.13 (61) Türevi Sandviç Sepet Tipi In Ftalosiyenin Sentezi (65)	78
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	79
3.1 4-Nitroftalimid (53) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	79
3.2 4-Nitroftalamid (54) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	79
3.3 4-Nitroftalonitril (55) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	79
3.4 56 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	79
3.5 57 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	80
3.6 58 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	80
3.7 59 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	81
3.8 60 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	81
3.9 61 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	61
3.10 62 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	82
3.11 63 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	82
3.12 64 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	82
3.13 65 Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	83
4.SONUÇLAR	99
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	115

ÖZET

İtalosiyanimler (Pc) ilk yayınlandıklarından bu yana 100 yıllık tarihi olan benzersiz sentetik çok halkalıdır ve teknolojinin bir çok alanında artan ilgi odağıdır. Buna rağmen, sepet-tipi italosiyanimler, bileşiklerin yeni bir sınıfı olarak, çok kısa bir süre önce yayınlandı ve literatürde oldukça nadirdir. Ama teknolojinin çeşitli alanlarında uygulanacağı benzermektedir.

Bu incelemede, hem sepet-tipi Pc'nin yapılarının sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi hem de onların ölçüm tekniklerinin bazıları için uygulanan metotlar ele alınmaktadır. Ek olarak, daha önce çalışılmış bu yeni sınıf Pc'lerin nonlineer optik özellikleri ile elektriksel ve gaz duyarlılık özelliklerinin araştırma sonuçları da verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepet tipi italosiyanimler, Metalli italosiyanimler

Temmuz 2013

Özcan AÇAR

SUMMARY

Phthalocyanines (Pcs) are unique synthetic macrocycles with a long history of 100 years from their first publications and of growing interest in many fields of technology. Nevertheless, ball-type Pcs, as a new class of compounds, were first published only recently and are rather rare in the literature. But they promise applications in several fields of technology.

In present review, the methods applied for the synthesis and characterization of the structures of ball-type Pcs, as well as also some of their measurement techniques, are considered. In addition, the results of the investigations into the nonlinear optical, electrical, and gas-sensing properties of these new class of Pcs are also given.

Keywords: Ball-type phthalocyanines – Metallo phthalocyanines

June 2013

Özcan AÇAR

YENİLİK BEYANI

7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin bileşikleri, 4-nitroftalonitril ile uygun şartlarda muamele edilerek 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-7,8-diil)bis(oksi)difalonnitril (**56**) ve 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-6,7-diil)bis(oksi)difalonnitril (**61**) sentezlenip saflaştırılmıştır.

Bu bileşiklerden sentezlenen metalli (Zn, Co, Cu ve In) sepet tipi ftalosiyanınlar **57, 58, 59, 60, 62, 63, 64** ve **65** çeşitli solventlerle yıkanarak, yapıları UV/Visible, FT-IR, Maldi TOF spektrumları ile açıklanmıştır. Bu bileşikler ilk olarak bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup orjinal bileşiklerdir.

Temmuz 2013

Ümit SALAN

Özcan AÇAR

SEMBOL LİSTESİ

R	: Alkil grubu
°C	: Santigrat derece
Δ	: Isı
hν	: Fotokimyasal tepkime
Me	: Metil grubu
δ	: Kimyasal kayma

KISALTMALAR

A	: Absorbans
DBU	: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene.
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
Gr	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NPc	: Naftaftalosiyenin
R	: Alkil
Pc	: Ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SüperPc	: Süper ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
UV	: Morötesi (Ultraviolet)
VIS	:Görünür (Visible)

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil 1.1 Kumarin ve İzokumarin'in Yapı Formülü	3
Şekil 1.2 Basit Kumarin Oluşumu	4
Şekil 1.3 Mono-Süstitüe Kumarinler	5
Şekil 1.4 6,7-Disüstitüe Kumarin	5
Şekil 1.5 7,8-Disüstitüe Kumarin	5
Şekil 1.6 Trisüstitüe Kumarinler	5
Şekil 1.7 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi	6
Şekil 1.8 Piron Halkası Mono-Süstitüe Kumarinler	6
Şekil 1.9 Piron Halkası Di-Süstitüe Kumarinler	6
Şekil 1.10 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi	7
Şekil 1.11 Bir Warfarin Türevi	7
Şekil 1.12 Fenprokumon'un Yapısı	7
Şekil 1.13 4-Metilumbelliferon	8
Şekil 1.14 7-Amino-4-Metilkumarin	8
Şekil 1.15 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Bazı Kumarinler	8
Şekil 1.16 Furanokumarin Türevleri	9
Şekil 1.17 Piranokumarin Türevleri	9
Şekil 1.18 Bazı Dimer Kumarin Örnekleri	10
Şekil 1.19 Perkin Reasyonu İle Kumarin Sentezi	10
Şekil 1.20 Pechmann-Duisberg Reasyonu İle Kumarin Sentezi	11
Şekil 1.21 Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi	12
Şekil 1.22 Micheal Reasyonu İle Kumarin Sentezi	12
Şekil 1.23 Benzopirilyum Tuzundan Kumarin Sentezi	12
Şekil 1.24 o-Hidroksiarilketon İle Kumarin Sentezi	13
Şekil 1.25 Trietiloksonyum Tetrafluoroborat İle Kumarinin Etilenmesi	13

Şekil 1.26 Bromun Ilıman ve Etkin Şartlarda Kumarine Etkisi	14
Şekil 1.27 Nitrolama Ve Friedel-Crafts Reaksiyonları	14
Şekil 1.28 Sülfolama Reaksiyonu	15
Şekil 1.29 Kumarinlerde Piron Halkasının Açılması	16
Şekil 1.30 Kumarinin Diels-Alder Ürünü	16
Şekil 1.31 Kumarinin İndirgenme İle Piron Halkasının Açılması	16
Şekil 1.32 Kumarin ve Kromonun Numaralandırılması	19
Şekil 1.33 Kumarinin Rezonans Yapısı	20
Şekil 1.34 Kumarinlerin Kütle Spektrum Fragmentleri	21
Şekil 1.35 Metallsiz Ftalosiyanin Ve X-Işını Kırınım Tekniğiyle Elde Edilmiş Elektron Yoğunluğu Haritası	22
Şekil 1.36 Metalli Ve Metallsiz Ftalosiyanin Örnekleri[67]	23
Şekil 1.37 Porfirin (A), Tetraazaporfirin, (B) Tetrabenzoporfirin (C) [68]	24
Şekil 1.38 Ftalosiyanin Molekülünde Adlandırma	25
Şekil 1.39 Ftalosiyanin Halkası Üzerinde Periferel Ve Non Periferel Konumlar	26
Şekil 1.40 Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi	27
Şekil 1.41 Ftalosiyaninlerin ve Porfirinlerin Absorbsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler	30
Şekil 1.42 PcH_2 'nin Dodekan Çözeltilisinde Konsantrasyona Bağlı UV/Vis spektrumu	32
Şekil 1.43 Metallsiz Ftalosiyaninin Kloroform İçinde 25 °C'de (- -) ve (□) 50 °C' de Elektronik Absorbsiyon Spektrumu	33
Şekil 1.44 D_{4h} Simetrisindeki Ftalosiyanin Kompleksleri İçin Beklenen Genel UV/Vis Spektrumu	34
Şekil 1.45 Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler	35
Şekil 1.46 Ftalosiyaninlerde Halka Oluşum Mekanizması	35
Şekil 1.47 Ftalik Asit Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler	36
Şekil 1.48 1,3-D1minoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi Oluşan Ara Ürünler	36
Şekil 1.49 o-Siyanobenzamidden Ftalosiyanin Eldesi	37
Şekil 1.50 (i) Lityum (Li), Pentanol, Isı, Daha Sonra Sulu Fazda Hidroliz, (ii) Hidrokinonla Eritme, (iii) DBN İle Isıtma	37

Şekil 1.51 (i) Yüksek Kaynama Noktalı Alkol	38
Şekil 1.52 (i) Üre Ve Metal Tuzuyla Yüksek Kaynama Noktalı Bir Çözücü İçinde Isıtma ile Eldesi	38
Şekil 1.53 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi	39
Şekil 1.54 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	39
Şekil 1.55 Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin	40
Şekil 1.56 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	40
Şekil 1.57 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi	41
Şekil 1.58 Fotodinamik Terapinin Aşamaları	44
Şekil 1.59 Bir Subftalosiyanin Örneği	45
Şekil 1.60 Süperftalosiyanin Sentez Reaksiyonu	45
Şekil 1.61 Asimetrik Ftalosiyanin Sentez Reaksiyonu	46
Şekil 1.62 Çözünebilir Ftalosiyanin Örnekleri	47
Şekil 1.63 Ftalosiyaninin Bir Yan Grup Vasıtası İle Bir Polimer Zincirine Bağlanması	48
Şekil 1.64 1.2- ve 2,3-Naftalosiyanin Bileşikleri	49
Şekil 1.65 Kiral Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılabilecek Yeni Bir Başlangıç Bileşiği ve Bundan Sentezlenen Kiral Bir Ftalosyanin	49
Şekil 1.66 Çok Çekirdekli Ftalosiyanin	50
Şekil 1.67 Homoleptik Ve Heteroleptik Ftalosiyaninlerin Temsili Çizimi	50
Şekil 1.68 İstiridye Tipi Ftalosiyanin	51
Şekil 1.69 <i>t</i> -Bütil Calix[4]Aren Köprülü Sepet Tipi Zn Ftalosiyaninin (2) ve Metalsız Pc (3) Şematik Gösterimi	53
Şekil 1.70 4-6 ve 8 Bileşiklerinin Sentezi	54
Şekil 1.71 10 ve 11 Bileşiklerinin Sentezi	55
Şekil 1.72 14 ve 17 Bileşiklerinin Sentezi	56
Şekil 1.73 17-21 Bileşiklerinin Sentezi	57
Şekil.1.74 17-21 Bileşik Karışımlarının MALDİ-TOF Spektrum Sonuçları	58
Şekil 1.75 23–27 Bileşiklerinin Sentezi	58
Şekil 1.76 28-30 Bileşiklerinin Sentezi	59
Şekil 1.77 32-38 Bileşiklerinin Sentezi	60
Şekil 1.78 39-40 Bileşiklerinin Sentezi	61
Şekil 1.79 42-43 Bileşiklerinin Sentezi	62

Şekil 1.80 45 ve 46 Bileşiklerinin Sentezi	63
Şekil 1.81 48-52 Bileşiklerinin Sentezi	64
Şekil 1.82 CHCl ₃ İçinde Zn(II) Lu Pc (2) Ve Metanol İçinde Metalsiz Pc (3) Bileşiklerine Ait UV/Vis Spektrumu	66
Şekil.1.83 10 ve 11 bileşiklerine ait UV/Vis spektrum ölçümleri.	66
Şekil 2.1 4-Nitroftalimid Sentezi (53)	70
Şekil 2.2 4-Nitroftalamid Sentezi (54)	70
Şekil 2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (55)	71
Şekil 2.4 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril Sentezi (56)	71
Şekil 2.5 Diflalonitril Türevi (56) Sepet Tipi Zn Ftalosiyenin Sentezi (57)	72
Şekil 2.6 Diflalonitril Türevi (56) Sepet Tipi Co Ftalosiyenin Sentezi (58)	73
Şekil 2.7 Diflalonitril Türevi (56) Sepet Tipi Cu Ftalosiyenin Sentezi (59)	74
Şekil 2.8 Diflalonitril Türevi (56) Sandviç Sepet-Tipi In Ftalosiyenin Sentezi (60)	74
Şekil 2.9 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril Sentezi (61)	75
Şekil 2.10 Diflalonitril Türevi (61) Sepet Tipi Zn Ftalosiyenin Sentezi (62)	76
Şekil 2.11 Diflalonitril Türevi (61) Sepet Co Ftalosiyenin Sentezi (63)	76
Şekil 2.12 Diflalonitril Türevi (61) Sepet Tipi Cu Ftalosiyenin Sentezi (64)	77
Şekil 2.13 Diflalonitril Türevi (61) Sandviç Sepet-Tipi In Ftalosiyenin Sentezi (65)	78
Şekil 3.1 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril (56) (KBr) IR Spektrumu	84
Şekil 3.2 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril türevi Zn sepet ftalosiyenin (57) (KBr) IR Spektrumu	85
Şekil 3.3 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril türevi Co sepet ftalosiyenin (58) (KBr) IR Spektrumu	86
Şekil 3.4 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril türevi Cu sepet ftalosiyenin (59) (KBr) IR Spektrumu	87
Şekil 3.5 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril türevi In sepet ftalosiyenin (60) (KBr) IR Spektrumu	88
Şekil 3.6 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril (61) (KBr) IR Spektrumu	89

Şekil 3.7 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi Zn sepet ftalosiyenin (62) (KBr) IR Spektrumu	90
Şekil 3.8 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi Co sepet ftalosiyenin (63) (KBr) IR Spektrumu	91
Şekil 3.9 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi Cu sepet ftalosiyenin (64) (KBr) IR Spektrumu	92
Şekil 3.10 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi In sepet ftalosiyenin (65) (KBr) IR Spektrumu	93
Şekil 3.11 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi metalli sepet ftalosiyeninlerin UV/Vis Spektrumları	94
Şekil 3.12 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi metalli sepet ftalosiyeninlerin UV/Vis Spektrumlar	95
Şekil 3.13 56 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	96
Şekil 3.14 61 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	97
Şekil 3.15 62 Bileşiğinin Maldi TOF Spektrumu	98
Şekil 4.1 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril(56)	100
Şekil 4.2 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril(61)	102

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA</u>
Tablo 1.1 Kumarin ve Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri	18
Tablo 4.1 57,58,59 ve 60 Bileşikleri için FT-IR Spektrumları	100
Tablo 4.2 57,58,59 ve 60 Bileşikleri için UV/Vis Spektrumları	101
Tablo 4.3 62,63,64 ve 65 Bileşikleri için FT-IR Spektrumları	103
Tablo 4.4 62,63,64 ve 65 Bileşikleri için UV/Vis Spektrumları	103

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Amaç

Kumarin ve türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri; kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Kumarin ve türevleri; gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç endüstrisinde, böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, floresans yayımında, lazer boyalarında, optoelektronik materyal alanında vs. çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu nedenle kumarin ve türevlerinin sentezi çok ilgi çekmektedir [1,2].

Kumarinler, benzopiron bileşikleridir. Bir piron halkasına (bir oksijen atomu ve beş tane sp^2 hibrit karbonu içeren altı üyeli heterohalka) bağlı benzen halkasından oluşur. Oksijen atomunun pozisyonuna göre α - ve γ -pironlar mevcuttur. Kumarinler benzo- α -pironlardır [3]. İlk kumarin Vogel tarafından, 1822’de, Tonka baklasından (Semen Tonca) izole edilmiştir. Tonka baklası, Güney Amerika’da yetişen Fabaceae familyasından *Dipteryx odorata* (*Coumarouna odorata*) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarıdır. Kumarinler; tonka baklası, lavanta, tatlı yonca otu ve meyan kökü gibi çeşitli bitkilerde; çilek, kiraz, kayısı ve tarçın gibi yiyeceklerde bulunmaktadırlar. Bazı kumarinler absorbsiyon spektrumu ile iyi tanımlanırlar ve ultraviyole ışıkla uyarılınca karakteristik floresans gösterirler. Ayrıca geniş bir fizyolojik aktiviteye sahiptirler [4].

Sentetik makrohalkalı bileşik olan ftalosiyeninler (Pc), ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından, ftalamid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid’in hazırlanması sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyenin bakır kompleksi (CuPc), 1927’de Diesbach ve Von der Weid tarafından, piridin içinde CuCN ve *o*-dibromobenzen’in reaksiyonundan elde edilmiştir. Diesbach ve Von der Weid, ayrıca bu bileşiğin sıra dışı kararlılığını gözlemlemiştir [5,6]. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin yapıları, Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından 1929’da başlayan uzun bir çalışmadan sonra, 1934’de yayımlanmıştır. Robertson tarafından X-ray dağılım analizleri yapılmıştır. Aynı zamanlarda periyodik tablodaki hemen hemen tüm metal iyonları kullanılarak pek çok metalli ftalosiyeninler hazırlanmıştır [5,6].

Bu çalışmanın amacı şu ana kadar literatüre geçmemiş yeni benzokumarin türevi sepet ftalosiyaninlerin sentezlenmesidir. Orijinal ftalosiyanin bileşikleri metalli olarak sentezlenecektir.

Ftalosiyanin sentezi için; başlangıç maddelerinden olan 4-nitroftalonitril Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Başlangıç bileşikleri olarak seçilen 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin ticari olarak satın alınmıştır. 7,8-dihidroksi-4-metilkumarinin, 4-nitroftalonitril ile K_2CO_3 ve DMSO varlığında oda sıcaklığında reaksiyonundan 7,8-(3,4-disiyanofenoksi)-4-metilkumarin elde edilmiş ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarinin, 4-nitroftalonitril ile K_2CO_3 ve DMSO varlığında oda sıcaklığında reaksiyonundan 6,7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-metil kumarin elde edilmiştir.

İkinci aşamada disiyanobileşiğinden, Zn, Co, Cu ve In metalli sepet ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Saflaştırılan ftalosiyaninlerin yapı aydınlatmaları FT-IR, UV/Vis, ^1H -NMR ve Maldi-TOF ile gerçekleştirilmiştir.

1.2 KUMARİNLER

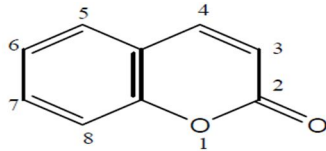
IUPAC kumarin birimini 2H-1-benzopiran-2-on olarak adlandırmıştır. Çalışmamızda “kumarin” adı kullanılmıştır [7]. Kumarin ve türevleri çimen, salepgiller, baklagiller, nane gibi gelişmiş bitkilerin hücrelerinde biyosentezlenen, lakton halkasına sahip heterohalkalı bileşiklerdir.

Kumarin bileşikleri bitkiler aleminde, özellikle Orchidaceae, Leguminosae, Rutaceae ve Umbelliferae türlerinin dokularında serbest veya bazı karbonhidratlara bağlı olarak bulunurlar. Kumarin türevlerinin bir kısmının Parkinson Sendromu’nun tedavisinde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bazı kumarin türevlerinin antikoagülant, antibakteriyel, antitümör, leucoderma, koroner dilatatör etkili oldukları literatürde gösterilmiştir [8]. Doğal kaynaklardan izole edilerek elde edilen kumarinler, benzen halkasında serbest veya glikozillenmiş substituentleri halindedirler. Bu bileşiklerin büyük bir bölümü laboratuvarla sentezlenebilmektedir.

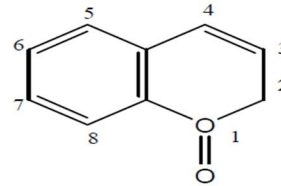
1.2.1 Kumarinlerin tanımı ve yapısı

Kumarinler ilk defa 1939 yılında Campel ve Link tarafından, Alberto da küflü tatlı yonca ile beslenen büyükbaş hayvanların tanımlanamayan hastalıklarına sebep olan aktif maddenin bishidroksikumarin olduğunu bulmalarıyla keşfedilmiştir. Kumarinler bitkilerde bulunan oksijenli heterosiklik bileşiklerin bir grubunu oluşturan laktonlara verilen isimdir. Oksijenli heterosiklik bileşikler dört karbon atomu taşıyan furan ya da beş karbon atomu taşıyan piron türevidir [9].

Kumarin bileşikleri, halkaları bazla muamele sonucu açılıp *cis-o*-hidroksisinnamik aside dönen sonra kendiliğinden asidifikasyonu ile tekrar kapanan laktonlardır [10]. 2-piron’un 5,6- ve 3,4-benzo türevleri olmak üzere iki tane monobenzo-2-piron vardır ki bunlar sırasıyla kumarin ve izokumarin olarak adlandırılırlar.



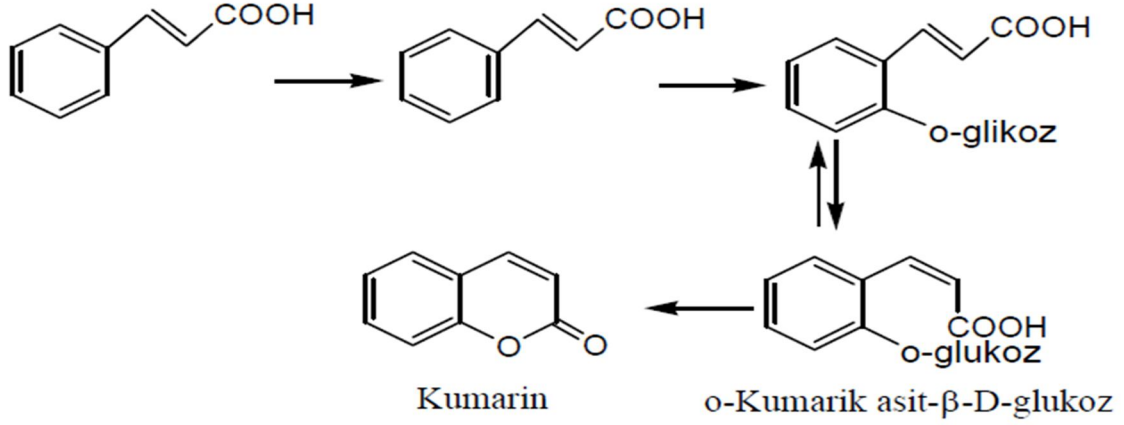
Kumarin



İzokumarin

Şekil 1.1 Kumarin ve İzokumarin’in Yapı Formülü

Basit kumarinlerin çekirdeği benzo-2-piron sinnamik asitlerin yapısından türemektedir [10].



Şekil 1.2 Basit Kumarin Oluşumu

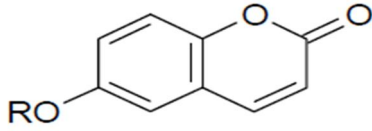
Kumarin türevleri başlıca 6 sınıfta incelenebilir:

1. Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
2. Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
3. Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
4. Benzen halkasına halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler
5. Piron halkasına halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler
6. Dimer kumarinler

1.2.2 Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

Kumarinlerin benzen halkasına, değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di-, tri-süstitüe kumarinler elde edilir. [11]

1.2.2.1 Mono-süstitüe kumarinler

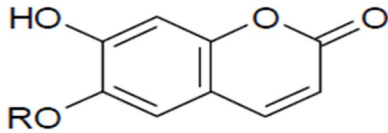


R=H 7-Hidroksikumarin(Umbelliferon)

R=CH₃, 7-Metoksikumarin(Herniarin)

Şekil 1.3 Mono-Süstitüe Kumarinler

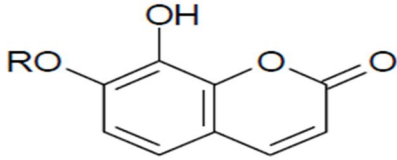
1.2.2.2 Di-süstitüe kumarinler



R= H , 6,7-Dihidroksikumarin

R= CH₃ , 7-Hidroksi-6-Metoksikumarin

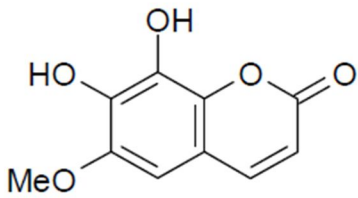
Şekil 1.4 6,7-Disüstitüe Kumarin



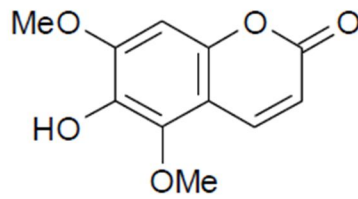
R=H, 7,8-Dihidroksikumarin

Şekil 1.5 7,8-Disüstitüe Kumarin

1.2.2.3 Tri-süstitüe kumarinler



7,8-Dihidroksi-6-metoksikumarin
(Fraksetin)



6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

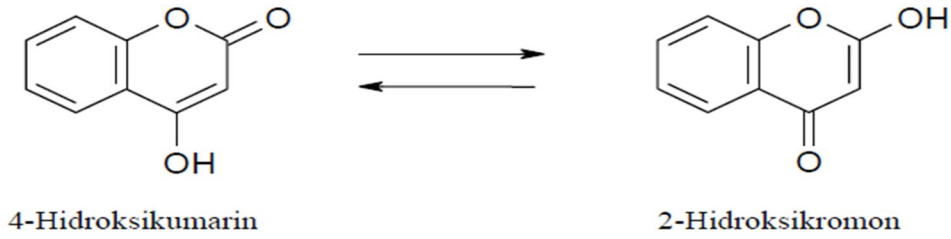
Şekil 1.6 Trisüstitüe Kumarinler

1.2.3 Piron halkası üzerinde sübstitüent taşıyan kumarinler

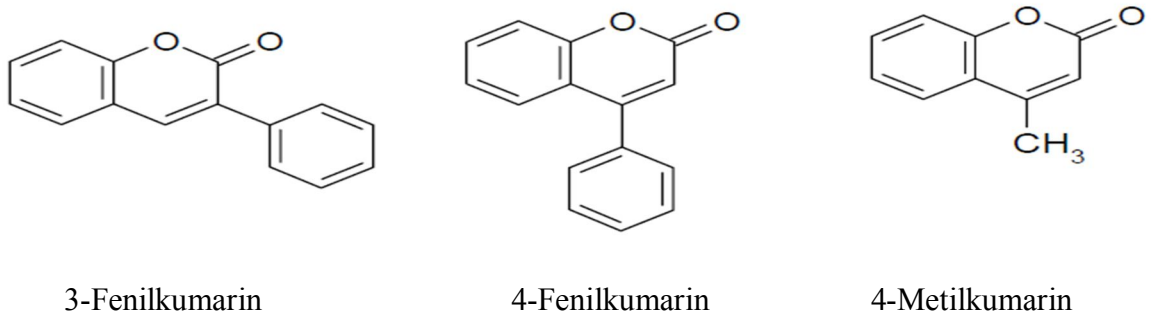
Piron halkasının 3. ve 4. pozisyonuna hidroksil, alifatik veya aromatik grupların bağlanmasıyla oluşan kumarin sınıfıdır.

1.2.3.1 Mono-sübstitüe kumarinler

Mono-sübstitüe kumarinlerden, 4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık olarak rastlanmaktadır[3]. 4-hidroksikumarin ile 2-hidroksikromon arasında bir tautomeri dengesi vardır[12].



Şekil 1.7 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi



Şekil 1.8 Piron Halkası Mono-Sübstitüe Kumarinler

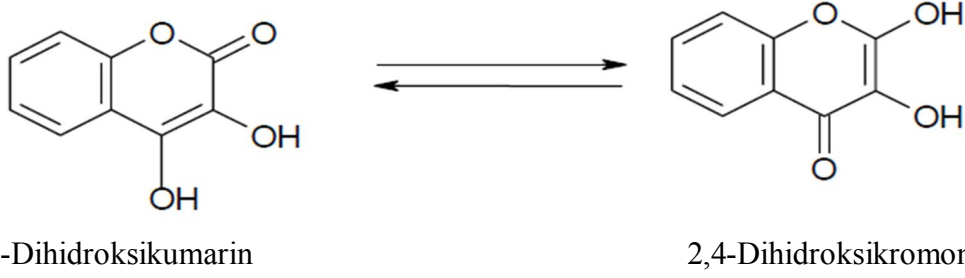
1.2.3.2 Di-sübstitüe kumarinler

Bu grubun örnekleri 3,4-dihidroksikumarin ve 4-metil-4-hidroksikumarinler gibidir[3].



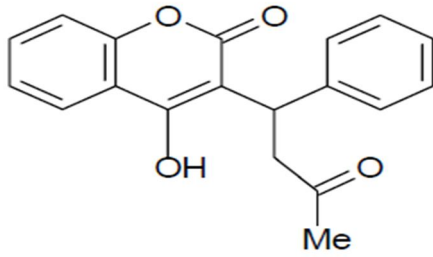
Şekil 1.9 Piron Halkası Di-Sübstitüe Kumarinler

3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-dihidroksikromon arasında bir tautomeri dengesi vardır[13].



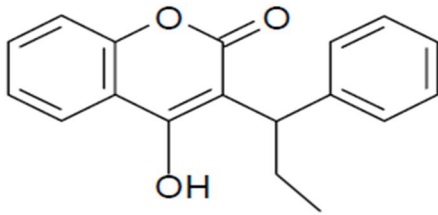
Şekil 1.10 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi

Bir 4-hidroksi grubu içeren sentetik bir bileşik olan Warfarin bir antikoagülant olarak kullanılmaktadır[3].



Şekil 1.11 Bir Warfarin Türevi

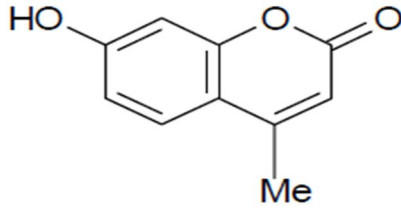
Bir 4-Hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin fenprokumon'un, antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e yol açan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV- 1 proteazı önemli derecede inhibe ettiği bulunmuştur[3].



Şekil 1.12 Fenprokumon'un Yapısı

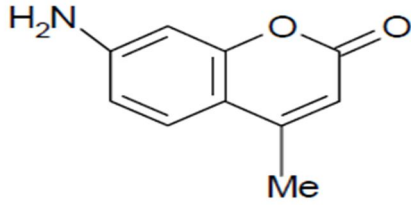
1.2.4 Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

4-Metilumbelliferon'lar su kaynaklarında bakteriyel kirlenmelerin belirlenmesi için uygulanan testlerde floresans sinyal oluşturmada kullanılmaktadırlar. Kumarinlerin bu grup üyeleri fluofofor olarak kullanılmaktadırlar [3].

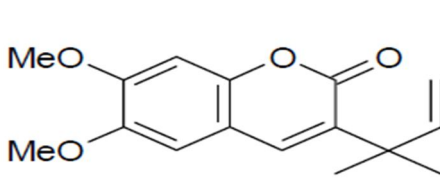


Şekil 1.13 4-Metilumbelliferon

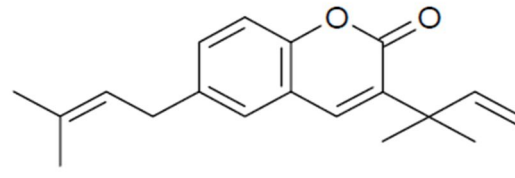
7-Amino-4-metilkumarin (AMC) peptid türevleri, proteaz aktivitesinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [3].



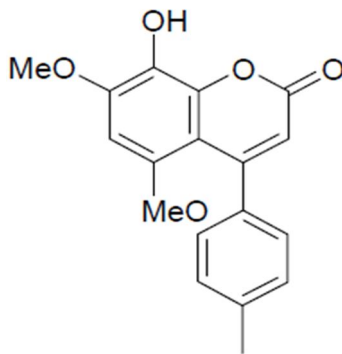
Şekil 1.14 7-Amino-4-metilkumarin



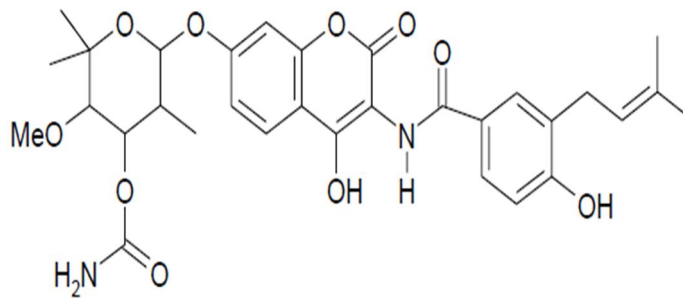
Ratakultin



Gravelliferon



Exostemin



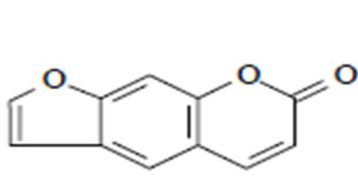
Novobiosin(streptonivisin)

Şekil 1.15 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Bazı Kumarinler

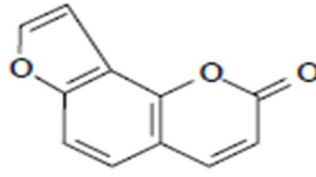
1.2.5 Benzen halkasına halkalı yapıların kondenzasyonu ile oluşan kumarinler [14]

1.2.5.1 Furanokumarinler

Furan halkasının 2. ve 3. karbon atomlarının kumarin halkasının 6. ve 7. karbon atomlarına kondense olmasıyla meydana gelen bu kumarin türevleri bitki hücresinde sentezlenmektedirler.



Psoralen



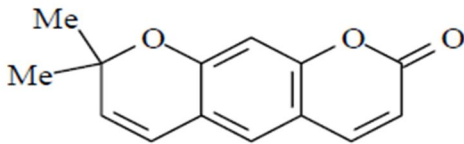
Angelicin

Şekil 1. 16 Furanokumarin Türevleri

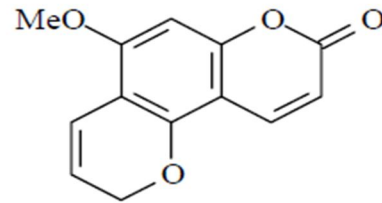
Bitkiler aleminde psoralen bileşiklerine angelicin türevlerinden daha sık rastlanmaktadır. Furanokumarin içeren bazı bitkiler kuru toz haline getirilip tıpta kullanıldığı, bugün ise saf halde tatbik edildiği bilinmektedir. Bitkilerden izole edilen birçok furokumarin laboratuarda sentezlenmiştir [15].

1.2.5.2 Piranokumarinler

Yapısında piran halkası bulunduran kumarin bileşikleri doğal kaynaklarından izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Xanthyletin ve alloxanthoxyletin bileşikleri piranokumarin türevleridir. Piranokumarinlerin bazıları sentetik olarak da elde edilmiştir [16].



Xanthyletin

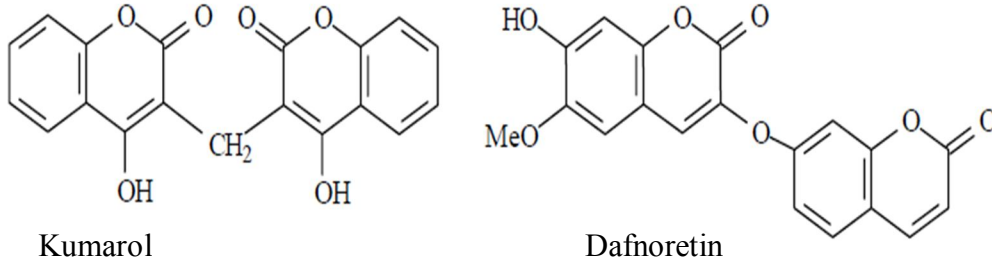


Alloxanthoxyletin

Şekil 1. 17 Piranokumarin Türevleri

1.2.6 Dimer kumarinler

İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonlarındaki aktif karbon atomlarının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevi bileşikler elde edilmektedir. Dimer kumarinlere örnek olarak kumarol ve dafnoretin bileşikler verilebilir.



Şekil 1. 18 Bazı Dimer Kumarin Örnekleri

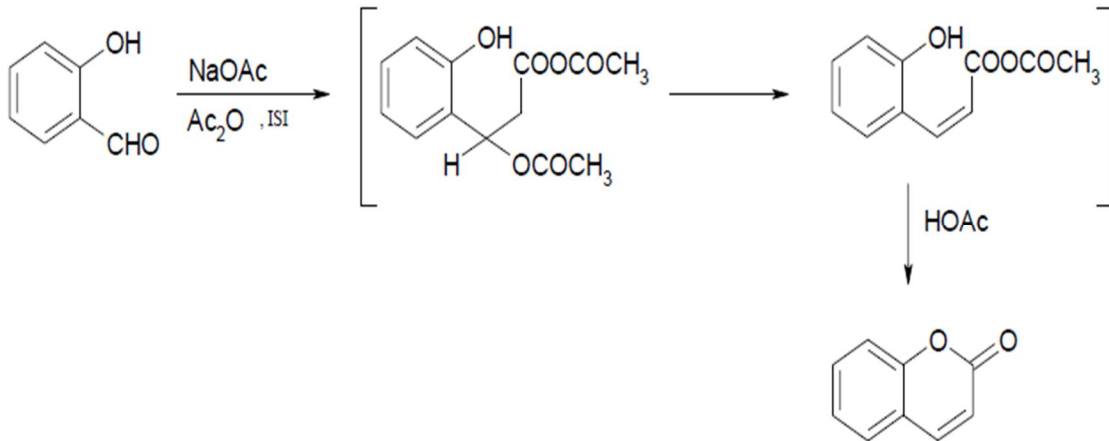
Kumarol bileşiği, 2 mol 4-hidroksikumarin ile formaldehitin asidik ortamda kondenzasyonu ile elde edilir.

1.2.7 Kumarinlerin sentez yöntemleri

Bu bileşikler laboratuvar koşullarında da farklı metotlarla sentezlenebilmektedir.

1.2.7.1 Perkin sentezi

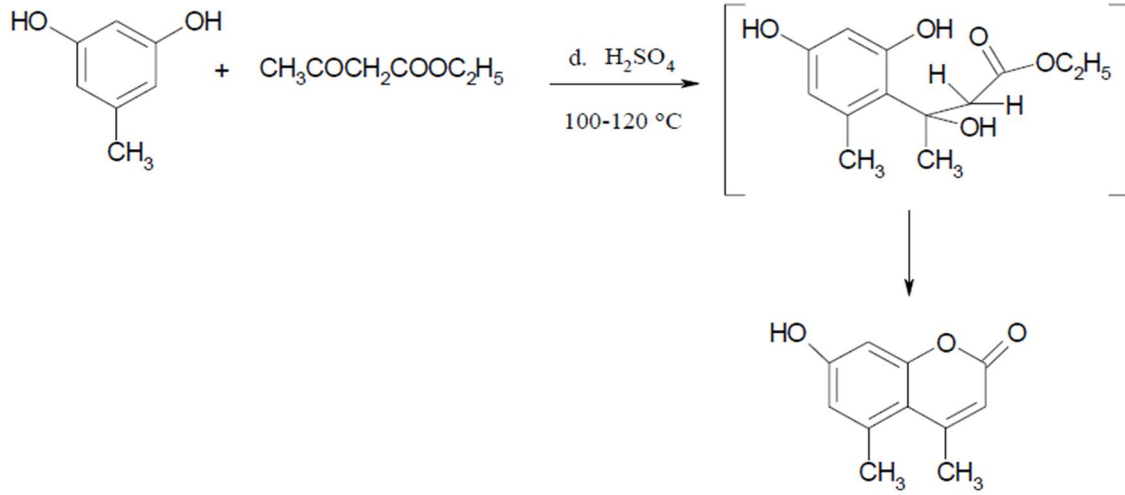
W.H.Perkin, salisilaldehiti asetik anhidrit ve kuru sodyum asetat ile ısıtarak kumarini(2H-1-benzo-piran-2-on) ilk kez sentezlenmiştir [3]. Bu reaksiyonda önce 2-hidroksisinnamik asit ara ürününün oluştuğu, sonra bu ürünün kumarine laktonize edildiği düşünülmektedir.



Şekil 1.19 Perkin Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

1.2.7.2 Pechmann sentezi

Bu reaksiyonda kumarin türevleri, fenollerin asetoasetik ester gibi 3-ketonik esterlerle sülfürik asit varlığında 100-120 °C de ısıtılmalarıyla sentezlenmektedir. Bu reaksiyon hem aromatik halkada hem de piron halkasında süstitüent bulunan kumarinlerin sentezinde kullanılmaktadır. Bazı kumarin sentezlerinde sülfürik asit yerine AlCl_3 , CF_3COOH , POCl_3 gibi asitler de kullanılmaktadır[17].

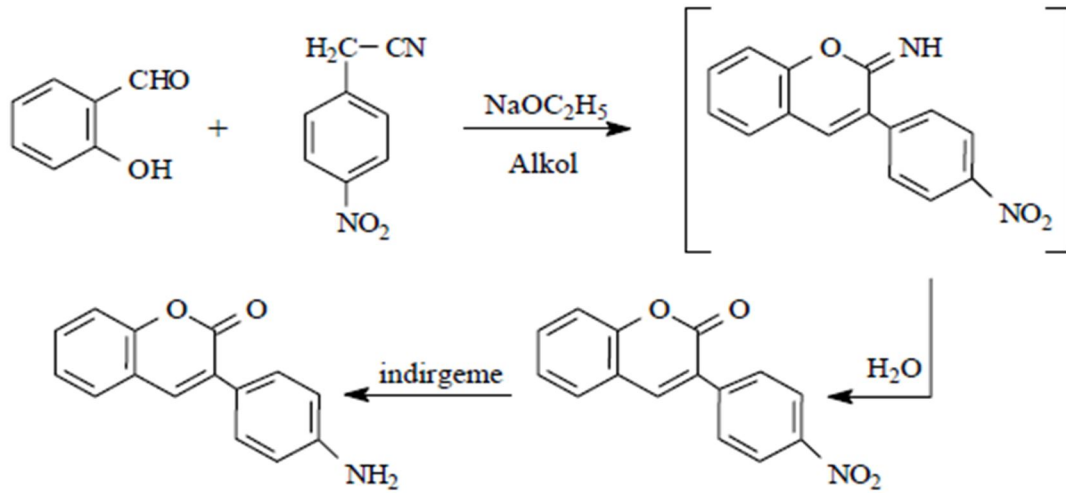


Şekil 1.20 Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Polihidroksi fenollerden olan rezorsinol, orsinol, pirogallol, floroglusinol bu tür reaksiyona oldukça yatkındırlar. Fenolde bulunan elektron çekici gruplar kondenzasyonu engelleyecek şekilde davranırlar. Bu grupların etkisi reaktiflik sırasına göre; $\text{CN} > \text{CHO} > \text{SO}_3 > \text{COCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{COOCH}_3$ şeklindedir. Peachmann reaksiyonunda farklı ester türevleri kullanılarak da kumarin sentezlenebilmektedir. Kullanılan başlıca ester türevleri, metil-, etil-, propil-, butil-, fenil-, alil benzil- ve *p*-metoksifenilasetikasit ester'lerdir[17].

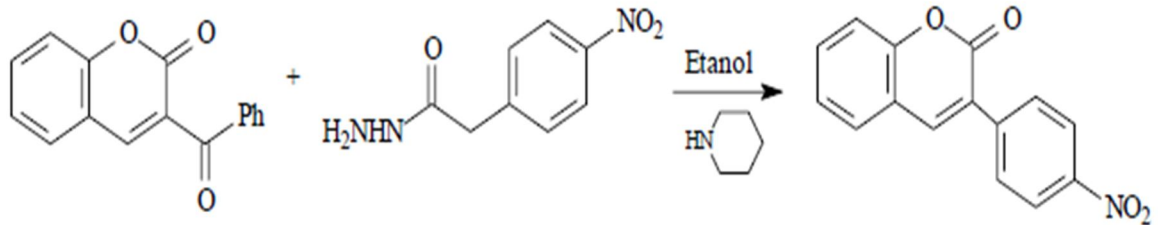
1.2.7.3 Knoevenagel sentezi

Perkin sentezi ile elde edilemeyen kumarinlerin sentezinde bu yöntem kullanılmaktadır. 3-(*p*-aminofenil)kumarin bileşiği, salisilaldehidin *p*-nitrofenilasetonitril ile NaOC_2H_5 varlığında iminokumarin ara ürünü üzerinden 3-(*p*-nitrofenil)kumarin bileşiğine hidroliz edilmesi ve katalitik indirgeme yapılması suretiyle Knoevenagel kondenzasyonu gerçekleşmektedir. [18-21].



Şekil 1. 21 Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi

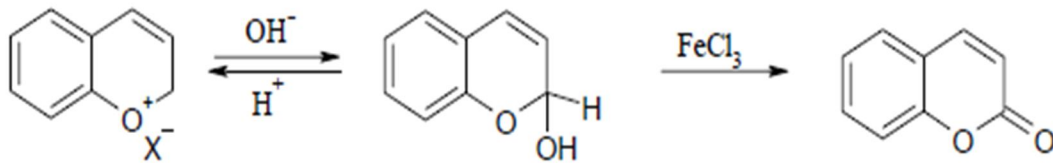
3-(*p*-nitrofenil)kumarin bileşiği yukarıdaki reaksiyona benzer biçimde, etanol ortamında NaOC_2H_5 yerine K_3PO_4 kullanılarak [23] ve ayrıca 3-açılkumarin bileşikleriyle fenilasetikasithidrazidinin Micheal reaksiyonu şartları altında etkileştirilmesiyle de elde edilebilmektedir [24].



Şekil 1.22 Micheal Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

1.2.7.4 Benzopirilyum tuzlarından kumarin sentezi

Benzopirilyum tuzlarının, Lewis asiti varlığında NaOH ile reaksiyonuyla gerçekleşmektedir [17].

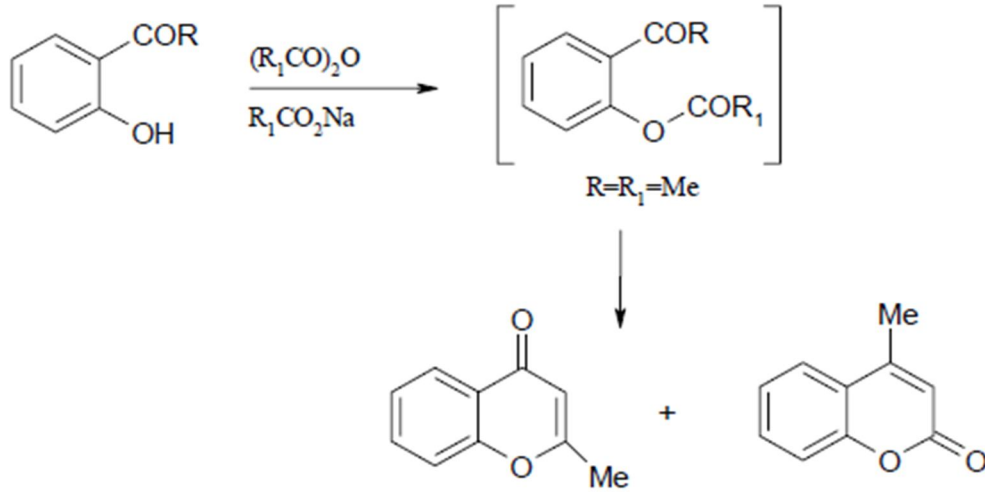


X=halojenür

Şekil 1.23 Benzopirilyum Tuzundan Kumarin Sentezi

1.2.7.5 *o*-Hidroksiarilketondan kumarin sentezi

o-Hidroksiarilketon sıcakta asitanhidrit ve bu asidin sodyum tuzu ile reaksiyona girmektedir[17].



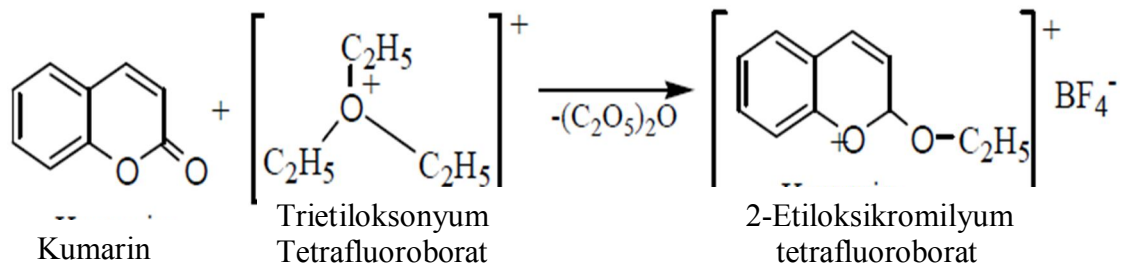
Şekil 1.24 *o*-Hidroksiarilketon ile Kumarin Sentezi

Sentezlenen bu bileşiklerin IR ve UV/Vis spektroskopisi ile benzerlikleri tespit edilmiştir. Komponentlerin ayrımı ise asidik ve bazık iki ayrı sistemle yapılmıştır. Kromon, HCl ile kristalin yapıda tuz vermekte ve temel kumarin yapısından ayrılmaktadır. Kumarin ise NaOH çözeltisi içinde fenolik asidin alkali tuzunu vermektedir. Bu bileşiğin de asidifikasyonu ile kumarin yeniden oluşmaktadır [17].

1.2.8 Kumarinlerin reaksiyonları

1.2.8.1 Etilleme

Güçlü bir etilleme aracı olan trietiloksonyumtetrafluoroborat ile oksijen üzerinden etillenerek kromilyum katyonuna dönüştürülebilir [8].

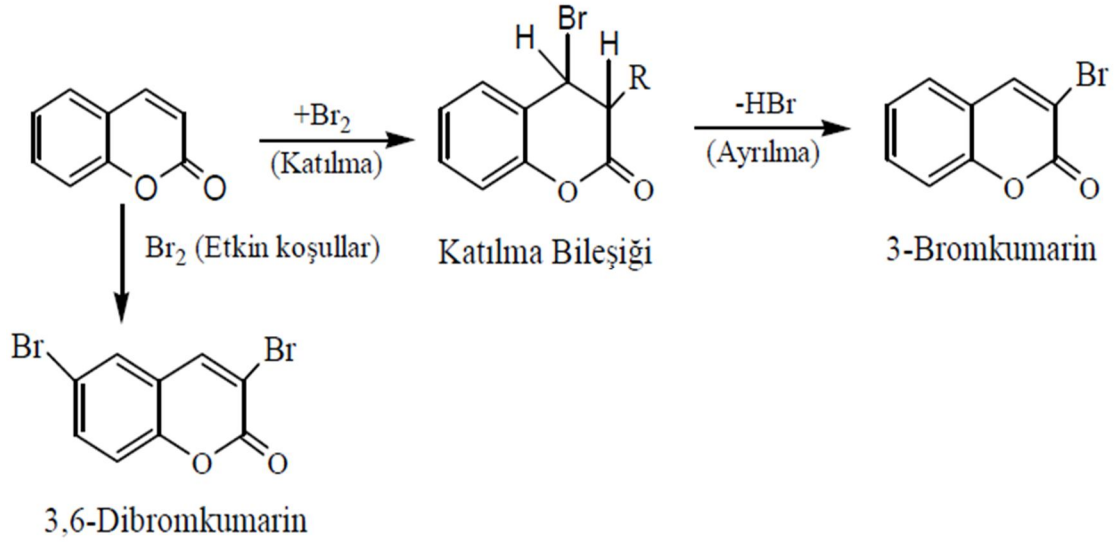


Şekil 1.25 Trietiloksonyum Tetrafluoroborat ile Kumarinin Etillenmesi

1.2.8.2 Halojenleme

Brom kumarine ılıman şartlarda katılma-ayrılma şeklinde etkir ve 3-bromkumarin verir.

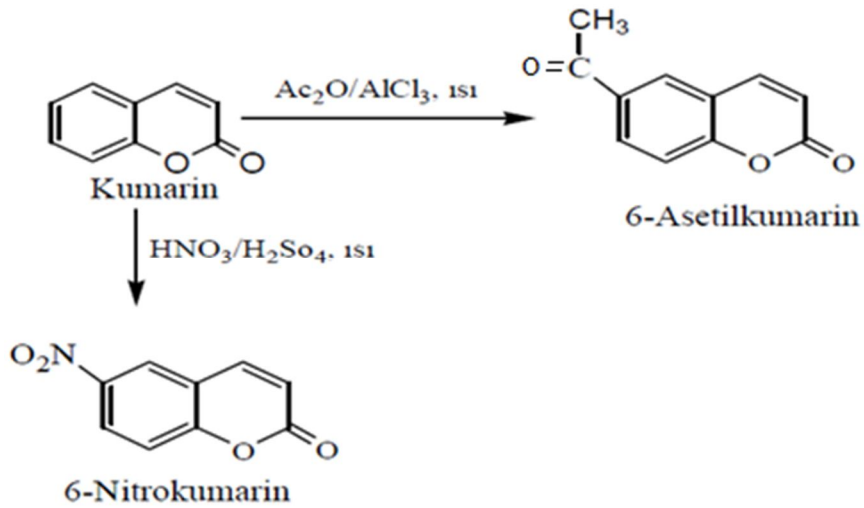
Daha etkin kořullarda 3,6-dibromkumarin meydana gelir.



şekil 1.26 Bromun ılıman ve Etkin şartlarda Kumarine Etkisi

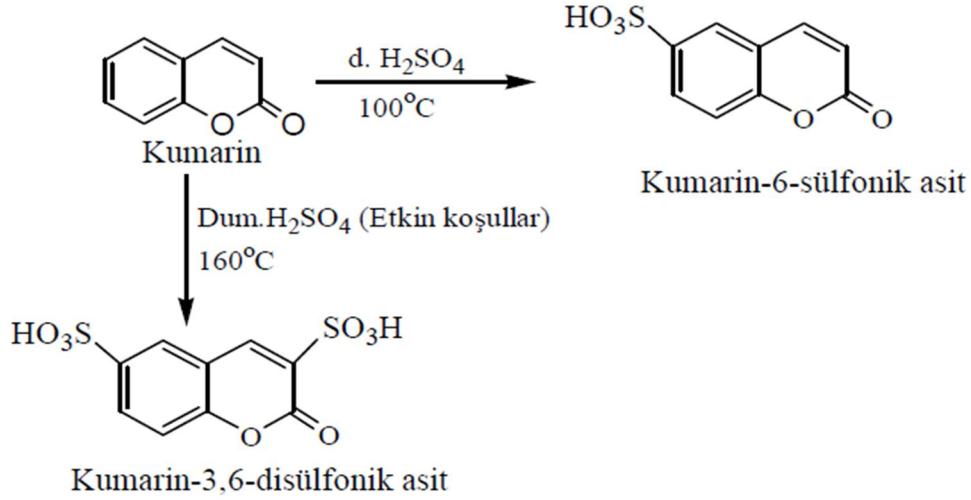
1.2.8.3 Nitroloma, Sulfolama, Friedel-Crafts Reaksiyonu

Nitrolama ve Friedel-Crafts reaksiyonları 6 yerinde sũbstitũsyon verirler.



şekil 1.27 Nitrolama ve Friedel-Crafts Reaksiyonları

Sülfolama reaksiyonu derişik H_2SO_4 ile 6 pozisyonunda, dumanlı H_2SO_4 ile 3 ve 6 pozisyonlarında sülfolanarak 3,6-disülfonik asiti verir [25].

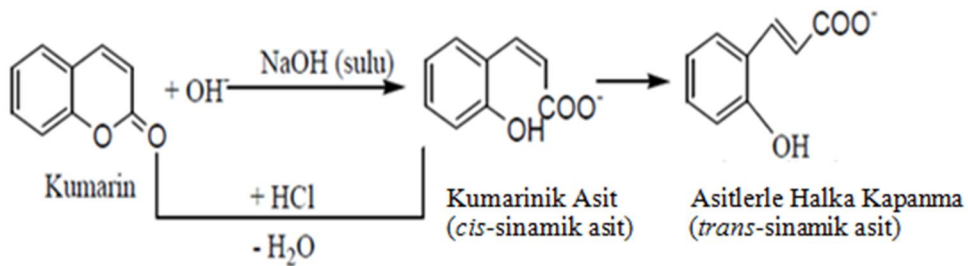


Şekil 1.28 Sülfolama reaksiyonu

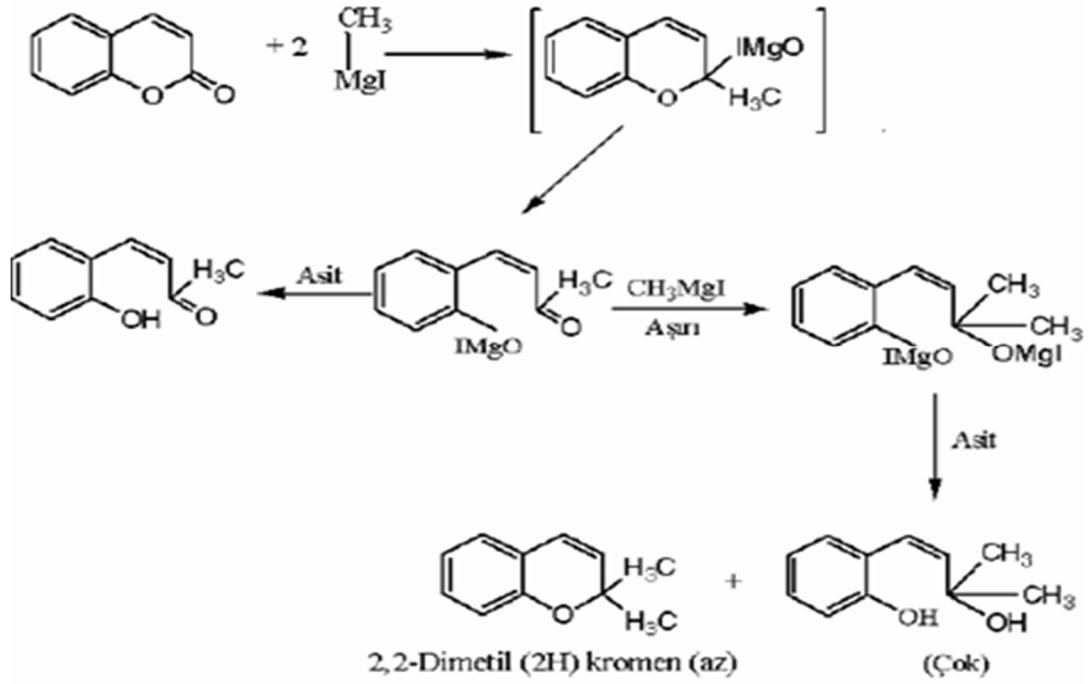
1.2.8.4 Nükleofillerle etkileşme

Piridonlar alkali hidroksitlere karşı genellikle dayanıklı oldukları halde, pironlar kolaylıkla halka açılmasına uğrarlar. Aynı durum benzopironlarda da görülür ve hidroksil iyonunun (OH^-) nükleofilik saldırısı ile kumarinler, kumarik asit tuzlarına dönüşür [25].

Hidroksit anyonu ile;



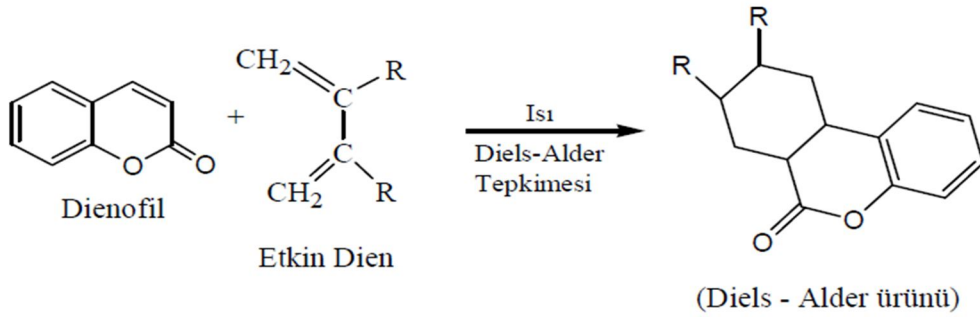
Grignard reaktifi ile;



Şekil 1.29 Kumarinlerde Piron Halkasının Açılması

1.2.8.5 Diels – Alder reaksiyonu

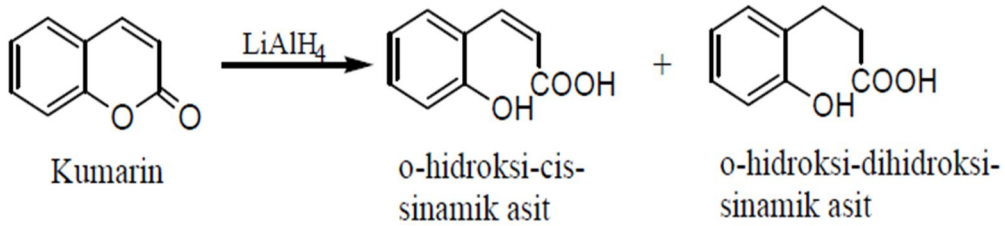
Kumarin Diels – Alder reaksiyonu verebilir.



Şekil 1.30 Kumarinin Diels-Alder Ürünü

1.2.8.6 İndirgenme reaksiyonları

Kumarin indirgenince halka açılır, kumarin yükseltgenlere karşı az çok dirençlidir.



Şekil 1.31 Kumarinin İndirgenme ile Piron Halkasının Açılması

1.2.9 Kumarinlerin fiziksel özellikleri

Molekül kütlesi 146.15 g/mol olan kumarin, parlak beyaz kristal yapılı bir maddedir. Erime noktası 70 °C'dir ve *o*-hidroksisisinnamik asidin laktonu olarak düşünülebilir. Kumarin ve türevleri etanol, kloroform, dietil eter ve yağlarda çözünen, genellikle renksiz, UV ışığı altında incelendiklerinde değişik renklerde floresans veren maddelerdir.

Kumarin ailesi, doğal fluoreans vermelerinden dolayı birçok analitik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çeşitli moleküllerin floresans markalanması, kumarin türevleri ile başarılmıştır.

Kumarinler kokularıyla ünlü bileşiklerdir. Kumarinlerin kuru ota benzer baharatımsı kokuları vardır. Benzen halkasına metil gruplarının bağlanmasıyla bazı değişiklikler oluşur. Örneğin 6-metil kumarin ve onun dihidro türevi hindistan cevizini andıran, 4-metil-7-etoksi kumarin ise ceviz ve fındığa benzer kokulara sahiptir.

Kumarin; lavanta, turunçgiller, biberiye, meşe ağacı vb. doğal esans yağlarının temelinde büyük miktarda yer alarak kokuların karakterlerini artırmak için kullanılmaktadır. Bu nedenle parfümeride, sabun, deterjan, eczacılıkta, plastik endüstrisinde koku verici olarak kullanılmaktadır.

1.2.10 Kumarinlerin biyolojik aktiviteleri

Kumarinlerin sağlık açısından yararlı olanları da vardır. Bazı kumarinler damar genişletici, antispazmatik, antiseptik ve solunum analeptiği olarak etki gösterirken bazılarının da P vitamini aktivitesini, safra ifrazını artırıcı etkileri vardır [27].

Kumarinler hoş kokulu olmaları nedeniyle parfüm sanayinde koku verici olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda hoş kokularından dolayı hoşla gitmeyen kokuları maskelemek amacıyla da haricen kullanılmaktadır [28]. Gıda sanayinde hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış olsa da hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğundan dolayı bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir [28,8,29].

Tablo 1.1: Kumarin ve Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri

<u>Türevin adı</u>	<u>Gösterdikleri Biyolojik Aktivite</u>
Herniarin	Antienflamatuar etkili[28,8]
Dafnetin	Romatizmada etkili[8]
Umbelliferon	Antibakteriyel etkili[28,8,30]
Skopoletin	Spazmatik etkili[30,31]
Eskuletin	P vitamini aktivitesi[32]
Fraksetin	Diüretik etkili[8]
Furanokumarinler	Vitiligo da C derideki pigment yetersizliği[33,34]
Bergapten	Derinin bronzlaşmasında etkili[35,36] ve sedef hastalığı[37,38]
Visnadin	Antispazmatik etkili[8,27]
3-Fenilkumarin	Östrojenik etkili[8,39,40]
Mammein, Gerpavein ve Mikromelin	Antikanserojenik etkili[8,41,42]
4-OH veya süstitüe Monomer ve dimer kumarinler	Antikoagülant etkili[8,29]

1.2.11 Kumarinlerin tanınmasında ve yapı tayininde kullanılan metodlar

1.2.11.1 Infrared (IR) spektroskopisi

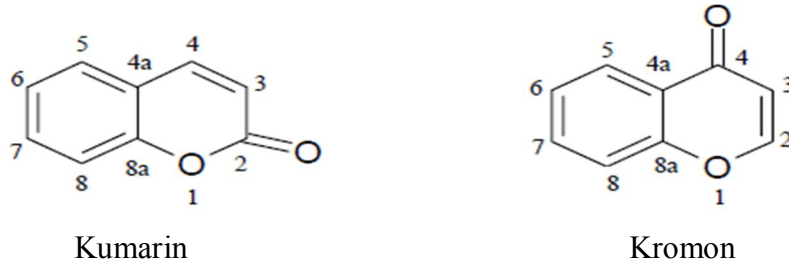
İnfrared spektroskopisi (IR) temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile karşılaştırılarak tanınmasında kullanılmaktadır. Kumarinler, kromonların izomeridirler. Fakat bu iki sınıf bileşiğin IR spektrumları önemli ölçüde farklıdır.

α -piron halkası içerenlerde (kumarinler) lakton gerilme frekansı $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ de gözlenirken [26,25,43], γ -piron halkası içerenlerde (kromonlar) bu değer yaklaşık 1650 cm^{-1} de gözlenir [44].

Piranokumarinler $1717\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ de güçlü bir absorpsiyon bandı gösterirler. Bu değer dihidropiranokumarinlerde $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ de gözlenir. C-5’de süstitüe pisoralenlerin IR spektrumlarında $1600\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen ikiz band, C-8 süstitüe izomerlerinden ayırt etmekte kullanılmaktadır [44,45]. C-5 ve C-8 süstitüe pisoralenin spektrumunda $1550\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ aralığında dört karakteristik absorpsiyon kaydedilmektedir [46]. Diğer kumarinlerin spektrumlarında $1500\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında orta şiddette bir bant görülür. Bu bandın varlığı veya yokluğu, bir bileşiğin kumarin ya da bir süstitüe pisoralen olup olmadığına karar verilirken birinci kriterdir.

1.2.11.2 UV/Vis spektroskopisi

UV/Vis spektrumu; izomer olan kumarinler ile kromonları ayırt etmekte kullanılmaktadır. UV spektrumlarından alınan sonuçlar kumarinlerin teşhisinde veya yapı ile spektral özellikler arasındaki ilişkinin tespitinde kullanılmaktadır.



Şekil 1.32 Kumarin ve Kromonun Numaralandırılması

Kumarinler 274 nm ve 311 nm de absorpsiyon bandı gösterirler [47]. Kromonlar ise $240\text{-}250\text{ nm}$ de güçlü bir absorpsiyon bandı gösterirler. Bu farklılıklarından dolayı her iki bileşik birbirinden UV spektrumları ile ayırt edilebilirler. Alkil grubu taşıyan kumarinlerde çok küçük bir kayma görülür. Kumarin iskeletinde C-3 de bir metil grubunun bulunması 311nm deki maksimumda küçük bir hipsokromik kaymaya neden olur. Diğer maksimumlarda önemli bir değişiklik gözlenmez [47, 26].

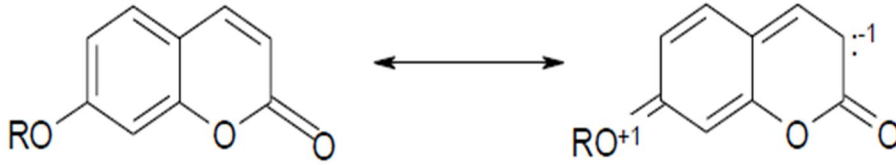
6,7,8-Trihidroksikumarinler $335\text{-}350\text{ nm}$ de maksimum gösterirler ve 6,7-dihidroksikumarinlere daha çok benzerlik gösterirler. 5,6,7-trihidroksikumarinler $325\text{-}330\text{ nm}$ de maksimum gösterirler ve 5,7-dihidroksikumarinlere daha çok benzerlik gösterirler. Dihidrofurano ve dihidropiranokumarinler UV/Vis spektrumunda 4 absorpsiyon maksimumu ile karakterize edilirler. Bu maksimumlar $216\text{-}226$, $243\text{-}251$, $255\text{-}261$, $322\text{-}335\text{ nm}$ aralıklarında belirlenmiştir [48,49].

1.2.11.3 ¹H-NMR spektroskopisi

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) oldukça yeni (1956) bir spektroskopi dalı olmasına rağmen çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

¹H-NMR spektroskopisi özellikle bitkilerden ekstraksiyon ile elde edilen kumarinlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. İzole edilen bir kumarinin ¹H NMR spektrumunda 6.1-6.4 ppm ve 7,5-8,3 ppm de görülen iki dublet, piron halkasındaki 3 ve 4 nolu karbonların protonlarına aittir [50].

Bitkilerden izole edilen kumarinlerin pek çoğunda C-7 de oksijen fonksiyonel grubu bulunmaktadır. C-7 de oksijen atomu bulunması elektron delokalizasyonu ile C-3 deki H atomunun elektron yoğunluğunun artmasını sağlar. Bu nedenle C-3'e bağlı protonunun rezonansı ~0.17 ppm daha yüksek alana kayar [51,52,53].



Şekil 1.33 Kumarinin Rezonans Yapısı

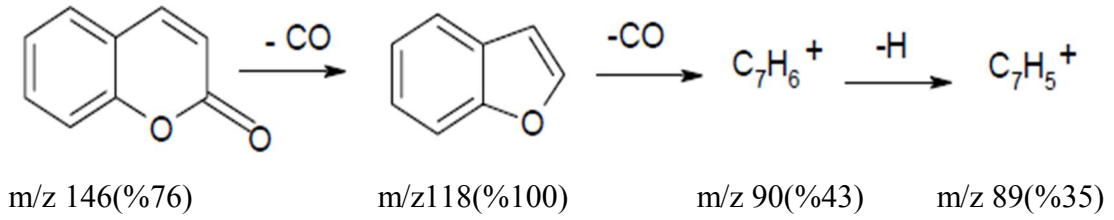
Doğal kumarinlerin önemli bir kısmında C-3 ya da C-4 pozisyonlarında bir süstitüent bulunur. C-4 de bir metil grubunun bulunması durumunda H-3 protonu 6,15 ppm de signal verir[54]. C-4 de bir aril bulunması durumunda ~6,0 ppm de[55] bir metoksi bulunmasında ise ~ 5.55 ppm değerinde signal tespit edilir[54]. C-3 de bir alkil grup varsa ve C-5 substitüe değilse H-4 ~7.65 ppm de görünür[56]. C-5 de bir oksijen sübsitüe grup varsa - 7.95 ppm de görünür[57]. C-3 de bir aril grubu varsa ve C-5 sübsitüe değilse H-4 ~7.5 ppm de görünür[58].

1.2.11.4 Kütle spektroskopisi

Kütle spektroskopisi (MS) kumarinlerin mol kütlelerinin ve bölünme ürünlerinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Kumarinin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesinden oluşan parçalanma ürünleri kumarinlerin yapısal aydınlatılmasında kullanılmaktadır.

Kumarinin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesinden, bir moleküler iyon (M^+ , m/z 146 %76) piki ve 28 kütle birimi daha düşük temel bir pik (m/z 118 %100) verdiği, Barnes Occolowitz[59] ve Vulfson[60] tarafından bulunmuştur.

İkinci iyon direkt olarak piron halkasından nötral bir partikül olan CO ayrılmasıyla oluşmaktadır[59,61]. Sonuçta oluşan iyonu benzofuran molekül iyonu yapısına sahip olduğu varsayılmaktadır[59,61]. Benzofuran iyonu, ilave olarak CO ve bir hidrojen atomunun birbirini takip eden ayrılmaları ile bozunmaktadır.

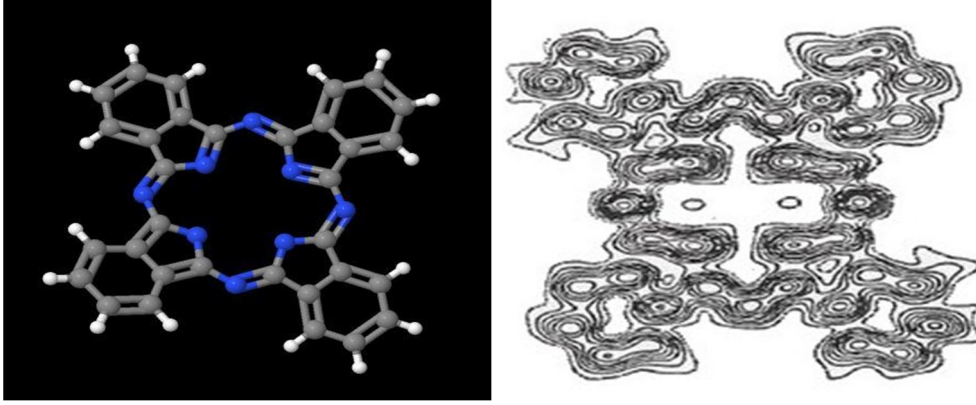


Şekil 1.34 Kumarinlerin Kütle Spektrum Fragmentleri

1.3 FTALOSİYANİNLER

“Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyeninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [62].

Ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır [63]. Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

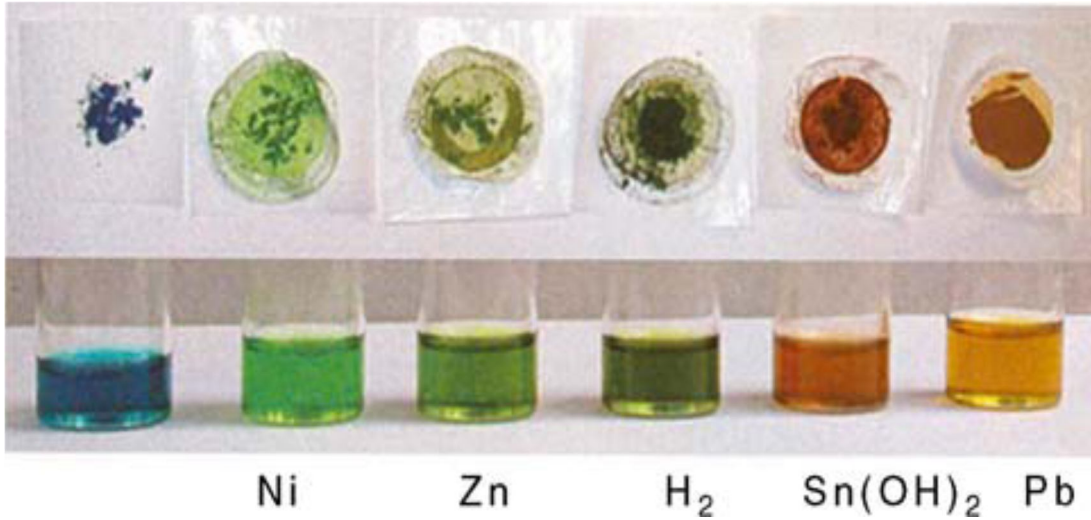


Şekil 1.35 Metalsiz Ftalosiyanin Ve X-ışını Kırınım Tekniğiyle Elde Edilmiş Elektron Yoğunluğu Haritası

Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler. Ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Bu yapılar en az 9 atomdan oluşur ve bunların en az 3’ü donör karakterlidir. Bu yapılar hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [64]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok taç eter türü sentezlenmektedir. Bunlardan birkaçı, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyeninlerdir [65]

1.3.1 Ftalosiyaninlerin yapısı

Ftalosiyaninler uzun zamandan beri bilinen, yüksek konjugasyonlu 18- elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Biçimsel olarak dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyaninlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir. Metalsiz ftalosiyaninler PcH_2 , metalli ftalosiyaninler ise PcM formülleri ile gösterilir. Ftalosiyaninler, hemoglobinin, klorofil a ve B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler [66].

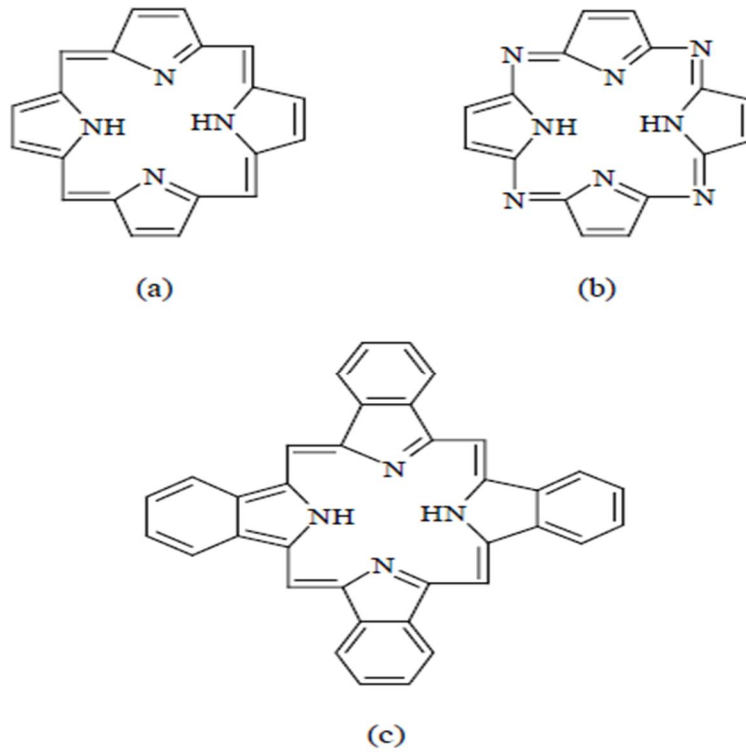


Şekil 1.36 Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyanin Örnekleri[67]

İlk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, yüksek sıcaklıkta *o*-cyanobenzenamid'in, ftalimid ve asetik anhidritten sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilen bu mavi pigment o zamanlarda pek ilgi görmemiştir. Ftalosiyaninlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve Van Der Weid tarafından *o*-bromobenzen ve bakır(I) siyanürün piridinli ortamda ısıtılması sonucu %23 verimle elde edilmiştir. Diesbach ve Van Der Weid sentezledikleri bu ftalosiyaninin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece kararlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin yapıları ilk kez 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır. Ardından Robertson sonuçları X-ışınları difraksiyon analizleriyle desteklemiştir.

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

Ftalosiyenin yapısı porfirin sistemine benzemektedir. Farklılıklar dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Bu yüzden ftalosiyenler tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılırlar. Porfirinler, ftalosiyenler, tetrabenzoporfirinler, ve porfirazinler, tetrapirel türevleridir.



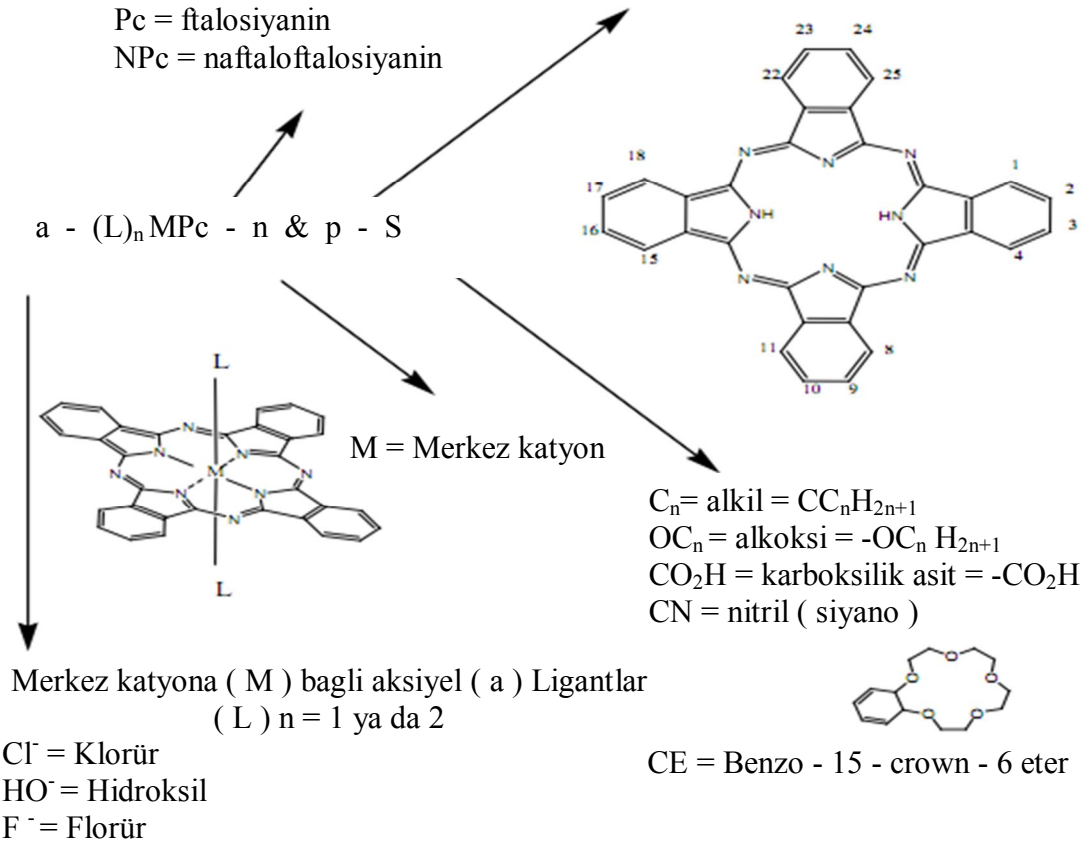
Şekil 1.37 Porfirin (a), Tetraazaporfirin, (b) Tetrabenzoporfirin (c) [68]

Ftalosiyenler kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahiptirler. Havada ve 400-500 °C'ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin etkisi ile makro halka parçalanmaktadır. Ftalosiyen grubu bileşikler, ftalosiyenin metal türevleridir. Molekölün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalo-ftalosiyenleri oluştururlar.

Monomerik ftalosiyenler UV/Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon bandları verirler. Bu pikler B bandı (Soret bandı) ve Q-bandıdır. Soret bandı 350 nm civarında, Q-bandı ise 700 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki absorpsiyon pikidir [69,70,71,72,73,64].

1.3.2 Adlandırma

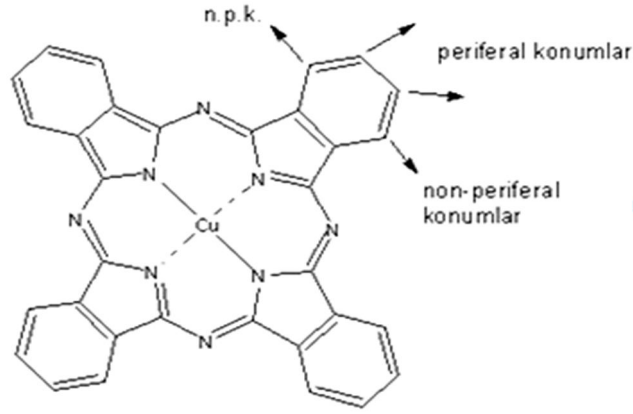
sübstitüentlerin numarasi ve pozisyonlari (n & p)
t= tetra(periferal)=2,9(10), 16(17), 23(24)
op= okta periferal= 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24
onp = oktanonperiferal = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22,



Şekil 1.38 Ftalosiyanin Molekülünde Adlandırma

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H₂Pc) veya yalnızca “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“ZnPc” gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi **Şekil 1.38’** de gösterilmiştir.

Makrosiklik substitusyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır [74].



Şekil 1.39 Ftalosiyanin Halkası Üzerinde Periferal Ve Non Periferal Konumlar

“t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-substituye bir ftalosiyanini belirler. Örneğin, metalsiz tetra-tersiye-butil ftalosiyanin “H₂Pc-*t*-tb” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış substituentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyaninatonikel(II) “NiPc-onp-C₆” olarak kısaltılır. Burada C₆ herbiri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, -C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil substituenti gösterir.

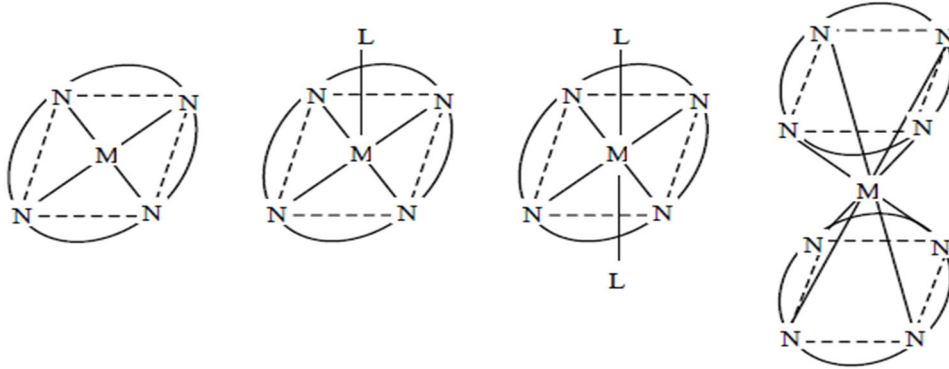
Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninatosilisyum(IV) dihidroksit, a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂ olarak kısaltılır.

1.3.3 Ftalosiyaninlerin genel özellikleri

1.3.3.1 Fiziksel özellikleri

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle oluşan molekül D_{4h} simetrisindedir [68]. Bazı metalli ftalosiyaninler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksinel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn²⁺, Pb²⁺ gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzleminin dışına çıkar [75]. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanin kompleksleri yapıldığında metalin (+2) değerliği

ftalosiyenin ile karşılaşırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur.



Şekil 1.40 Ftalosiyenin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi

- a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu b) Kare Tabanlı Piramit, Beş Koordinasyonlu c) Oktahedral, Altı Koordinasyonlu d) Sekiz Koordinasyonlu [76]

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyaninlerde 16 atom 18 π elektronik yapısıyla *Hückel* kuralına göre aromatik davranış göstermektedir [74], $18\pi (4n+2)$ elektronu ile konjuge sisteme sahiptir [77]. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır. Makrosiklik halkadaki 18 π elektron sistemi UV/Vis’de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olmaktadır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500 °C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’den önce dekompoze olmazlar [78]. Ftalosiyaninler kristallenebildiğinden ve sublimleşebildiğinden çok saf elde edilebilirler. Ftalosiyaninlerin, kristal modifikasyonları, metal iyonlarının, periferik ve eksenel substituentlerini değiştirilmeleri veya herhangi bir elektron akseptörle doplanmaları halinde, yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler.

1.3.3.2 Kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler *o*-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilirler. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır.

Ftalosiyenin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yerdeğiştirmesi sonucu ve periferel pozisyonlara çeşitli sübstüentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir [79].

Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere oranla daha yüksek olmaktadır. Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük yada büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å' dur. Metal içeren ftalosiyenler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent ftalosiyenler.

Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyenleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyen elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değıştirir ve yeni bir ftalosiyen oluşur. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değışiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyenin molekülü arasındaki bağıın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

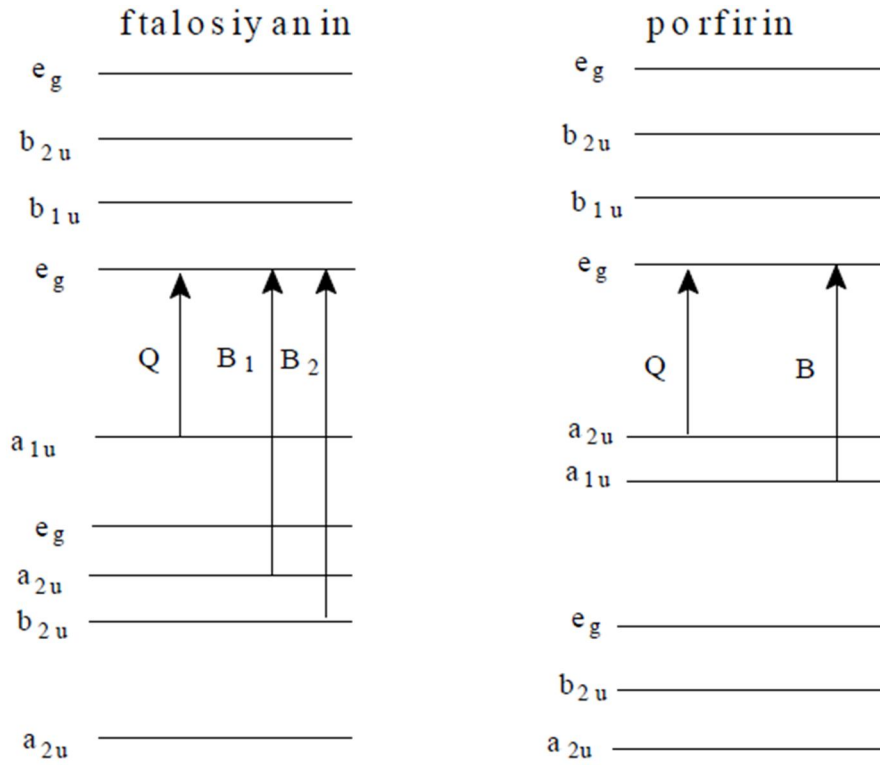
Ftalosiyenler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyonadaki substitue gruplar sayesinde [80,81], sulfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [82]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyenler ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda

herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmektedir[83]. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına hacimli substituentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Metalli ftalosiyaninlerde, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır. Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşür ve makrohalka bozunur. Fakat, benzen halkalarına bağlanan nitro, siyano grupları, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren substituentler, fenilsulfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyaninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [84]. Ftalosiyaninler kolaylıkla sülfolanır fakat nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

1.3.3.3 Elektronik yapısı

Bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlı olarak ftalosiyaninlerin UV/Vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı değişir. Benzer elektronik geçişler porfirin ve pofirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir. Şekil 1.41, Porfirin ve ftalosiyanin halkalarının absorbsiyonlarında Q ve B bandlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrilerin $^1A_{1g}$ veya ^1Eu simetrilerinden biri olabileceğini gösterir [73].



Şekil 1.41 Ftalosiyaninlerin Ve Porfirinlerin Absorbsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler

Ftalosiyaninler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir[85]. Ftalosiyanin halkasında bağlı durumda bulunan pirol ünitesindeki dört imino azotu porfirinlerle ftalosiyaninler arasındaki önemli bir farklılıktır. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $\rightarrow\pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyaninlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

1.3.3.4 Manyetik özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyaninlerin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir [86]. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyaninlerin, katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler gözlenmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli, kritik sıcaklığın üstünde, yalnız paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturmaktadır.

β -CuPc'nin kristal yapısında tek boyutlu manyetik etkileşimler, Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninlerde, manyetik özellik göstermektedirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri göstermektedir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir [87]. Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde, görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

1.3.3.5 Ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri

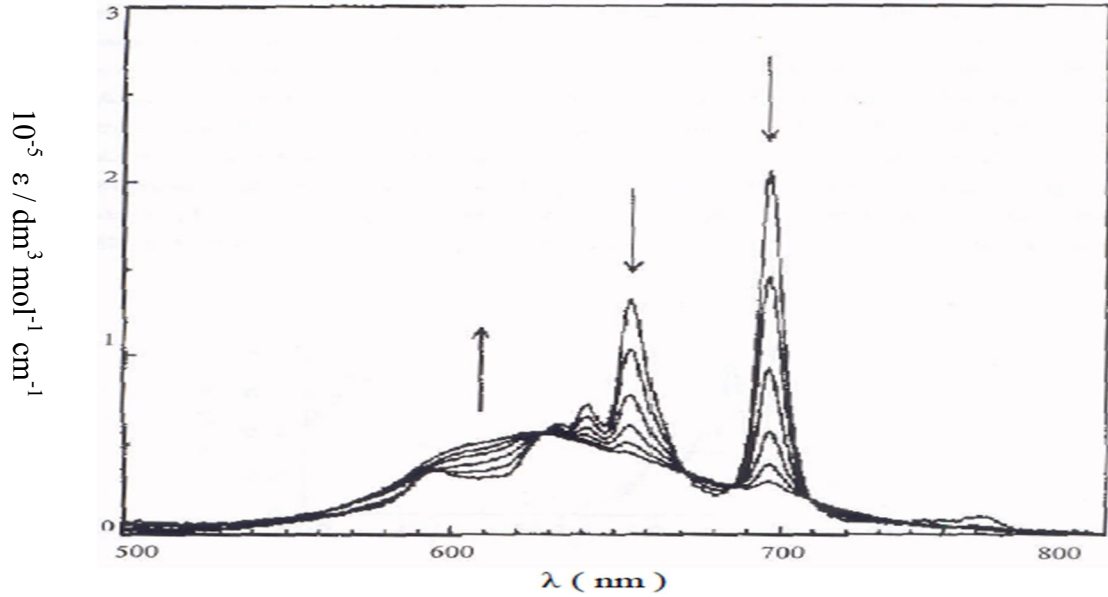
Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyaninin metalsiz ya da metalli ftalosiyaninin oluşu ve makrosiklik birim

içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [88].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferik substituent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyaninlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyaninin agregasyona uğramasına sebep olur [88,89].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis (3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanınin (Pc-H₂) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 1.42).



Şekil 1.42 PcH₂'nin Dodekan Çözeltisinde Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu Konsantrasyon Aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). Okların Yönü Konsantrasyon Artışını Göstermektedir.

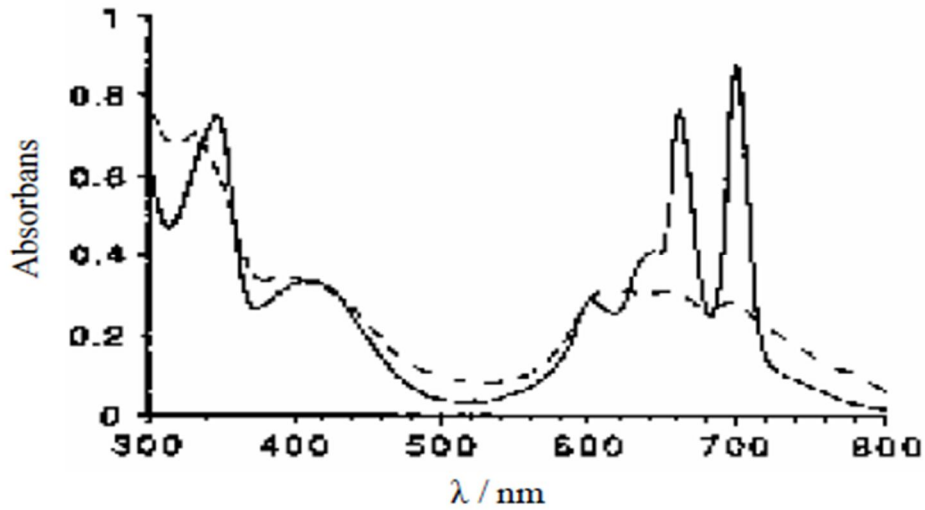
Çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [90].

Kullanılan çözücünün polarlığıyla da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanınlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV/Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 720 nm' deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm' deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV/Vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları

büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanimlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [91].

Metaloftalosiyanimler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm' de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metaloftalosiyanimlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [88].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanimin 25 °C' deki UV/Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm' de yayvan bir band gözlemlemişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C' ye çıkartıldığında UV/Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm' de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil.1 43) [92].

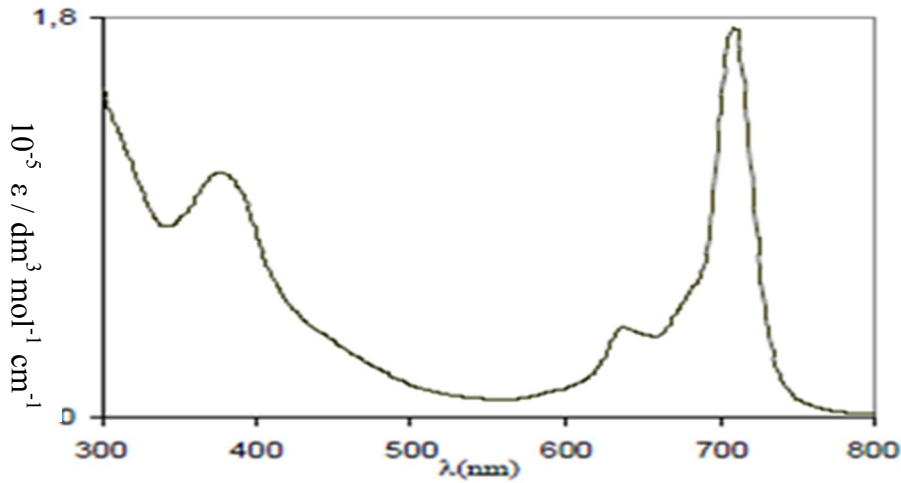


Şekil 1.43 Metalsiz Ftalosiyanimin Kloroform İçinde 25 °C'de (- -) ve () 50 °C' de Elektronik Absorbsiyon Spektrumu

1.3.4 Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

1.3.4.1 UV/Vis spektroskopisi

Ftalosiyaninler için UV/Vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifiktir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır. Ftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet vermektedir [93].



Şekil 1.44 D_{4h} Simetrisindeki Ftalosiyanin Kompleksleri İçin Beklenen Genel UV/Vis Spektrumu

1.3.4.2 ^1H -NMR spektroskopisi

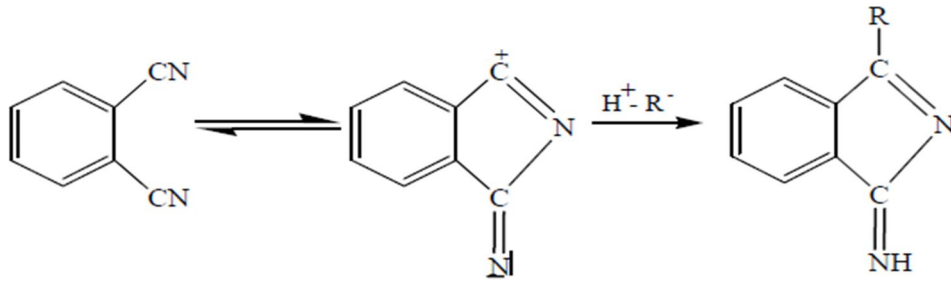
Makrosiklik π -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı ftalosiyaninler diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların ^1H -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [94]. Ftalosiyaninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [95].

1.3.4.3 IR spektrumları

Ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [96]. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanimin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Farklı metalli ftalosiyanimlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyanimlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

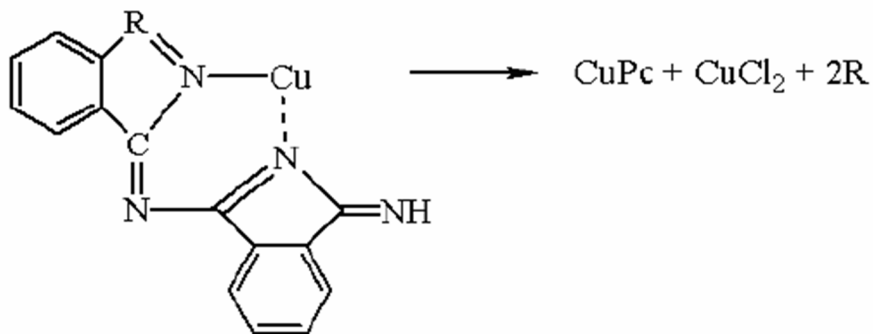
1.3.5 Ftalosiyanimlerin oluşum mekanizması

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanim sentezinde ara ürün olan izoindolin ve polizooindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazık bir izoindolin oluşmaktadır.



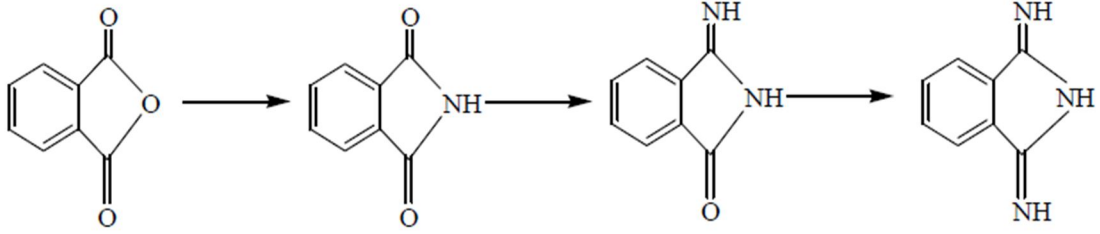
Şekil 1.45 Ftalosiyanim Sentezinde Oluşan Ara Ürünler

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbon sülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizoindolinlerin bir metal iyonu ile kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanim sentezi gerçekleşmiş olur.

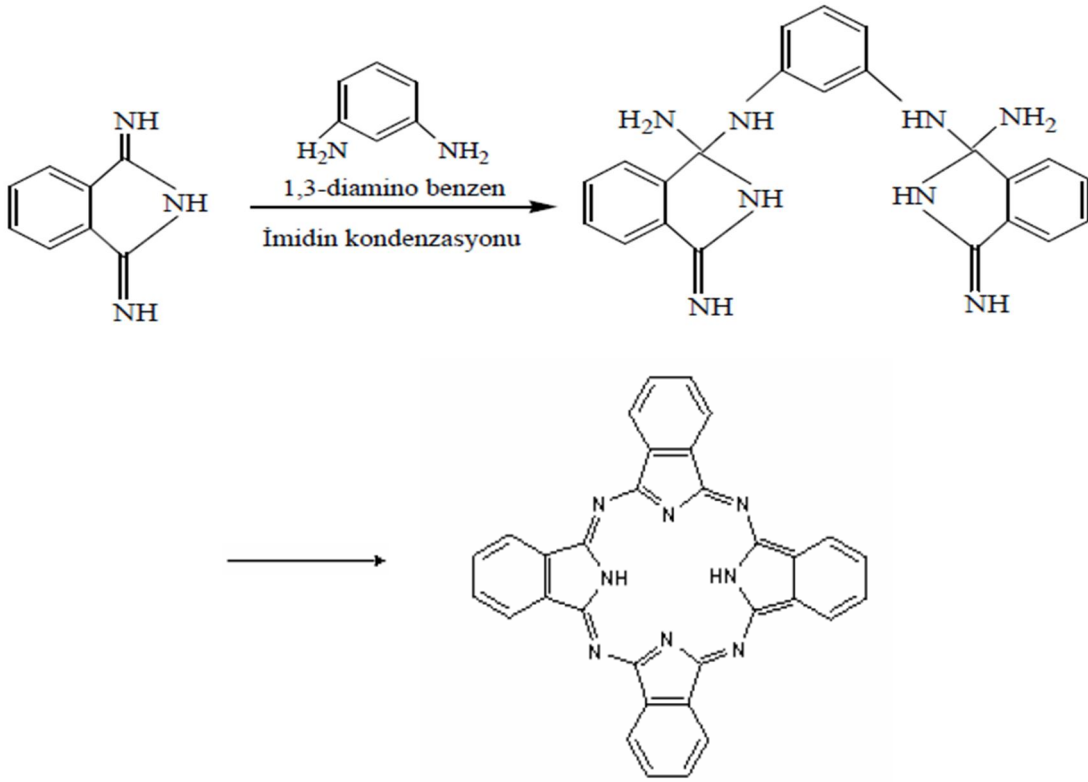


Şekil 1.46 Ftalosiyanimlerde Halka Oluşum Mekanizması

Ftalik asit anhidritten ya da ftalik asit türevlerinden üre ile ftalosiyanın sentezinde, birkaç kademe ara üründen sonra izole edilebilen 1,3-diiminoizindolinler ilk ara ürün olarak kabul edilmesi gerekmektedir [97].



Şekil 1.47 Ftalik asit anhidrit üzerinden ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler



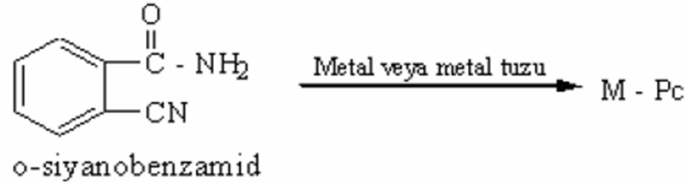
Şekil 1.48 1,3-diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi Oluşan Ara Ürünler

Bu duruma göre ftalosiyanın oluşmadan önce dört ftalonitril yapısı sırasıyla; dimer, trimer, tetramer (Pc) yapılarını oluştururlar. Oluşum sırasında bu ara ürünlerin bir kısmı kanıtlanabilmiştir. Bazılarının oluşumu ise ispatlanamamıştır [97].

1.3.6 Ftalosiyaninlerin sentezi

1.3.6.1 Simetrik ftalosiyaninlerin sentezi

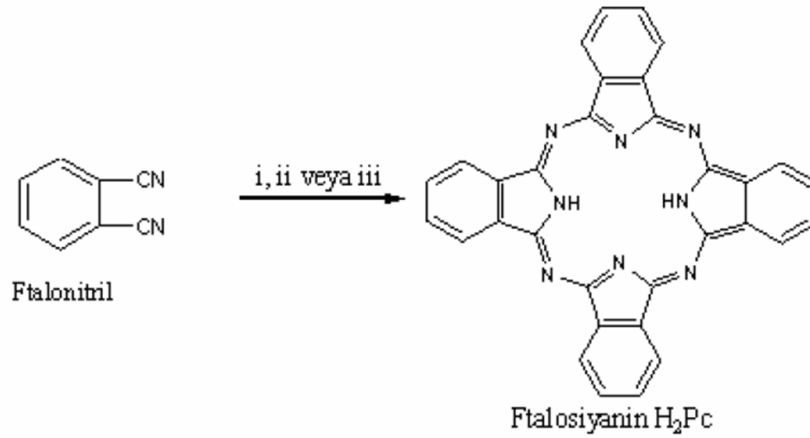
Ftalosiyaninlerin tesadüfen eldesinde kullanılan o-siyanobenzamidden eldesi haricinde birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir.



Şekil 1.49 o-siyanobenzamidden ftalosiyanin eldesi

1.3.6.2 Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi

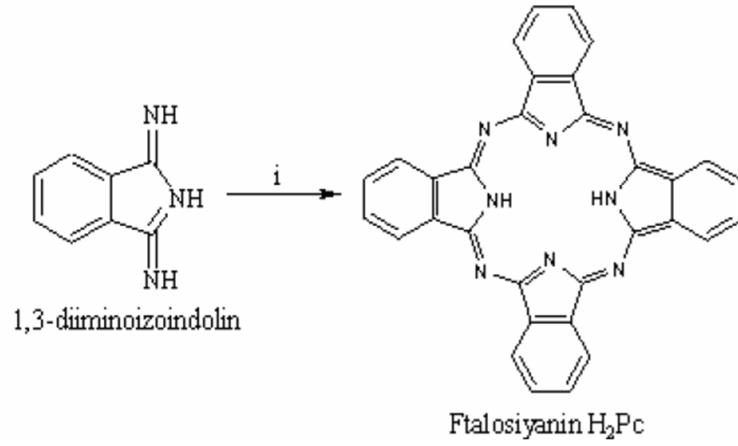
Bu metodda, elementel metal, metalhalojenürler (MX_2) veya metaloksit [$M(OR)_2$] kullanılır. Reaksiyon yüksek sıcaklıktaki bir çözücü ortamında yapılır. Bu metodda bir başka reaksiyon şekli de ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda çözüldükten sonra amonyak gazı geçirilmesidir.



Şekil 1.50 (i) Lityum (Li), Pentanol, Isı, Daha Sonra Sulu Fazda Hidroliz, (ii) Hidrokinonla Eritme, (iii) DBN ile Isıtma

1.3.6.3 1,3-Diiminoizindolinden ftalosiyanin sentezi

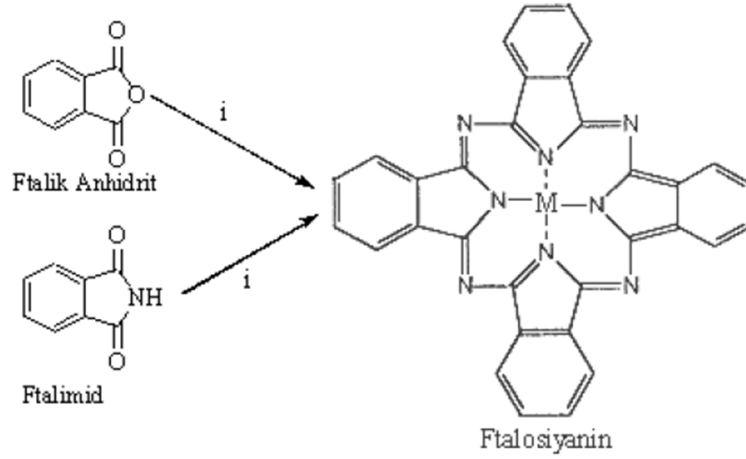
1,3-diaminoizindolinin formamid gibi uygun çözücünde, metal tuzu varlığında, metalli ftalosiyanin verebildiği gibi, 2-N,N-dimetilaminoetanol ile metalsiz ftalosiyanin de verebilmektedir.



Şekil 1.51 (i) Yüksek Kaynama Noktalı Alkol

1.3.6.4 Ftalik anhidrit veya ftalimidden ftalosiyanin sentezi

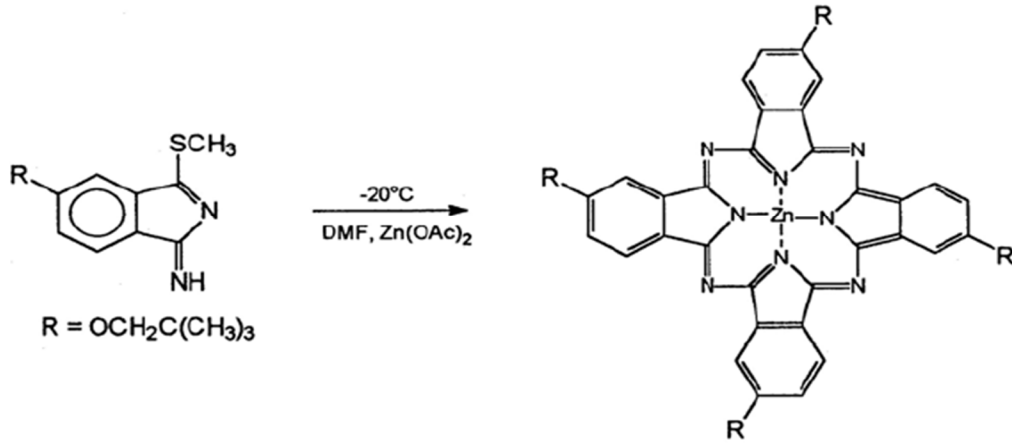
Nitrobenzen gibi çözücü üre ve metal tuzları kullanılarak 180-200°C’de ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir.



Şekil 1.52 (i) Üre ve Metal Tuzuyla Yüksek Kaynama Noktalı Bir Çözücü İçinde Isıtma İle Eldesi

1.3.6.5 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi

1-Amino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolinin oda sıcaklığında 2-N,N dimetilaminoetanol ile karıştırıldığında tetrasüstitüeftalosiyanin sentezi % 5-18 verimle gerçekleşmektedir. Ayrıca reaksiyon ortamına -20 °C’de çinko ilave edildiğinde çinko ftalosiyanin elde edilmektedir.

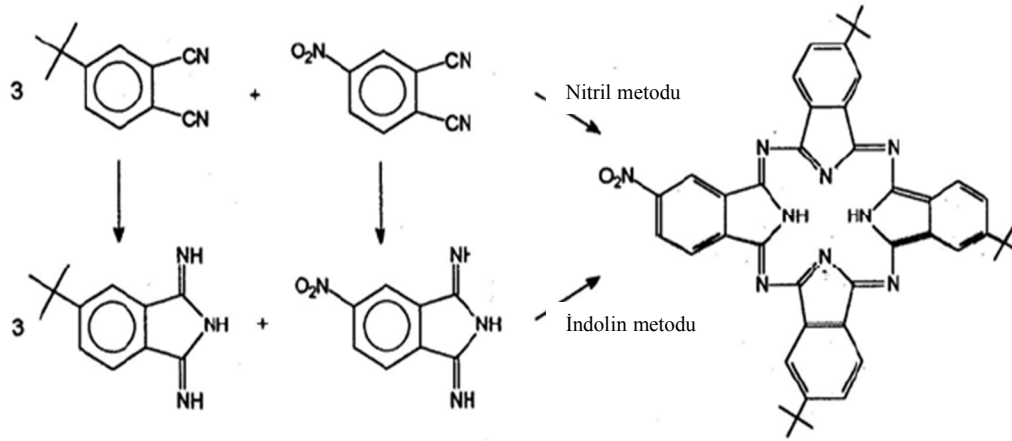


Şekil 1.53 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi

1.3.6.6 Asimetrik ftalosiyanın sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Genel olarak 4 farklı sentez yöntemi vardır.

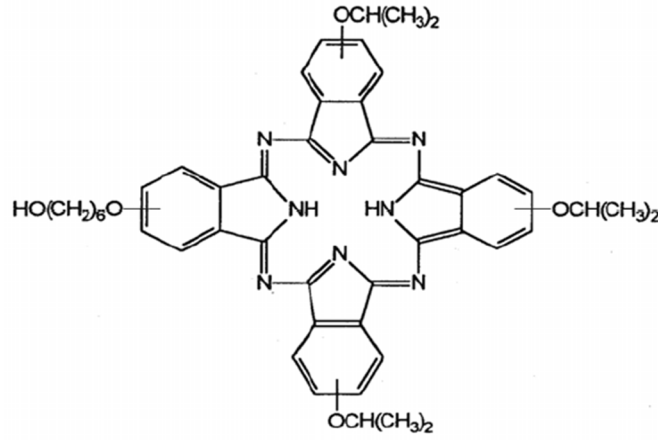
I) İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizindolenin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi metodudur. Örnek olarak mononitrotri-*t*-butil ftalosiyanın sentezi verilebilir[97].



Şekil 1.54 Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

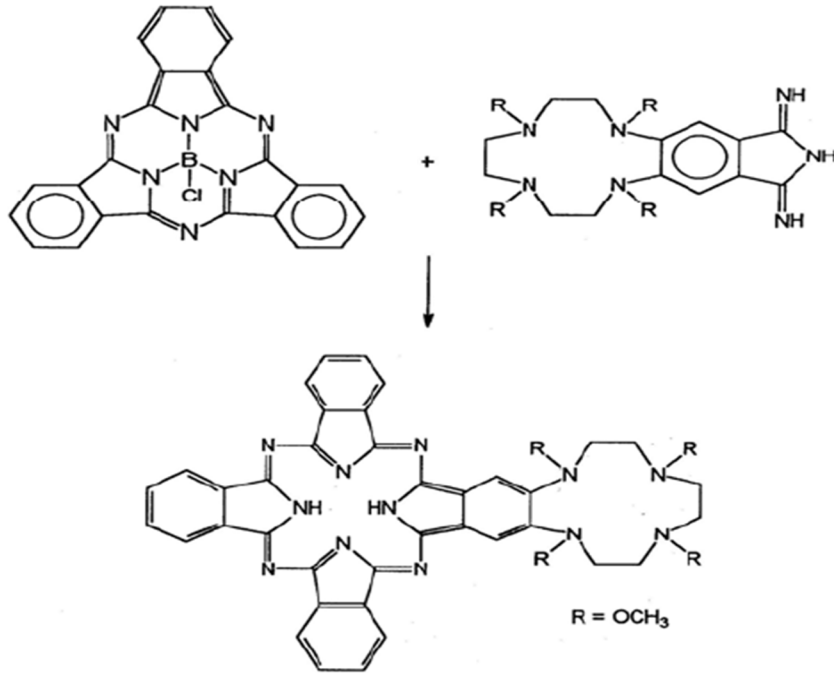
II) Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan

asimetrik ftalosiyanin sentezidir. Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir.



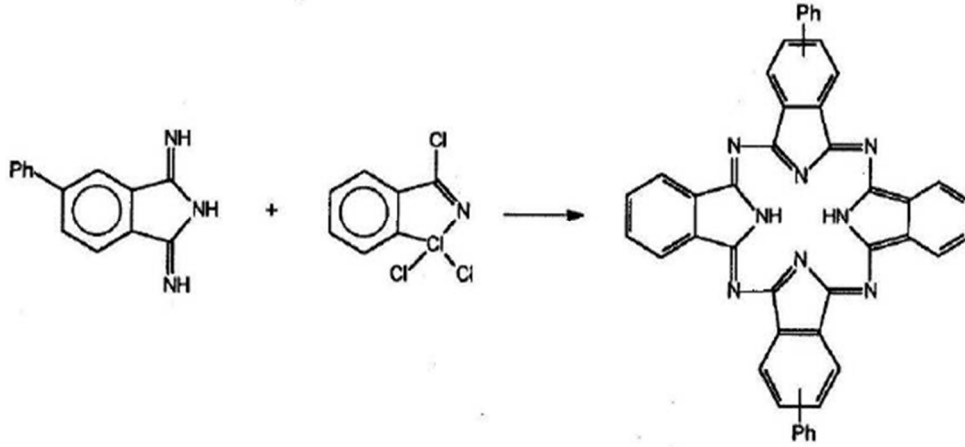
Şekil 1.55 Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin

III) Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyanin adı verilen bir makrosiklik molekül oluşumu üzerinden asimetrik ftalosiyanin eldesidir.



Şekil 1.56 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

IV) Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir.



Şekil 1.57 Yarı Simetrik Ftalosiyenin Sentezi

1.3.7 Ftalosiyanın saflaştırılması

Klasik yöntemde sübstitüentsiz ftalosiyanın türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan ftalosiyanın çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılmasıdır. Ancak bu yöntemler substitüe ftalosiyanınler için pek kullanılmaz. Çünkü bu bileşiklerin çoğu sülfirik asitli ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırılmaları da mümkün olmamaktadır. Ayrıca substitüe ftalosiyanınlerin mol kütlelerinde meydana gelecek artış, substitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimini artıracaktır. Bu etkileşimin artması, bu tür ftalosiyanınlerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılmasını mümkün kılmamaktadır [98]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanınler, derişik HCl' de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltisi ilavesi ile yeniden çöktürülür. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle saflaştırma yapılabilir. Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla da saflaştırma yapılabilir.
- Jel peritasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.

- Süblimasyon tekniği uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [99].
- Çözünabilen ftalosiyaninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırma mümkündür [98].

Ftalosiyaninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanmaktadır. Agregasyon, TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir (HPLC). Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisi molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemde karşılaşılan muhtemel sorun ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük mol kütleli safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaımasıdır [100].

Çözünür olmayan substitue ftalosiyaninler, çeşitli çözücüler ile yıkanarak saflaştırılabilirler. Ancak bu uygulamada çözünür olmayan safsızlıklarda madde ile birlikte kalacaktır. Çözünür substiue ftalosiyaninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Fakat bu durumda da safsızlığın ftalosiyaninle birlikte çözünme olasılığı bulunmaktadır [100].

1.3.8 Ftalosiyaninlerin uygulama alanları

“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici absorbsiyonlardan, moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden, molekül yapıdaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulunmaktadır [101]. Ftalosiyaninlerin fotokopi makinalarında fotoiletken madde olarak kullanılmaları bu türler üzerindeki ilginin artmasına neden olmuştur. Ftalosiyaninler üzerine çalışmaların devam etmesiyle çeşitli alanlarda gelişim ve ilerlemeler kaydedilmiştir. Ftalosiyaninlerin yaygın kullanım alanları:

- 1) CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc gibi türler kimyasal sensörlerde duyarlı, algılayıcı elementler olarak, MgPc ince filmleri yüksek

duyarlıklı gaz sensörlerde, özellikle ikili ve üç-katlı ftalosiyeninler de voltametik sensörler olarak,

- 2) Elektrokromik görüntüleme aygıtları olarak,
- 3) Kanseri tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar için fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak,
- 4) Optik bilgisayar okuma-yazma disklerinin uygulamalarında,
- 5) Sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak [102],
- 6) Yakıt hücresi (H_2 ve O_2 ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) uygulamaları için elektrokatalizde,
- 7) Fotoelektrokimyasal özelliklere sahip $Zn(II)Pc$ türleri, Enerji üretimi için fotovoltaiik hücre elementleri olarak,
- 8) Sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında,
- 9) Yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar.

Bu uygulamalar için yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda ftalosiyeninlerin üstünlükleri;

- Termal ve kimyasal kararlılıklarına
- Yoğun renklerine
- Redoks özelliklerine
- Katalitik, elektronik ve optik özelliklerine
- Toksik olmamalarına bağlıdır.

1.3.8.1 Boya

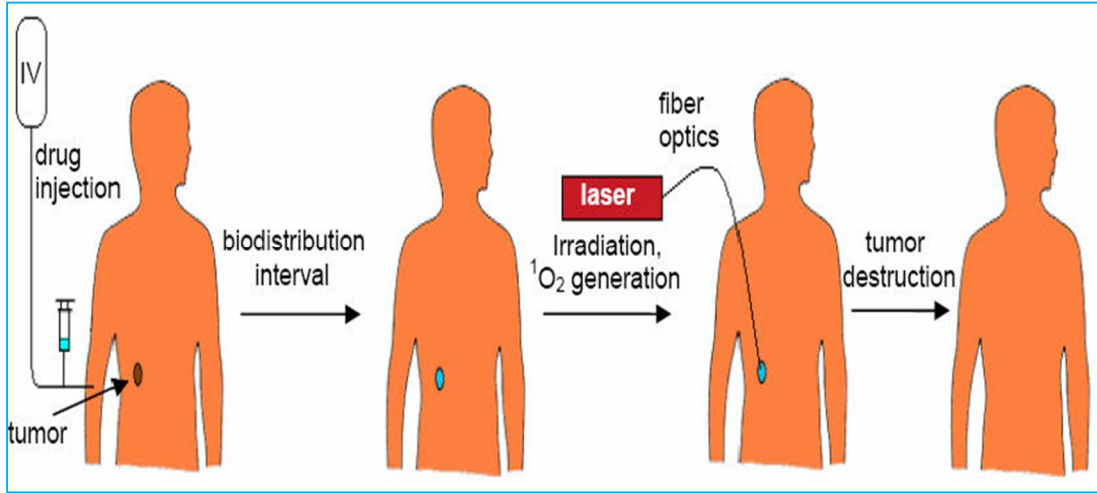
Ftalosiyeninler, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemelerde), plastik ve metal yüzeylerini renklendirmede, elbise ve kumaş türleri için boya maddeleri olarak kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir.

Çoğu tür ftalosiyenin boyaları toksik özelliğe sahip değildir. Örneğin; $CuPc$ türü, Almanya'da gıda boyası olarak kullanılmaktadır. Yine bu türler Amerika'da kontakt lenslerin boyanmasında da kullanılmaktadır. Aynı zamanda yiyeceklerin paketlenmesi ve hazırlanmasında kullanılan polimerik kaplama maddeleri için renklendirici olarak da kullanılabilmektedirler [102].

1.3.8.2 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi (PDT), ilgili lezyonun fotosensitizör ajanlarla duyarlı hale getirilmesi ve uygun dalga boyuna sahip ışık kaynakları ile ışığa maruz bırakılması prensibine dayanan bir tür kemoterapidir.

İlk olarak fotosensitizör madde hastaya enjekte edilir ve bir biyodağılım süresi geçmesi için beklenir. Bu surede fotosensitizör madde seçili olarak kanser hücrelerinde birikir ve uygun olan tümör/normal doku oranına erişir. Daha sonra kanser hücrelerine fiber optikler ile kırmızı ışık veya yakın-IR ışıması gönderilir. Bu ışığı fotosensitizan madde absorbe ederek aktif hale geçer ve daha reaktif oksijen türlerini üretir ($^1O_2$). Bu oksijen türleri de kanser hücrelerini yok eder [103].



Şekil 1.58 Fotodinamik Terapinin Aşamaları

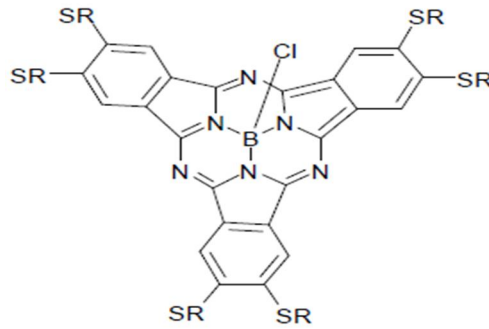
1.3.8.3 Reaksiyon katalizleme

Redoks-aktif metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Katalitik olarak ekolojik problemlerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadırlar. Otomobil eksozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi yada fabrika bacalarından havaya bırakılan kükürtdioksitin yükseltgenmesi ile zararlı etkilerinin yok edilmesinde [104], çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin yok edilmesinde, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenme problemini ortadan kaldırmak için çok kararlı ve uzun süreli katalizör olarak da kullanılmaktadırlar [105].

1.3.9 Ftalosiyanin türleri

1.3.9.1 Subftalosiyaninler (SubPc)

1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyaninler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir. Şekil 1.59’da görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.

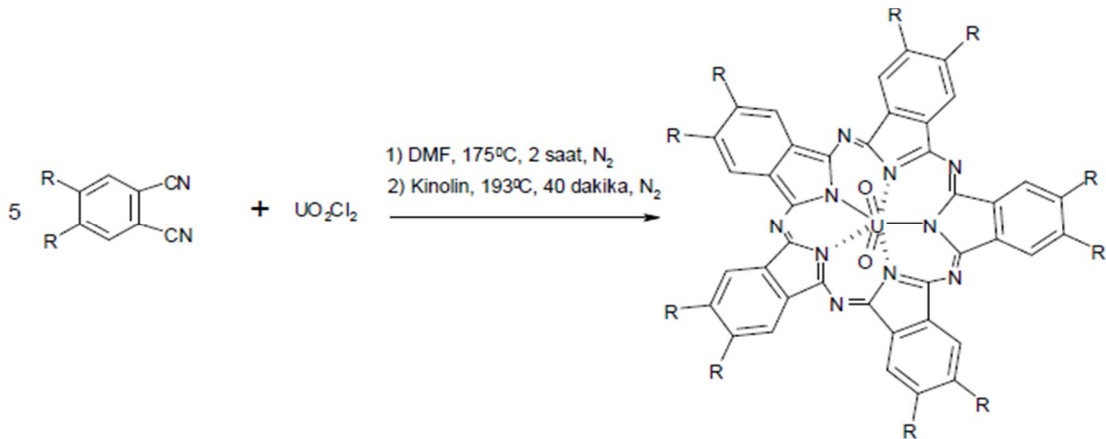


Şekil 1.59 Bir Subftalosiyanin Örneği

Subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva ettikleri için UV/Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorbsiyon pikleridir. Subftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir [106,107,108].

1.3.9.2 Süperftalosiyaninler (SüperPc)

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SüperPc) elde edilmektedir.



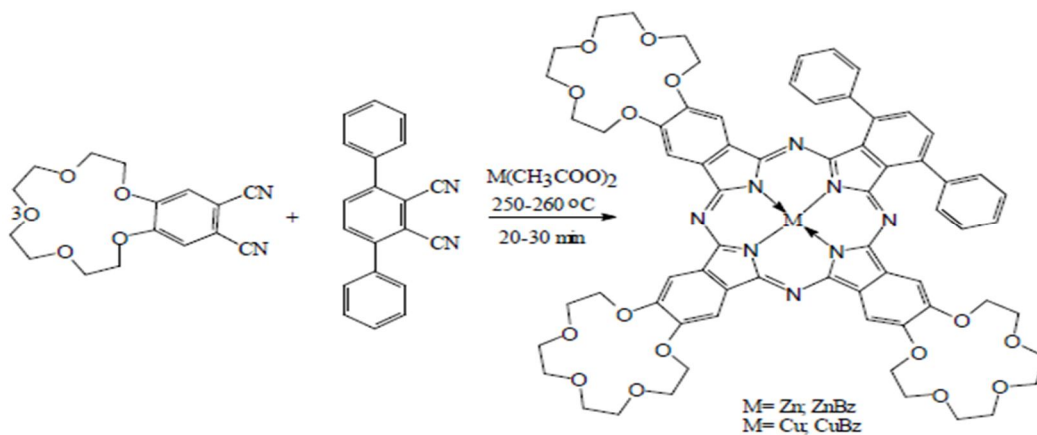
Şekil 1.60 Süperftalosiyanin Sentez Reaksiyonu

Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşmaktadır. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm' de bir band, 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar bir band gözlenir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, süperftalosiyeninlerin diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştıklarını göstermektedir.

Süperftalosiyeninlerin, metalli ftalosiyeninlerin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyeninden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine dönüşmesine neden olmaktadır [109,110,111].

1.3.9.3 Asimetrik ftalosiyeninler

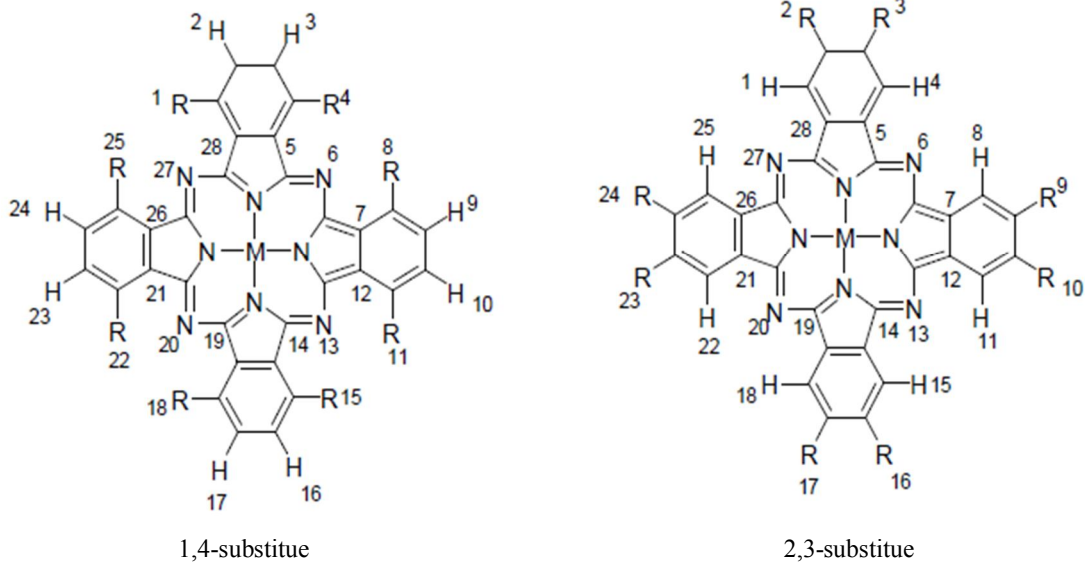
Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substítue) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 1.61) [112]. Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar. İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden simetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [100], subftalosiyeninlerin büyümesi [70], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyonudur [113].



Şekil 1.61 Asimetrik Ftalosiyenin Sentez Reaksiyonu

1.3.9.4 Çözünebilir ftalosiyaninler

Ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırılabilmektedir [114].

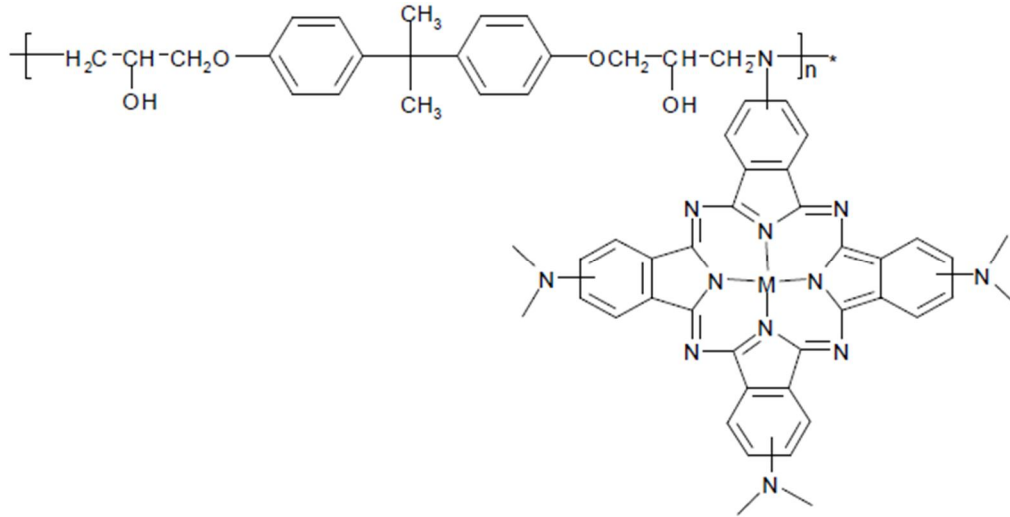


Şekil 1.62 Çözünebilir Ftalosiyanin Örnekleri

Tetra ve oktasubstitue çözünür ftalosiyaninler üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha fazladır. Bu durum tetra substitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesinden kaynaklanmaktadır [115]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptirler [116].

1.3.9.5 Polimer ftalosiyaninler

Polimer ftalosiyaninlerin mol kütleleri, diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça büyüktür. Ftalosiyanin içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyaninin polisitiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [117].



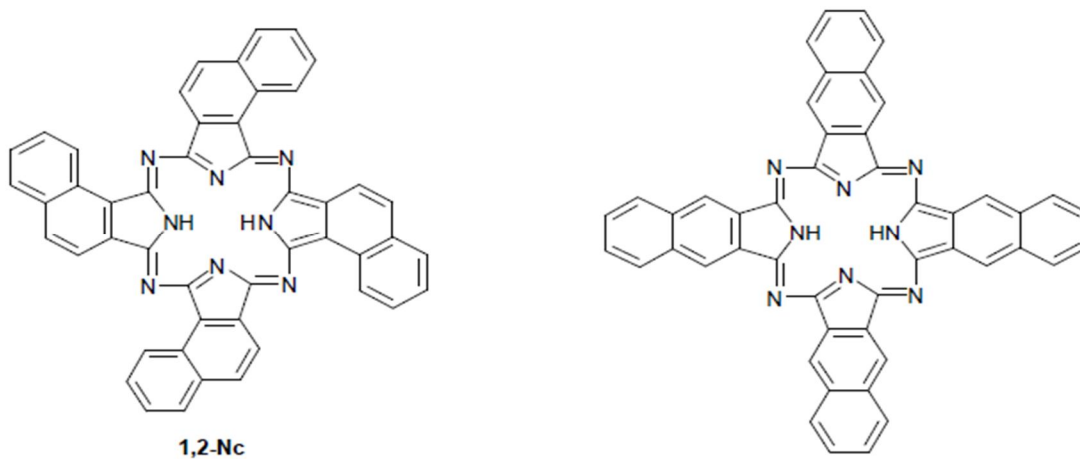
Şekil 1.63 Ftalosiyanın Bir Yan Grup Vastası ile Bir Polimer Zincirine Bağlanması

Polimer ftalosiyanimler 500 °C’ ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük mol kütleli ftalosiyanimlerinkinden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler, gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyanimler , bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Polimerik tarzdaki ftalosiyanimlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanim türlerine göre oldukça azdır [118].

1.3.9.6 Naftaftalosiyanimler

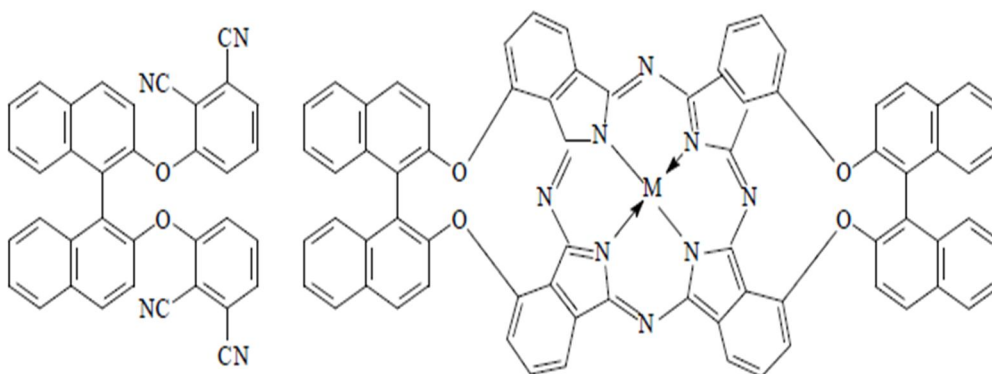
Ftalosiyanimlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyanimlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. UV/Vis spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [109,119].



Şekil 1.64 1,2- ve 2,3-Naftalosiyani Bileşikler

1.3.9.7 Kiral ftalosiyani

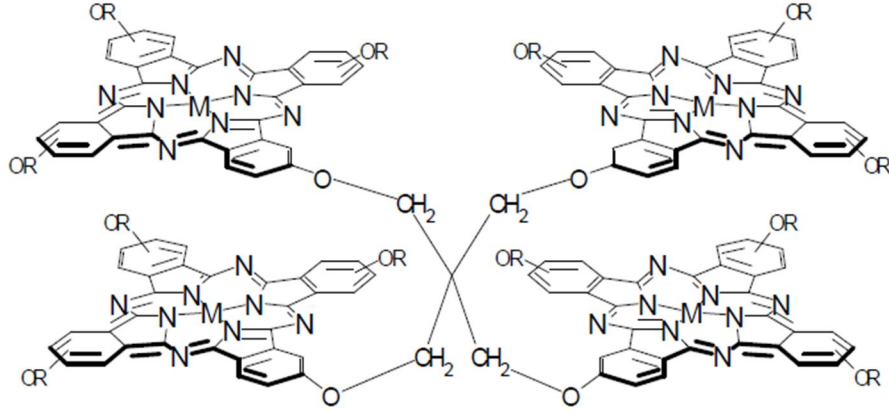
Ftalosiyanielerde kiralite genelde incelenmeyen bir parametre olmasına rağmen bazı durumlarda kiral ftalosiyani daha cazip özelliklere sahiptirler. Mesela, kiral ftalosiyani kendiliğinden agregasyona eğimli olduklarından tek boyutlu olarak istiflenebilirler [120].



Şekil 1.65 Kiral Ftalosiyani Sentezinde Kullanılabilecek Yeni Bir Başlangıç Bileşiği Ve Bundan Sentezlenen Kiral Bir Ftalosiyani

1.3.9.8 Çok çekirdekli ftalosiyani

Dimerik ve polimerik ftalosiyani türevleri, oksijen indirgemede mononükleer türevlerine göre daha etkilidirler. Bu nedenle bu tür ftalosiyani elektrokatalitik olarak kullanımları açısından oldukça önemlidirler [121].



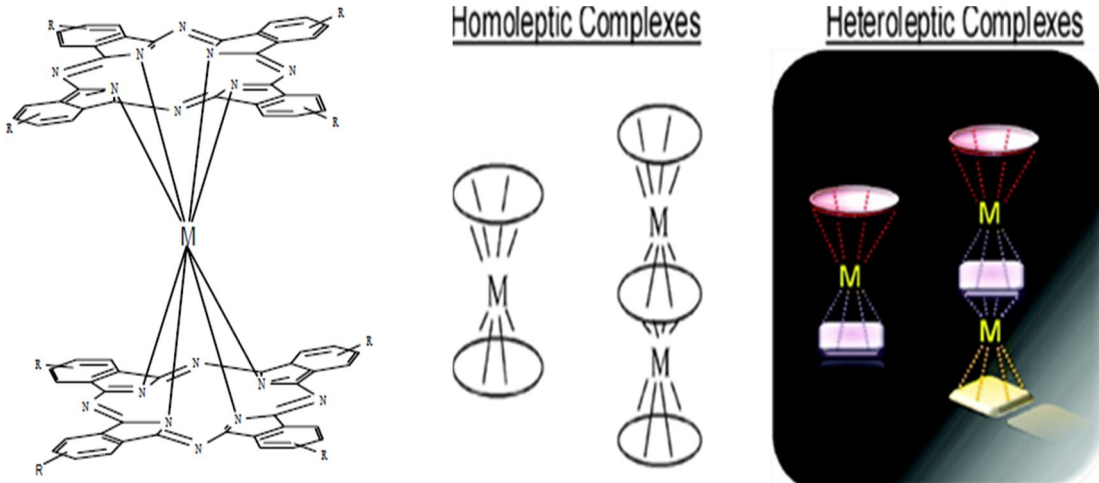
Şekil 1.66 Çok Çekirdekli Ftalosiyanın

1.3.10 Çok halkalı ftalosiyanınlar

Üst üste duran ftalosiyanın halkaları birbirlerine çeşitli ara bağlantı elemanı ile bağlanır. Bu bağlantı elemanları bileşiğin kendi yapısının bir uzantısı olabileceği gibi (sepet, clamshell vb.) hariçten halkaların arasına giren metallerden de olabilmektedir.

1.3.10.1 Sandviç tipi ftalosiyanınlar (MPC_2)

Lantanit metal iyonları (Lu^{+3} gibi) iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluştururlar. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış ftalosiyanın halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler [122].

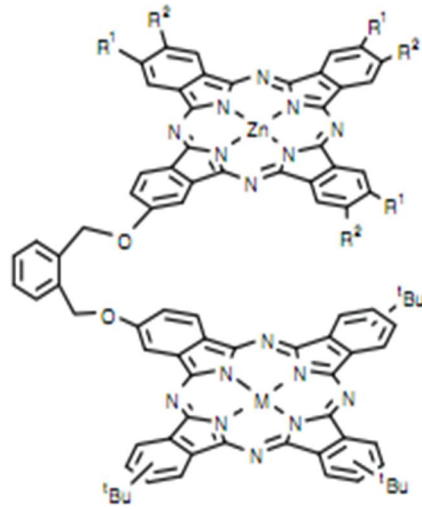


Şekil 1.67 Homoleptik ve Heteroleptik Ftalosiyanınların Temsili Çizimi [123]

Bu tür yapılarda; uç grup olarak; $-C_{10}H_{21}$, $-CH_2OC_6H_{13}$, $-OC_9H_{19}$ gibi gruplar kullanılırken, metal merkezi olarak; 9 koordinasyon sayısına sahip geçiş metalleri ile aktinitler ve İtiryum, Zirkonyum, Hafniyum, Kalay, İndiyum, Titanyum, Civa, Bizmut gibi yüksek koordinasyona ulaşılabilir metaller kullanılarak dubleks ve tripleks ftalosiyanın kompleksleri oluşturabilmektedir. Lantanid ve aktinid türevleri de ağırlıklı olarak çalışılmıştır [124, 125-129]. Bu türlerin hazırlanmasında en basit yöntem; bir metal tuzu ve ftalonitril karışımının $280-290^{\circ}C$ 'de ısıtılmasıdır. Ayrıca bis(ftalosiyaninato)lantanid(III) komplekslerinin, iki ftalosiyanın halkası üzerinde delokalize olmuş bir π -orbitalinde ortaklanmamış bir elektron bulunduğu için kararlı radikaller oluşturduğu bilinir. Katı fazda bu kompleksler, ortaklanmamış bu elektron yüzünden iletkenlik gösterirler.

1.3.10.2 Clamshell (İstiridye) tipi ftalosiyaninler

İki asimetrik ftalosiyanın halkasının üst üste duracak şekilde (çift çeneli istiridye kabuğu gibi) oluşturdukları yapıya clamshell tipi ftalosiyanın denmektedir [130]. Clamshell ftalosiyanınlar solvent ortamında yüz yüze dururlar. Biyokimyasal prosesler için emsalsiz katalizörlerdir [131].



Şekil 1.68 İstiridye Tipi Ftalosiyanın

1.4 SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLER

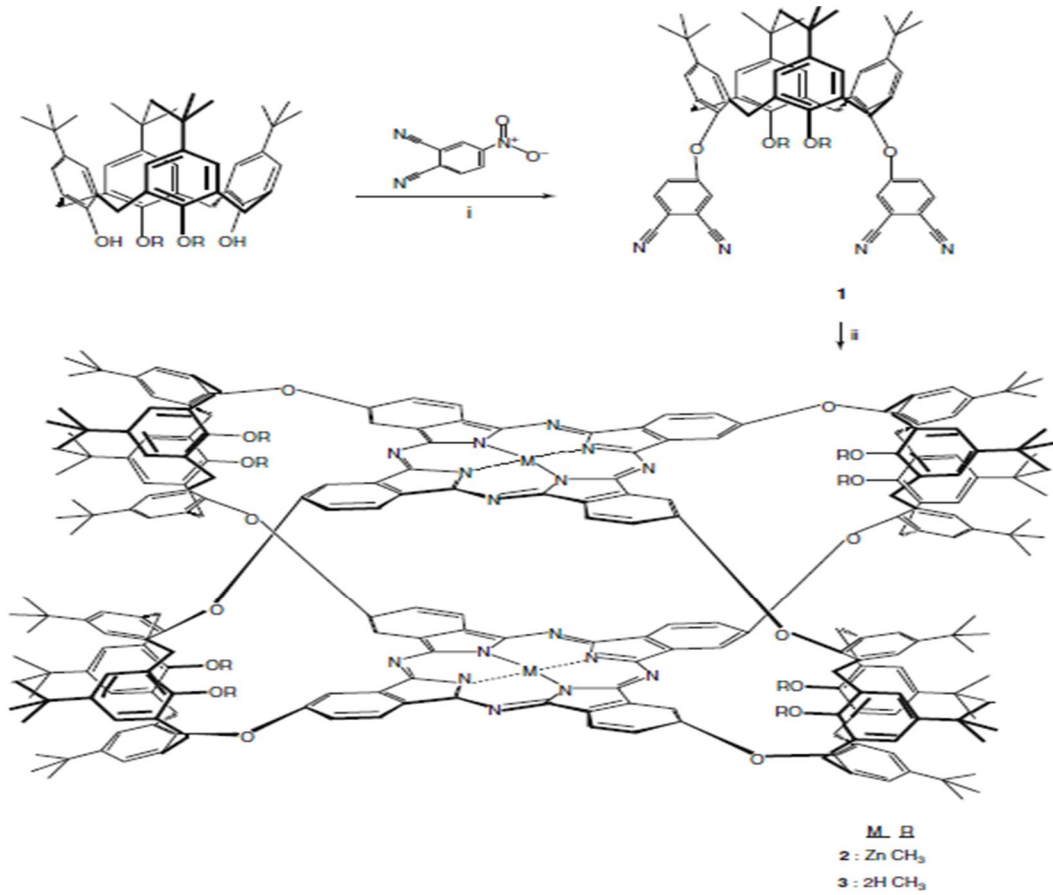
Ftalosiyanınler ilk yayınlandıklarından bu yana 100 yıllık tarihi olan benzersiz sentetik makro halkalı olup, teknolojinin birçok alanında artan ilgi odağıdır. Sepet-tipi ftalosiyanınler, bileşiklerin yeni bir sınıfı olarak, çok kısa bir süre önce yayınlanmış olup, literatürde oldukça az rastlanmaktadır. Ancak gelişmeler, bu tip ftalosiyanınlerin teknolojinin çeşitli alanlarında uygulanacağını göstermektedir. Bu bölümde, hem sepet-tipi Pc'nin sentezi, karakterizasyonu ve hem de özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan bazı metotlar açıklanacaktır.

Sepet-tipi Pc'lerin ilki 2002 yılında Tomilova ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. [132, 133]. Bu yeni tip Pc'de karşılıklı iki Pc monomerinin her bir benzen halkasının çevresel konumlarında dört köprü fonksiyonel grubu bulunmaktadır. İki Pc halkası arasındaki mesafe ve kimyasal ve fiziksel özellikler bu halkayı oluşturan bileşenlere bağlı olup, ana monomerlerden önemli oranda farklılık göstermektedirler. Spektroskopik ve elektrokimyasal ölçümlerde iki yüz yüze dizili Pc halkası ve iki metal merkez arasında güçlü karşılıklı bir ilişki keşfedilmiştir. Literatürde birkaç farklı çapraz bağlantısı olan sepet-tipi Pc'lerin kimyasal bileşimi ve özellikleri konusunda yapılan araştırma sayısı oldukça azdır.

1.4.1 Sentez çalışmaları

Sepet-tipi Pc'lerin sentezi için, çözelti içinde ve katı fazın ısıtılması olarak iki metot kullanılmaktadır.

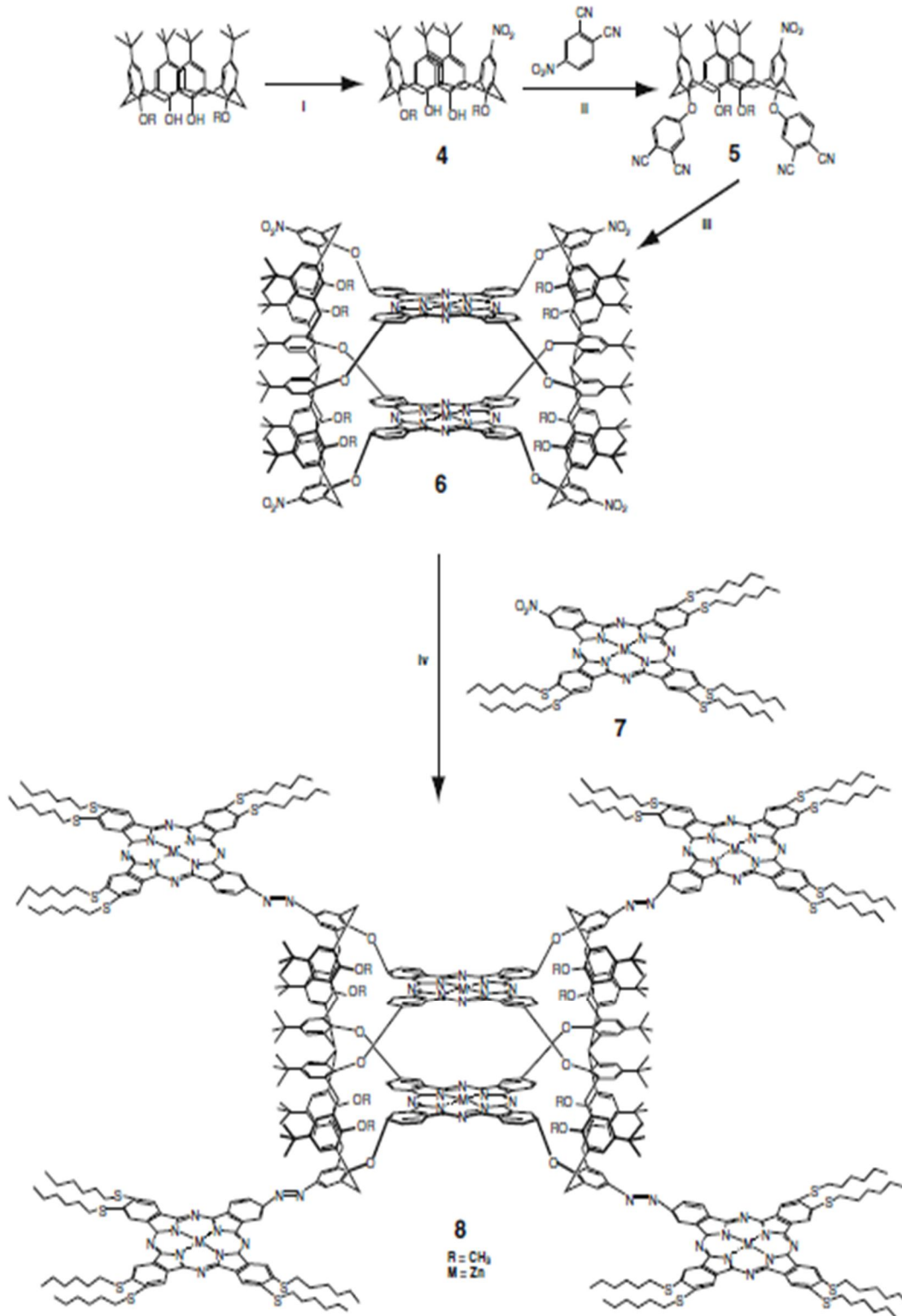
İlk yayınlanan sepet-tipi Pc 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksitmetil)benzenin argon atmosferi altında çinko asetat ve baz olarak DBU ile 14 saatlik tepkimesiyle elde edilmiştir. Bu tepkimenin verimi oldukça düşük olmuştur (%1,84) [132]. Bir sonraki çalışmada ise, aynı sepet-tipi ZnPc, çinko asetat miktarı 10 kat artırılarak ve tepkime karışımında katalizör kullanılmaksızın 250°C'de katı hal metodu kullanılarak 5 dakikada hazırlanmıştır. Bu defa, verim %33 olarak bulunmuştur [133]. Sepet-tipi Pc'lerin beklenen elektrik, elektrokimyasal, optik, kimyasal alıcı ve diğer özellikleri nedeniyle, çeşitli metalli ve metalsiz sepet-tipi farklı bağlantılı Pc'ler sentezlenmiştir. Şekil 69'da metalli ve metalsiz, dört calix[4]arene birimleri bulunan sepet-tipi Pc'lerin sentezi gösterilmiştir [134].



Şekil 1.69 *t*-Bütil Calix[4]Aren Köprülü Sepet Tipi Zn Ftalosiyininin (**2**) ve Metalsiz Pc (**3**) Şematik Gösterimi. Reaksiyon Tüpü İçindeki Şartlar Ve Reaktanlar: **1** (i) K_2CO_3 , DMSO, 85°C , 76 saat . **2** (ii) : DMF, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 190°C ,24 saat . Verim : %17. **3** (iii) lityum metali,1-pentanol 176°C ,24 saat .Verim: %55 [134]

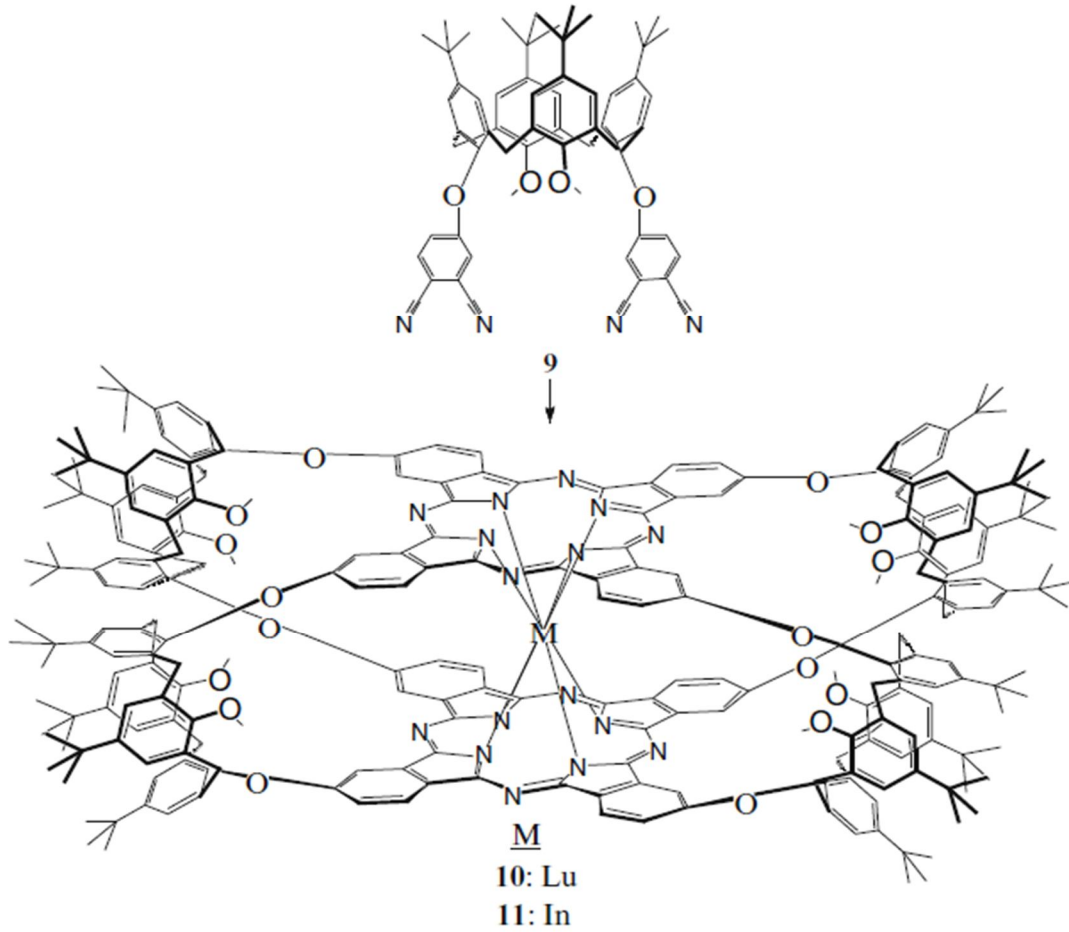
Sentezlenen bileşiklerin yapıları, UV/Vis, IR, $^1\text{H-NMR}$, matriks yardımıyla lazer dışarı salma/ionizasyon uçuş süresi kütle spektroskopisi (MALDI-TOF-MS) ve elemental analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Benzersiz yapıları ve çok yönlü özellikleri nedeniyle [135], calixaren Pc'ler ilginç sepet tipi Pc sınıfını oluşturmaktadırlar. *t*-Bütilcalix[4]arenenin koni biçimi, iki ftalonitrilin tetramerizasyonu ile gerçekleşmektedir.

Bir başka sepet tipi Pc sentezinde [136, 137] kullanılan bisftalonitrilin **5** hazırlanması için nitro grubu bulunan *p-tert*-bütilcalix[4]arene kullanılmıştır. Sentezlenen sepet tipi ftalosiyanın bileşiğindeki (**6**) nitro gruplarının, asimetrik bir Pc bileşiğindeki nitro gruplarıyla reaksiyona girmesi ile karmaşık yapılu çinko Pc **8** bileşiği sentezi gerçekleşmiştir (Şekil 1.70) [138].



Şekil 1.70 4-6 ve 8 Bileşiklerinin Sentezi. (i) HNO₃, CH₂Cl₂, CH₃COOH ; (ii) K₂CO₃, DMSO, 80°C, 70 saat ; (iii) Zn(OAc)₂·2H₂O, DBU, 1-pentanol ,refluks; (iv) NaOH çözeltisi, toz Zn, MeOH/THF, refluks, 18 saat [138]

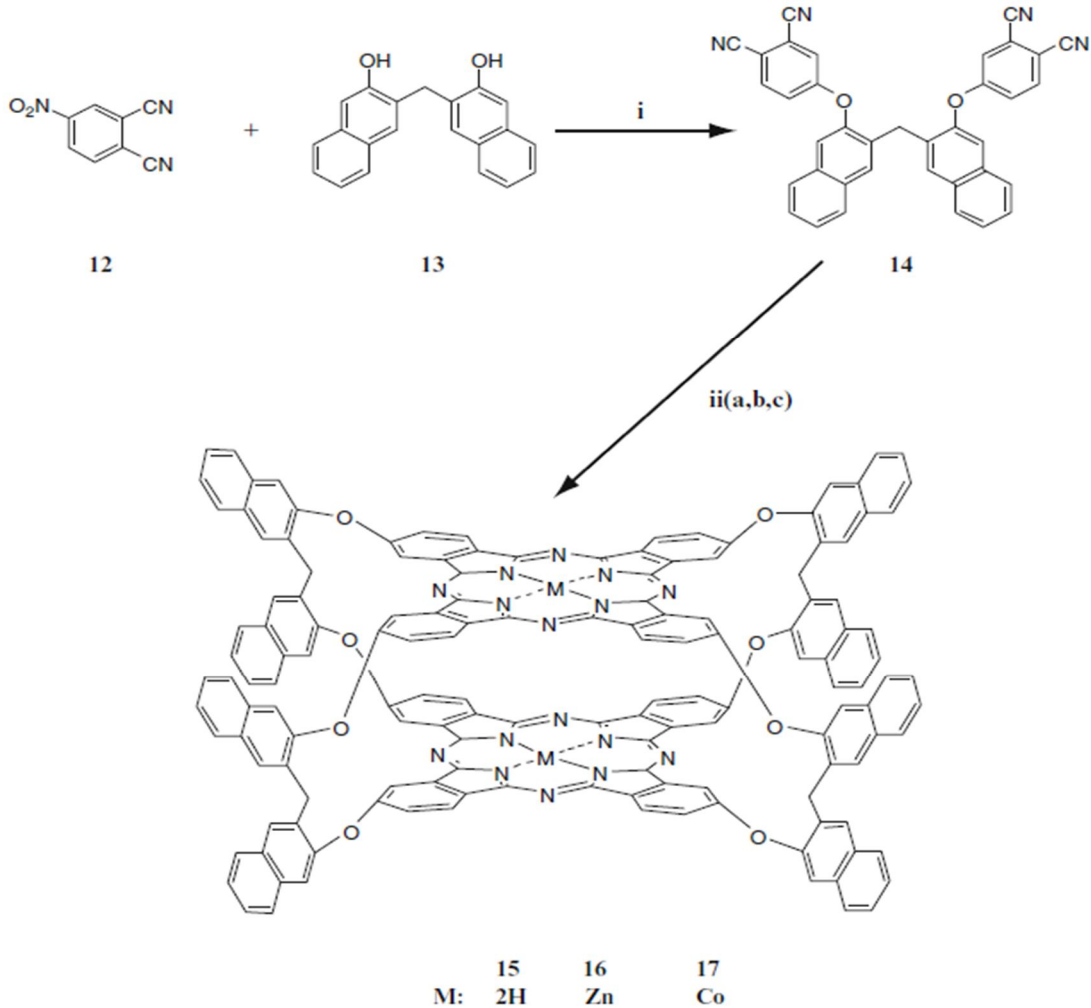
Kilit önemdeki başlangıç bileşiği, %63'lük nitrik asit, diklorometan ve glasiyel asetik asit karışımında 5 dakikadan kısa sürede, tek aşamada %94 verimde elde edilen calix[4]arenenin tekli nitro türevidir (4). 4 bileşiği %59 verimle bisftalonitrile dönüşmüştür. Sepet-tipi ZnPc (6), 5 bileşiği ve çinko asetattan DBU'lu ortamda 1-pentanol içinde hazırlanmıştır. 8 bileşiği ise, 6 ve 7 bileşiklerinin NaOH, MeOH, THF karışımında çinko tozu ile tepkimesinden %55 verimle elde edilmiştir.



Şekil 1.71 10 ve 11 Bileşiklerinin Sentezi [139]

Nadir toprak elementli özellikle lutesyum bisftalosiyeninler (LuPc₂), elektro kimyasal (elektrokromik etki), elektrik ve optik özellikleri nedeniyle yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu nedenle sepet-tipi dört *t*-bütil-calix[4]arene köprülü çift katlı lutesyum(III) ve indiyum (III) Pc'ler de hazırlanmıştır, (Şekil 1.71) [139].

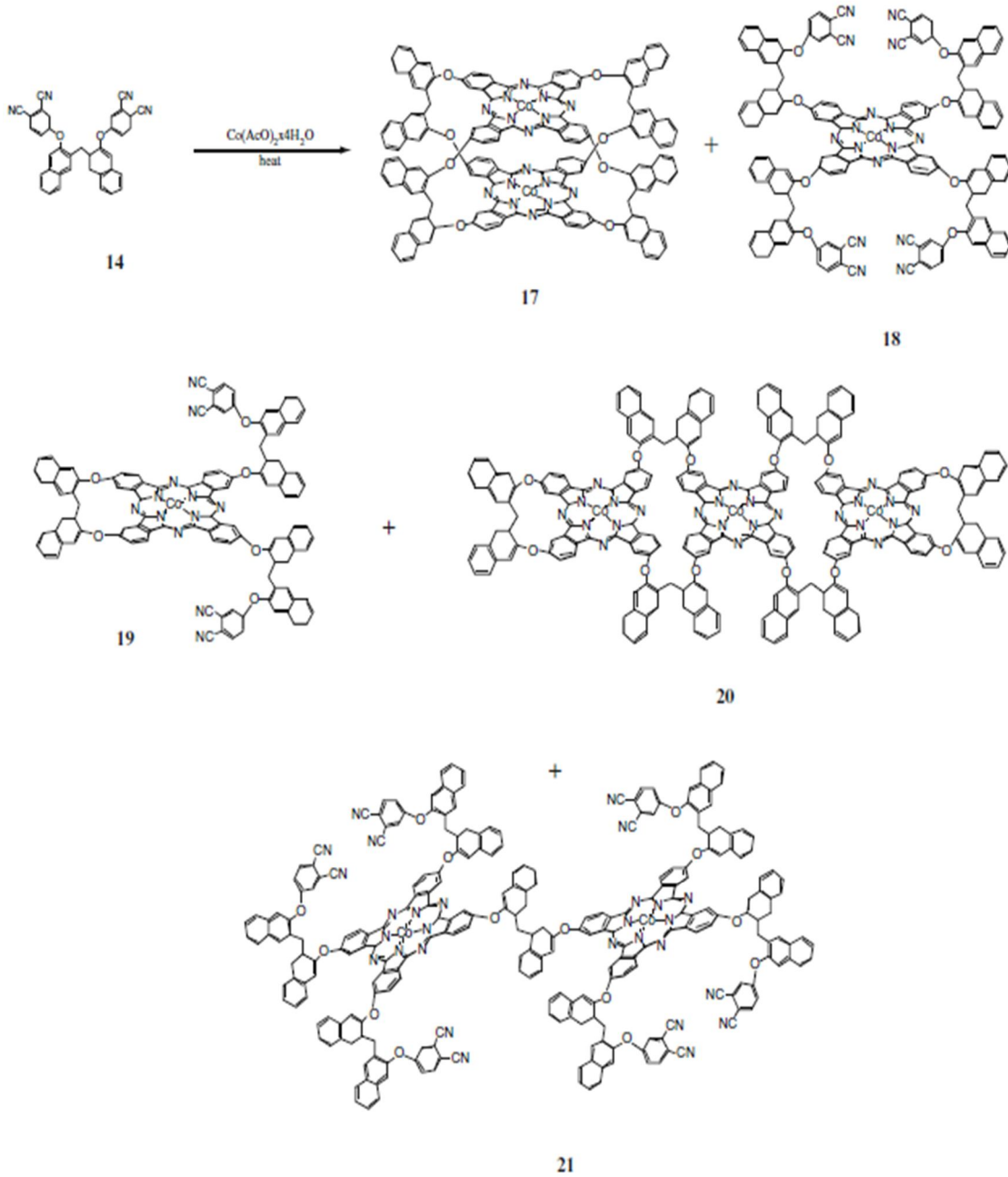
Yeni sepet-tipi dört *t*-bütil-calix[4]arene köprülü çift katlı lutesyum(III) ftalosiyanın [LuPc₂.(tbca)₄] **10** ve indiyum(III) ftalosiyanın [InPc₂.(tbca)₄] **11**, 1,3-bis(3,4-disiyanofenoksi)-4-*tert*-bütil calix arene **9** ve metal tuzlarının (Lu.(OAc)₃.3H₂O ve InCl₃) reaksiyon tüpü içinde 1-pentanol içinde lityum metali ortamda azot atmosferi altında 15 saat süren reaksiyonundan hazırlanmıştır (Şekil 1.71). **10** ve **11** bileşiklerinin verimleri sırasıyla %18 ve 55 olarak bulunmuştur. Bir başka sepet tipi ftalosiyanın sentezinde, 1,1'-metilen-di-(2-naftol) **13** ve 5-nitroftalonitril **12** ile başlanarak, bisftalonitril **14** sentezi gerçekleştirilmiştir. Bisftalonitril bileşiğinin, lityum metali ile kuru amil alkol içerisinde 170°C'de 8 saat ısıtılmasından metallsiz sepet-tipi Pc **15** elde edilmiştir (Şekil 1.72). Aynı bileşiğin çinko **16** ve kobalt **17** metalli Pc'leri ise 280 °C'de 3 dakika ısıtılarak sentezlenmiştir [140].



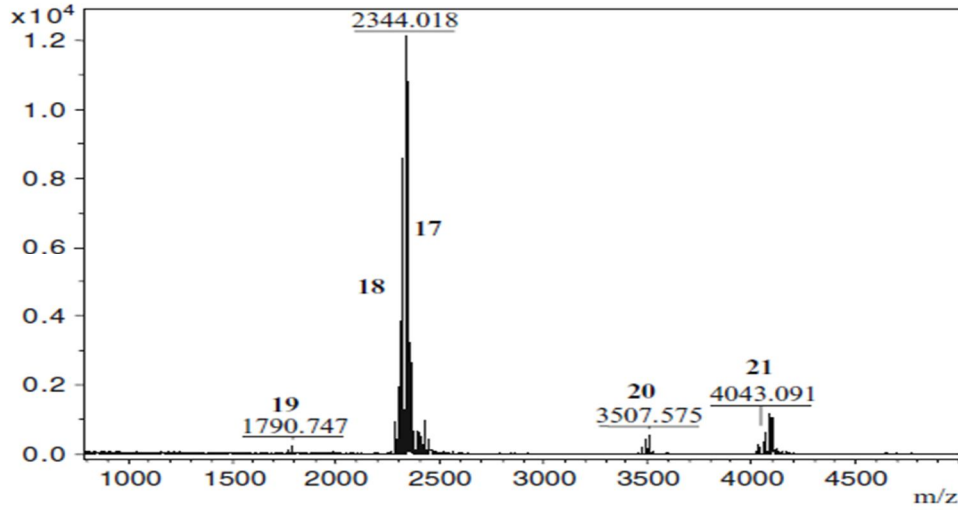
Şekil 1.72 **14** ve **17** Bileşiklerinin Sentezi. (i) K₂CO₃, DMSO; (ii) a: Li, 1-pentanol, N₂, 170°C

b: Zn(OAc)₂.2H₂O, 280°C, c: Co(OAc)₂.4H₂O, 280°C [140]

Ancak, bisftalonitril (**14**) bileşiğinin kobalt tuzuyla 320°C sıcaklıkta 10 dakika tepkimeye sokulması ve sonra tepkime karışımının sıcak metanol ve asetik asitle yıkanması çeşitli Pc'lerin karışımını vermiştir. 2,5-dihidrobenzoik asit matriksi kullanılarak alınan MALDI-TOF ölçümleri, sadece sepet-tipi Pc **17** değil, daha dört Pc'nin de **18**, **19**, **20**, ve **21** oluştuğunu göstermiştir (Şekil 1.73 ve 74) [141]. Sentezlenen bileşiklerden **17** ve **18** silika jel kolonda ayrılabilirken, ancak diğer üç bileşik **19**, **20**, ve **21** saf olarak izole edilememiştir.

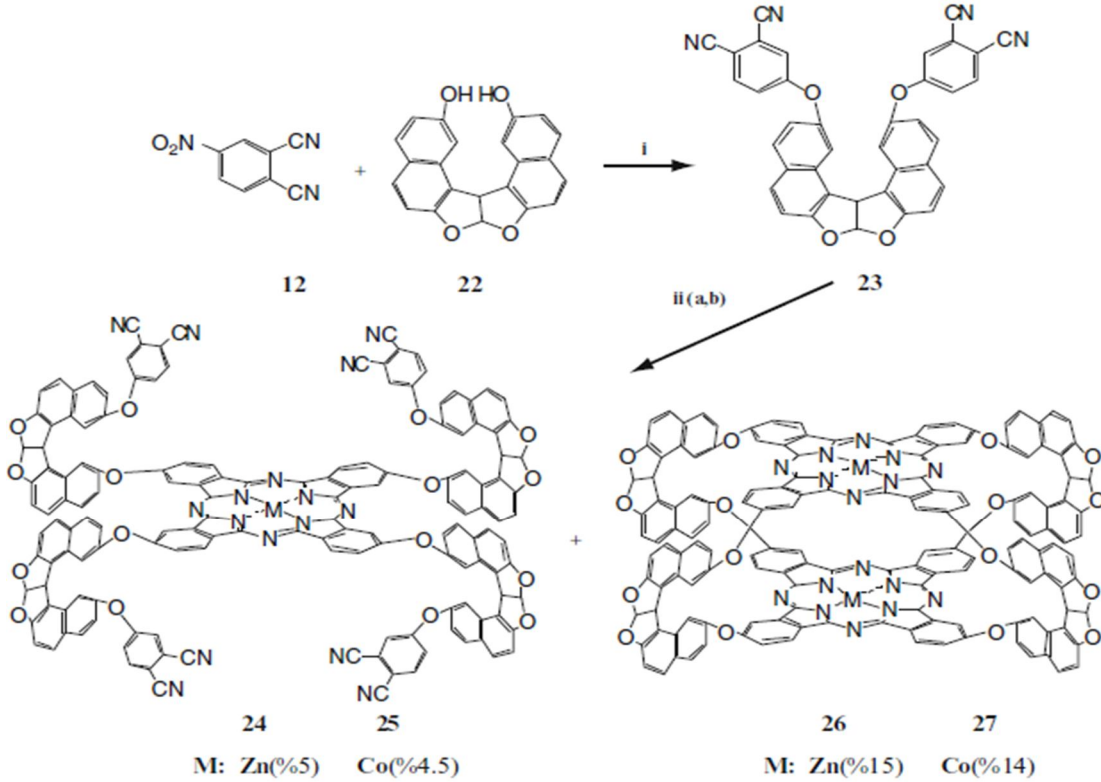


Şekil 1.73 **17-21** Bileşiklerinin Sentezi [141]



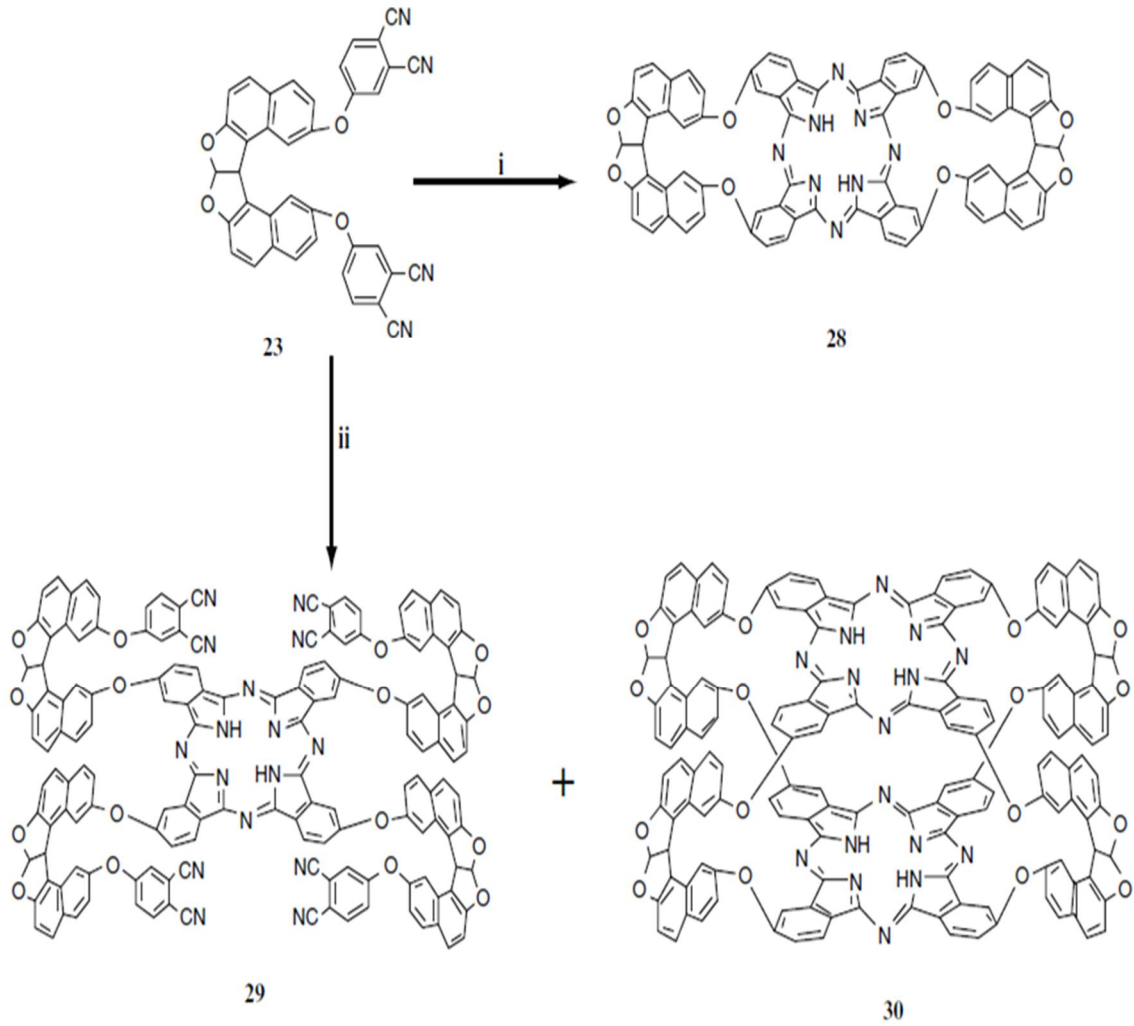
Şekil.1.74 17-21 Bileşik Karışımlarının MALDI-TOF Spektrum Sonuçları [141]

1a,8b-Dihidronafto[b]naftofuro-[3,2-d]furan-7,10-diilinden (**22**) sentezlenen **23** bileşiğinin çinko veya kobalt tuzları ile 300°C'de çözücü olmaksızın 5 dakika ısıtılmasından mono çinko Pc (**24**) ve kobalt Pc (**25**) yanı sıra %15 ve 14 verimle sırasıyla sepet tipi çinko Pc (**26**) ve kobalt Pc (**27**) sentezi gerçekleşmiştir (Şekil 1.75) [142].



Şekil 1. 75 23–27 Bileşiklerinin Sentezi (i) K₂ CO₃, DMSO; (ii) a: Zn(OAc)₂ · 2H₂O; 300° C, b: Co(OAc)₂ · 4H₂O; 280° C [142]

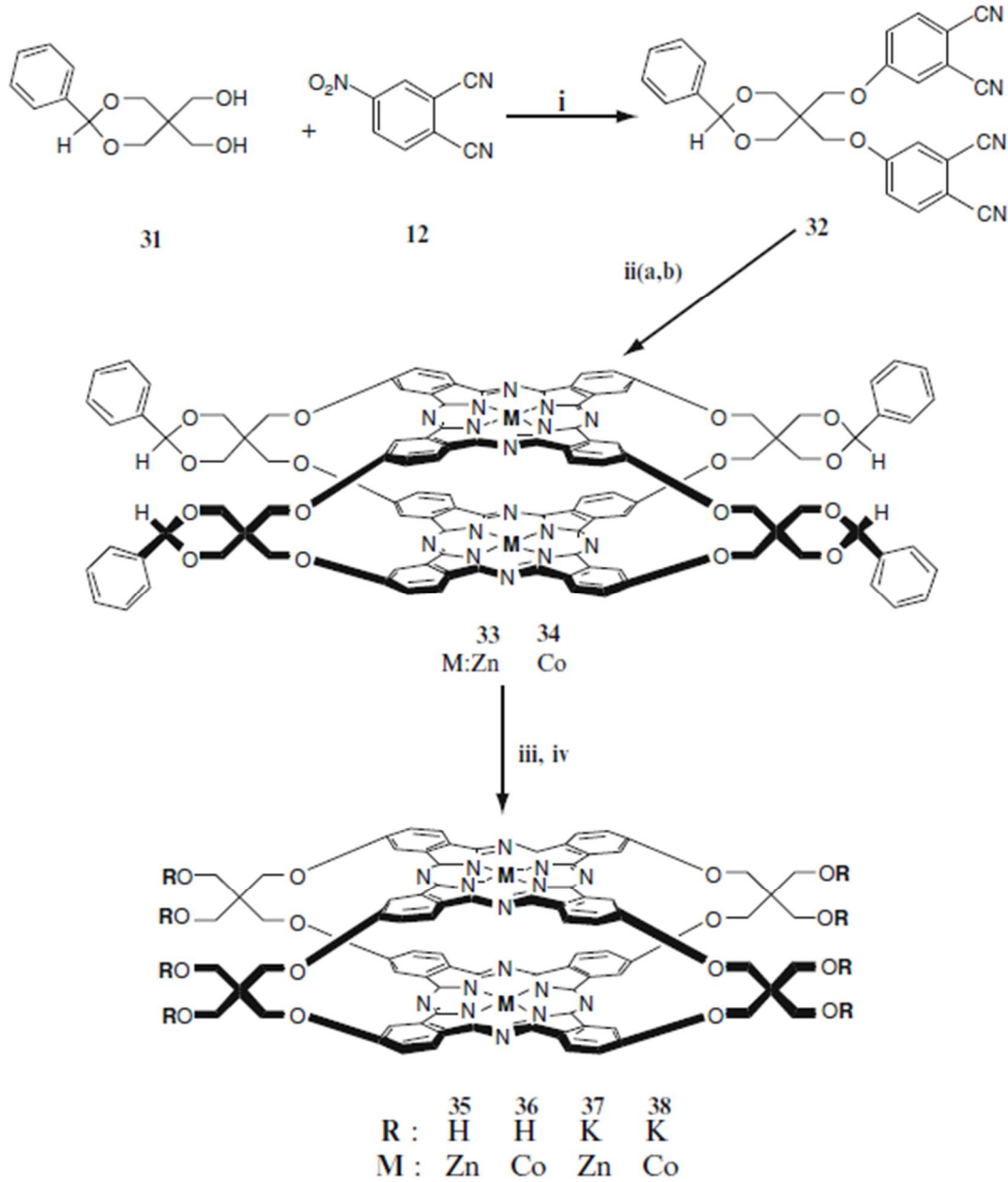
23 Bileşiği lityumla heksanol içinde 170° C'de 8 dakika ısıtılmasından ise sadece metalsiz mono Pc **28** elde edilmiştir. Bununla birlikte, **23** bileşiği magnezyum asetatla çözücü olmaksızın sızdırmaz tüpte 300°C'de 5 dakika ısıtıldığı zaman, hem metalsiz mono **29**, hem de metalsiz sepet-tipi **30** Pc bileşiklerinin sentezi gerçekleşmiştir (Şekil 1. 76) [143].



Şekil 1.76 28-30 Bileşiklerinin Sentezi. (i) Li, n-hexanol, N₂; 170° C; (ii) Mg(OAc)₂·4H₂O; N₂; 300° C [143]

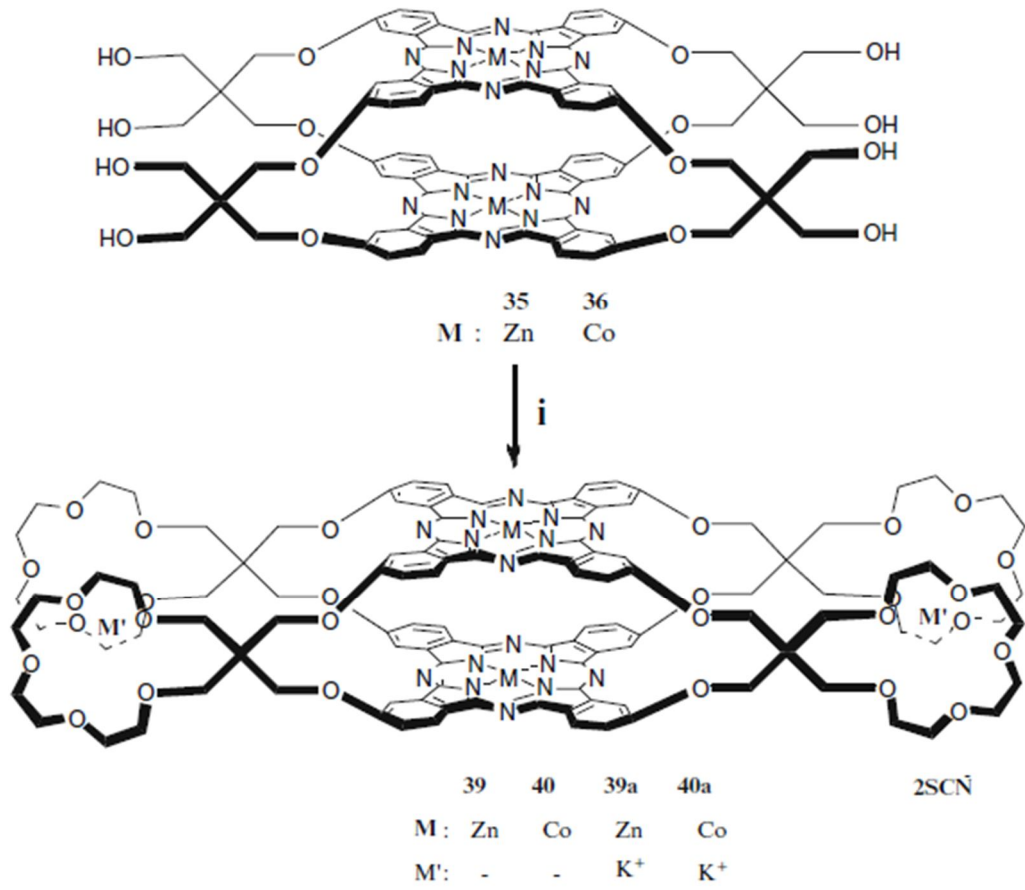
Bir başka çalışmada, sepet-tipi Pc'lerin hazırlanması için dört OH işlevselliği olan pentaeritritol kullanılmıştır. Başlangıç bileşiği bisftalonitril **32**'yi elde etmek için, penta eritritolün dört hidroksil grubunun ikisi mono asetal benzaldehidle **31** korunmuştur. Bisftalonitril **32** ve metal tuzlarının toz halindeki karışımının sızdırmaz tüpte 300°C'de 10 dakika ısıtılması sırasıyla %23 ve 18 verimle, çinko ve kobalt sepet-tipi Pc'ler **33** ve **34**'ü sentezlenmiştir. **33** ve **34**'ün mono asetal gruplarının çıkarılmasından sonra, serbest

hidroksi grupları **35** ve **36** olan sepet-tipi Pc'ler veya sepet-tipi Pc'lerin **37** ve **38** suda çözünen alkali metal tuzları elde edilmiştir (Şekil 1.77) [144].

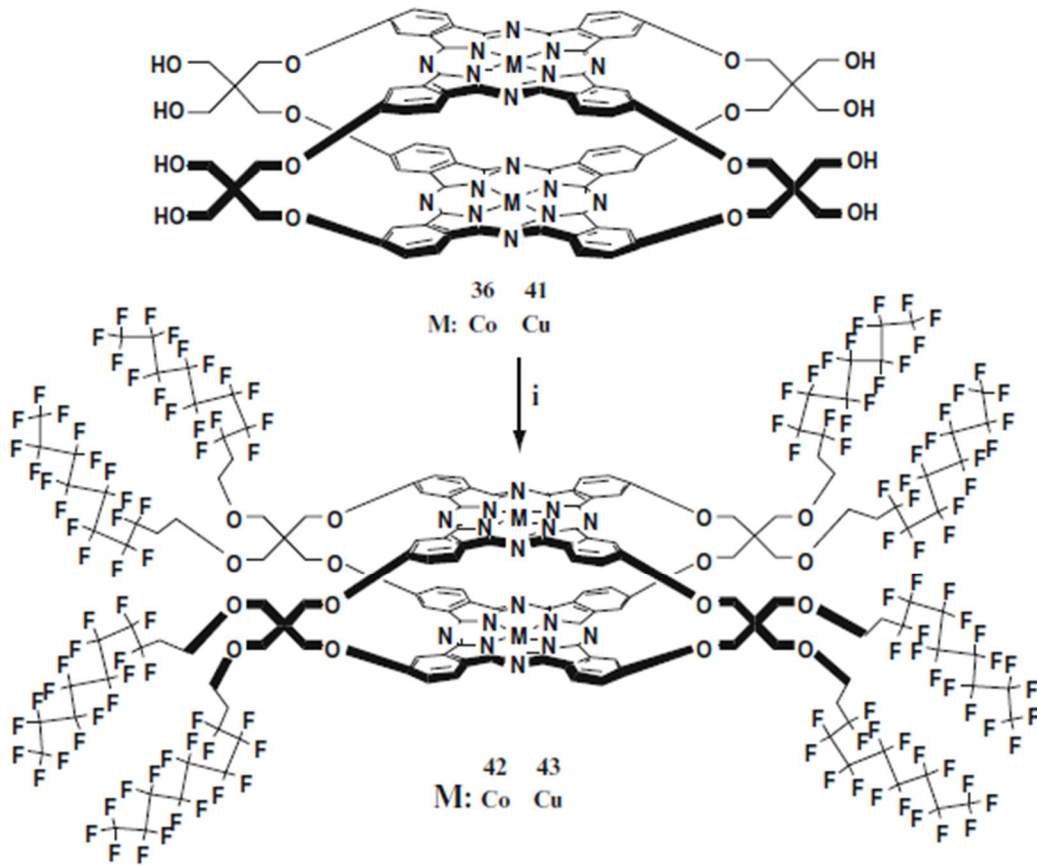


Şekil 1.77 **32-38** Bileşiklerinin Sentezi. (i) K_2CO_3 , DMF, (ii) a: $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b: $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (iii) H_2 , Pd/C(10%), KOH (20%) [144]

Elde edilen sepet tipi Pc'lerdeki bu sekiz serbest hidroksil grubu çeşitli özellikleri olan yeni sepet-tipi Pc'ler elde etmek için başka tepkimeler yapma olanağı sağlamaktadır. Örneğin, sekiz hidroksil grubu kullanılarak dört taş eter **39**, **40**, **39a**, ve **40a**, (Şekil 1.78) [145] veya sekiz perflorodesil birimi **42** ve **43** taşıyan Pc'lerin eldesi gerçekleştirilmektedir. (Şekil 1.79) [146].

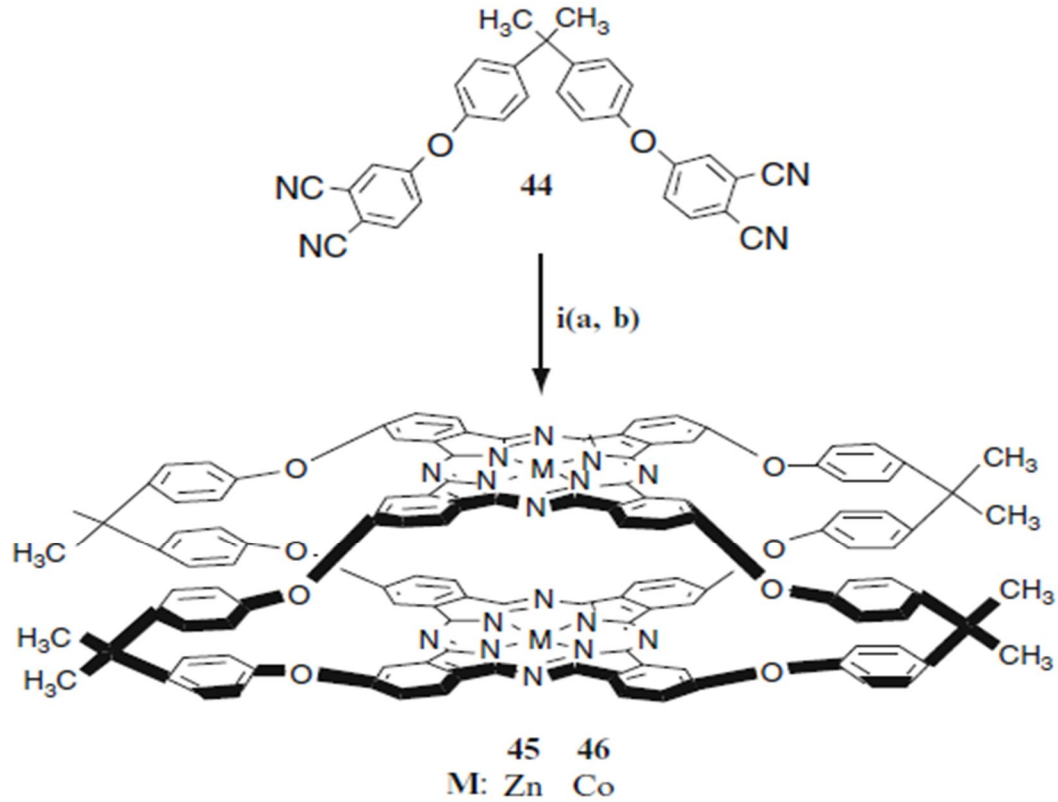


Şekil 1.78 39-40 Bileşiklerinin Sentezi (i)TEGDT,NaH,THF [145]



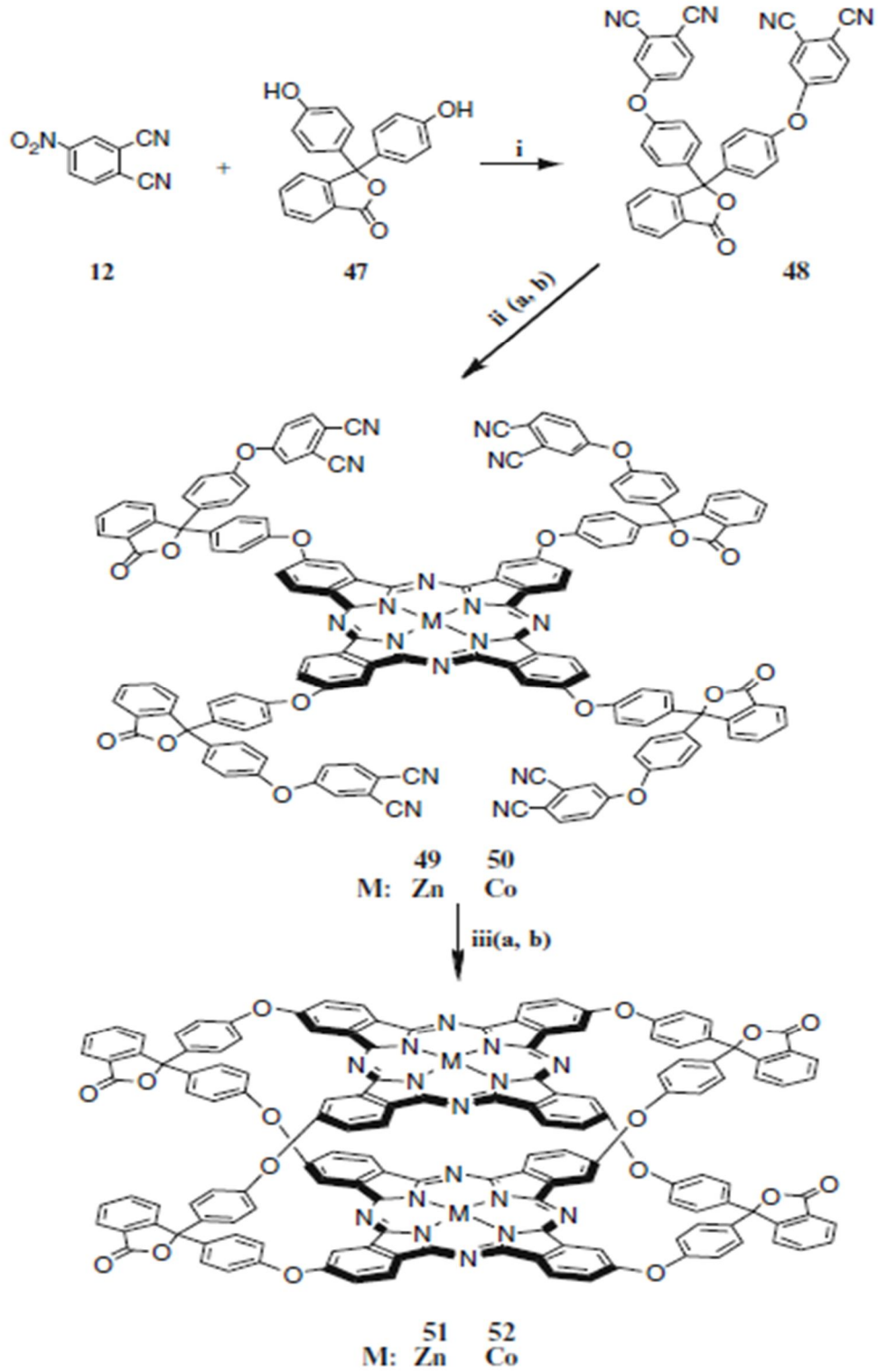
Şekil 1.79 42- 43 Bileşiklerinin Sentezi. (i) NaH ve DMF içinde HDFID , 120°C [146]

Sepet-tipi Pc elde etmek için köprü bileşik olarak 4,4'-İzopropilidendioksifenil kullanılmıştır. Bisftalonitril türevi **44** bileşiğinin katı olarak çinko veya kobalt tuzları ile sızdırmaz tüpte 250° C'de 10 dakika ısıtmasından %9,39 ve 8,27 verimle Pc **45** ve **46** bileşiklerinin sentezi gerçekleşmiştir, (Şekil 1.80) [147].



Şekil 1.80 45 ve 46 Bileşiklerinin Sentezi. (i) K_2CO_3 , DMF; (ii) a: $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, b: $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $250^\circ C$ 'de 10 dakika [147]

Bisftalonitril türevi bileşiklerin katı fazda gerçekleşen tüm tepkimelerinden her zaman sepet-tipi Pc'ler elde edilmemektedir. Böyle bir tepkimenin örneği fenolftaleinin bisftalonitril türevinin reaksiyonudur [148]. Şekil 1.81'de görülebileceği gibi, bisftalonitril **48** ve metal tuzunun karışımının sızdırmaz tüpte $320^\circ C$ 'de 5 dakika kuru kuruya ısıtılmasından, sadece mono Pc'lerin **49** ve **50** sentezi gerçekleşmiştir. **49** ve **50** Bileşiklerinin metal tuzlarının fazlasıyla çözücü içinde 24 saat süreyle reaksiyonundan ise sepet-tipi Pc'lerin **51** ve **52** sentezi gerçekleşmiştir.



Şekil 1.81 48-52 Bileşiklerinin Sentezi (i) K_2CO_3 ; N_2 , DMSO, oda sıcaklığında 24 saat ; (ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 320°C de 5 dakika ; (iii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; N_2 , DMF, reflux sıcaklığında, 24 saat [148]

1.4.2 Sepet-tipi ftalosiyeninlerin izolasyonu ve saflaştırılması

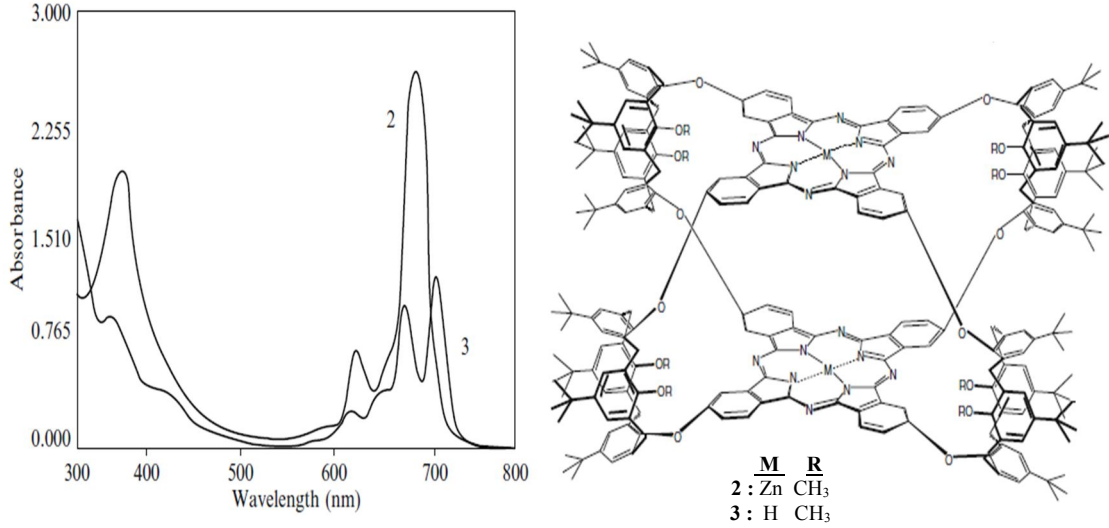
Sepet-tipi Pc'lerin izolasyonu veya saflaştırılması, yapısında bulunan fonksiyonel gruplara bağlı olarak bazı durumlarda kolay ama genellikle zordur [149]. Sepet-tipi Pc'ler fonksiyonel gruplarına ve metal iyonlarına bağlı olarak yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çoğunlukla çözünürler. Pc'lerin saflaştırılması için çoğunlukla silika jel veya başka dolgu maddeleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulanmaktadır. Kolon kromatografisi ile saflaştırmanın gerçekleşmediği durumda, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılabilir

1.4.3 Sepet tipi ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumları

Pc'lerin UV/Vis spekturumları, metalden dolayı ve aksiyal konumdaki fonksiyonel gruplarına bağlı olarak 600–700nm (Q bandı) ve 300–400nm (Soret ya da B bandı) civarında yer alan bazı şiddetli bant(lar) şeklinde gözlenir. Metalsiz olmaları durumunda, tüm haller çakışık değildir ve indirgenmiş D_{2h} moleküler simetri nedeniyle Q bandı iki bileşene ayrılır [150].

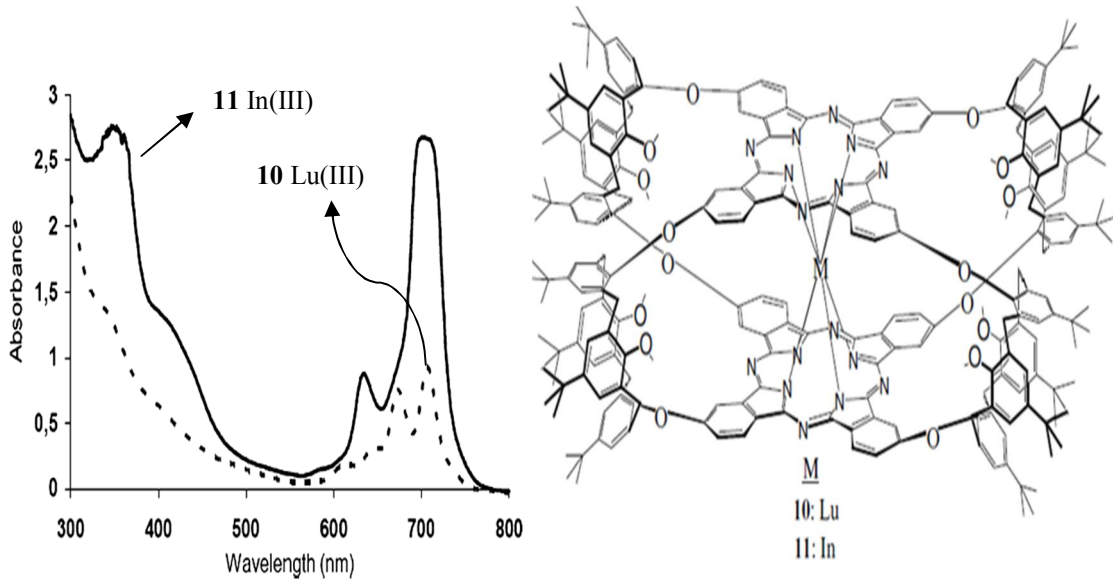
Sepet-tipi Pc'lerin UV/Vis sonuçları bazı farklılıklarla diğer Pc'lerinkine benzer. Köprü fonksiyonel gruplara, metallere, ve çözücüye bağlı olarak, sepet-tipi Pc'lerin elektronik ve diğer özellikleri değişir. Ayrıca, köprü fonksiyonel gruplar nedeniyle, sepet-tipi Pc'lerin iki Pc molekülü arasındaki mesafe, karşılıklı etkileşim derecelerini etkileyerek, dikkate değer biçimde değişir. Şekil 1.82'de dört calix[4]arene köprülü sepet-tipi metalli ve metalsiz Pc'lerin UV/Vis spektrumları verilmiştir [151]. Oda sıcaklığında **2** bileşiğinin kloroformda alınan spekturumunda, 688 nm'de HOMO'dan LUMO'ya, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık şiddetli bir Q bandı ve 350nm'de (B bandı) UV bölgesinde de başka bir band gözlenmiştir. Pc birimleri arasındaki uyarılmaya bağlı eşleşme sonucu olarak ana Q bandından yaklaşık 68 nm düşük dalga boyunda ek zayıf bir titreşim bandı gözlenmiştir [151]. **2** Bileşiğinin Q bandı bölgesinde 620 nm'de gözlenen bu band Pc halkaları arasındaki molekül içi karşılıklı etkileşimle açıklanabilmektedir. **3** Bileşiğinin oda sıcaklığında metanoldeki elektronik spekturumunda ise, Q bandı beklendiği gibi ikiye bölünmekte ve 710 ve 670 nm'de iki güçlü bant vermektedir. Q bandının ikiye bölünmesi, daha öncede bahsettiğimiz gibi D_{2h} simetrisi gösteren metalsiz Pc'ler için karakteristiktir.

Bu gibi ayrılmış Q bandı soğurmaları tam olarak eşlenik 18 π elektron sistemlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyledir. Ayrıca 626 nm'de gözlenen bant, metali sepet-tipi ftalosiyaninlerdeki gibi, Pc halkaları arasındaki molekül içi karşılıklı etkileşim ile açıklanabilmektedir [151].



Şekil 1.82 CHCl₃ İçinde Zn(II) lu Pc (**2**) ve Metanol İçinde Metalsız Pc (**3**) Bileşiklerine Ait UV/Vis Spektrumu [151]

Calix[4]arene Lu(III) sepet-tipi Pc'lerin **10** ve In(III) **11** elektronik tayfı örnek gösterilmeye değerdir, (Şekil 1.83).



Şekil.1.83 **10** ve **11** Bileşiklerine Ait UV/Vis Spektrum Ölçümleri.

10 Bileşiğinin UV/Vis spekturumunda Q bandının, iki Pc birimi arasındaki uyarılmaya bağlı olarak, 708 ve 673 nm de ikiye bölündüğü gözlenmektedir. **11** Bileşiği ise 630 nm civarında genişletilmiş bir Q bandı vermektedir [139, 152–157]. Yayınlanmış diğer sepet-tipi Pc'lerin UV/Vis spekturumları, birbirlerine benzemektedir [140, 138, 142, 144, 147, 148].

Metalsiz Pc'lerin daha düşük simetrisi yüzünden, Q bandı bu bölgede iki yoğun banda ayrılır. 636 nm'de ek üçüncü bir bant ve 610nm'de dördüncü bir bant/omuz sırasıyla uyarılmaya bağlı eşleşme bandı ve yük transfer bantlarıdır. [143].

1.4.4 Sepet-tipi ftalosiyanınların nonlinear optik (NLO) özellikleri

Nonlinear optik özelliği, elektroniğin bazı alanlarındaki uygulamalar için önemlidir. Yirmi yıldır, elektron sistemleri ve yapısal değişiklikleri nedeniyle inorganik bileşiklerden daha fazla avantajlı olduğu için aromatik maddeler NLO uygulamalarında kullanılmaktadır. 18π -Elektron sistemleri ve olağanüstü kararlılıklarıyla Pc'ler, NLO uygulamaları için uygun bileşiklerin bir sınıfıdır [158]. Pc'lerin mükemmel 18π -elektron sistemleri yanında, benzen halkalarındaki fonksiyonel grupları, uyum sağlayıcı metal, ve aksiyal koordinasyon ligantları NLO özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. NLO ve optik sınırlama (OL) özellikleri arasında yakın ilişki vardır. OL elde etmek için ana mekanizmalar doğrusal olmayan soğurum ve ışığın doğrusal olmayan kırılımıdır (NLR), ancak doğrusal olmayan saçılma gibi diğer etkiler de OL'ye katkıda bulunabilir. [158].

1.4.5 Sepet-tipi ftalosiyanınların elektriksel ve gaz duyarlılık özellikleri

Genel olarak, Pc'ler yarı iletken maddelerdir. Elektrik özelliklerinin belirtilmesi ve iletkenlik ve direnç ölçümleri için, 50 μ m aralıklı on parmak inter dijital altın elektrotlar önceden temizlenmiş Corning camı ortamı üzerine fotoğraf taş basması usulüyle yerleştirilir. İletkenlik ve direnç ölçümleri için uygun tertipler elde etmek üzere, karanlık ve hava boşluğu ortamında ürünlerin uygun çözeltileri içinde elektrot dizileri üzerine döndürmeli kaplamayla ince filmler elde edilir. Pc halkalarına elektron verici ve alıcı grupların eklenmesi de bileşiğin elektrik özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Organik yarı iletkenler açısından, elektron verici ve alıcı grupların ikamesinin Pc halkalarının, sırasıyla p-tipi ve n-tipi özelliklerine yol açtığı bilinmektedir [159, 160].

Mekanizmayı çalışmak ve gelecekteki uygulamalarını kavramak için, Pc filminin elektrik doğru akım (dc) ve alternatif akım (ac) özelliklerinin belirtilmesi çok önemlidir. Opto-elektronik özelliklerin çoğunu kontrol eden fonksiyonel gruplarla ilgili karışıklığın ürettiği geçirim altında ve değerlik kuşağı yukarıdaki band kenarlarına yakın bölgesel durumları çalışmak için dc ve ac iletkenliğinin ölçümü de güvenilir bir metottur. Dolayısıyla, bu maddelerde dc ve ac iletkenliğinin çalışılması bu düzeylerin doğası üzerine ışık tutacaktır.

Bir çok metalli Pc'lerin dc elektrik özellikleri araştırmacılar tarafından hem tek kristaller hem de ince filmler şeklinde bazı ayrıntılarıyla çalışılmıştır [161, 162]. Bununla birlikte, önceki çalışmaların sadece çok azı ac iletkenliği konusunda yapılmıştır, bunların çoğu metalo Pc'lerle sınırlıdır [163-165]. Başka bazı Pc'lerden farklı olarak, lutesyum-Pc'nin sıcaklığı konusundaki elektronik özellikler ve iletkenliğin bağımlılığı geniş olarak çalışılmamıştır [166, 167].

BÖLÜM 2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Araştırma Araçları

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan GALLenkAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir. FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPEKTROMETRE cihazında alınmıştır. UV/Vis Spektrumları; Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV/VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır. Kütle Spektrumları; Maldi TOF cihazıyla ve ¹H-NMR Spekturumları Gebze Yüksek Teknoloji laboratuvarında alınmıştır.

2.2. Araştırma Yöntemleri

Bu çalışma sırasında öncelikle sepet ftalosiyanın eldesinde kullanılacak kumarin ligantı için gerekli olan 4-nitroftalonitril Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmıştır.

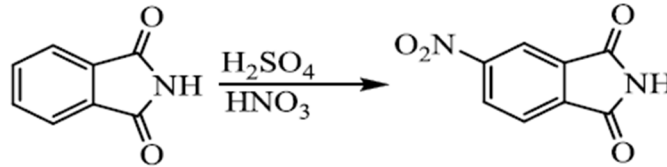
7,8-Dihidroksi-4-metilkumarin ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin bileşikleri, 4-nitroftalonitril ile uygun şartlarda muamele edilerek 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril (**56**) ve 4,4'-(2-okso-4-metil-2H-kromon-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril (**61**) sentezlenip saflaştırılmıştır.

Bu bileşiklerden sentezlenen metalli (Zn(OAc)₂.2H₂O, Co(OAc)₂.4H₂O, Cu(OAc)₂ In(OAc)₃ metal tuzları ile) sepet tipi ftalosiyanınlar çeşitli solventlerle yıkanarak, yapıları UV/Vis, FT-IR, Maldi TOF spektrumları ile açıklanmıştır.

2.3. Sentezlenen Bileşikler

2.3.1 4-Nitroftalimid sentezi (53)

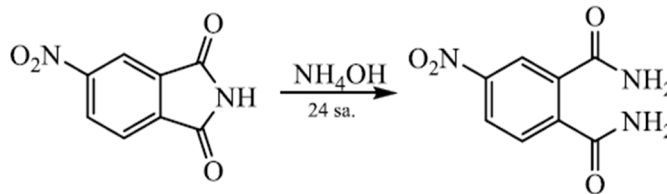
200 mL %97'lik sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 mL %65'lik dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı buz banyosunda soğutuldu. Karışım buz banyosunda soğutulurken 40 g (0.27 mol) ftalimid balonun iç sıcaklığı 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. 1 gece karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıcaklık kontrol edilerek 35 °C' ye çıkarıldı. Karışım 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Elde edilen çökelek vakum altında süzülüp asitliği gidene kadar suyla yıkandı. Oluşan ürün önce açık havada sonrada vakum etüvünde kurutuldu. Son olarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ve erime noktası ile maddenin saflığı kontrol edildi.



Şekil 2.1 4-Nitroftalimid Sentezi

2.3.2 4-Nitroftalamid sentezi (54)

40 g (0,27 mol) 4-Nitroftalimidin üzerine 550 mL %25'lik amonyum hidroksit (NH_4OH) eklendi ve 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda oluşan çökelek vakum altında süzüldü ve suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Oluşan ürün açık havada sonrada vakum etüvünde kurutuldu ve saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edildi.

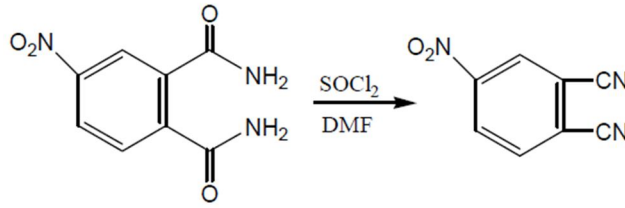


Şekil 2.2 4-Nitroftalamid Sentezi

2.3.3 4-Nitroftalonitril sentezi (55)

56 mL kuru N,N-dimetil formamid (DMF) üç boyunlu balon içerisinde tuz-buz banyosunda argon gazı altında 0 °C' ye soğutuldu. Soğutulan karışım üzerine 5.8 mL tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde sıcaklık kontrolü yapılarak yavaş yavaş eklendi. Argon gazı kesilerek 7,963 g (0,038 mol) 4-

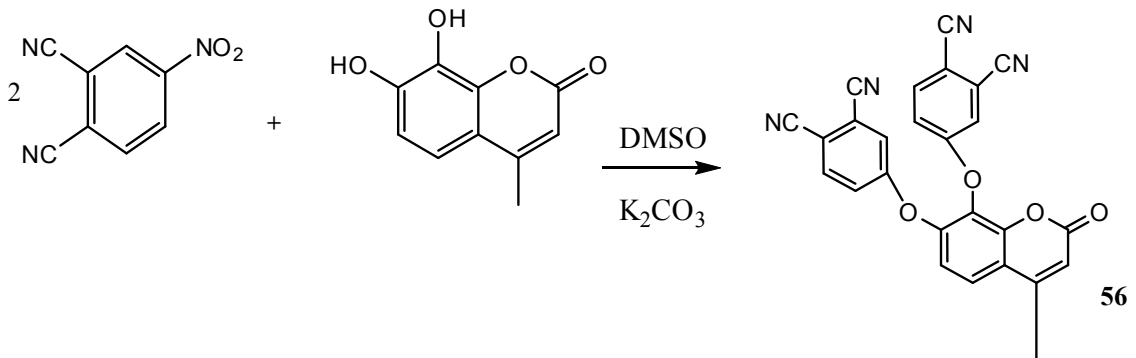
nitroftalamid iç sıcaklık 0-5 °C arasındayken karışıma yavaş yavaş eklendi. İlave işlemi bittikten sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saatin sonunda karışım buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken beyaz renkli ürün bol suyla yıkandı. Yıkama işlemi ardından 250 mL %5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle son olarak tekrar suyla yıkanıp vakum altında süzüldü. Ürün önce açık havada daha sonrada vakum etüvünde kurutuldu. Kuruduktan sonra saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edildi.



Şekil 2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi

2.3.4 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril sentezi (56)

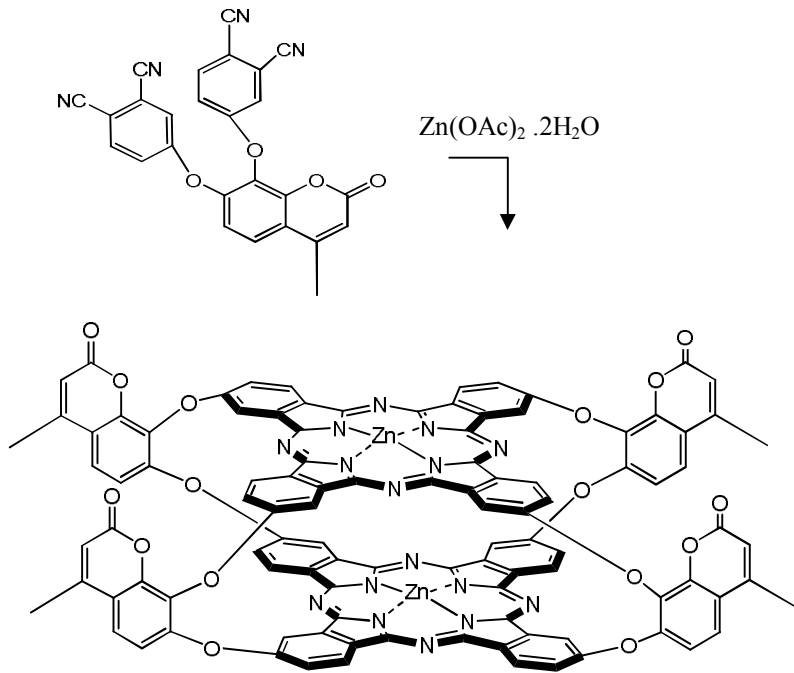
0,70 g (3,60 mmol) 7,8-Dihidroksi-4-metil kumarin ve 1,26 g (7,20 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,99 g (7,16 mmol) K₂CO₃ alındı. Üzerine 20 mL DMSO eklendi ve vakum altında oda sıcaklığında 4 gün karıştırıldı. TLC ile reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edildi. Reaksiyonun sonladığına ince tabaka kromatografisi ile karar verildi. Reaksiyon tamamlanınca, reaksiyon karışımı 500 mL buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve renkli çökelek asitliği gidene kadar yıkandı ve kurutuldu. Oluşan ürünün kuruduktan sonra saflığına TLC ile bakıldı ve ürün preparatif yöntem ile saflaştırıldı.



Şekil 2.4 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Sentezi (56)

2.3.5 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi sepet tipi Zn ftalosiyanın sentezi (57)

200 mg (0,45 mmol) **56** Bileşiği ve aşırı $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc 'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 5mL DMF eklendi. Çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü.



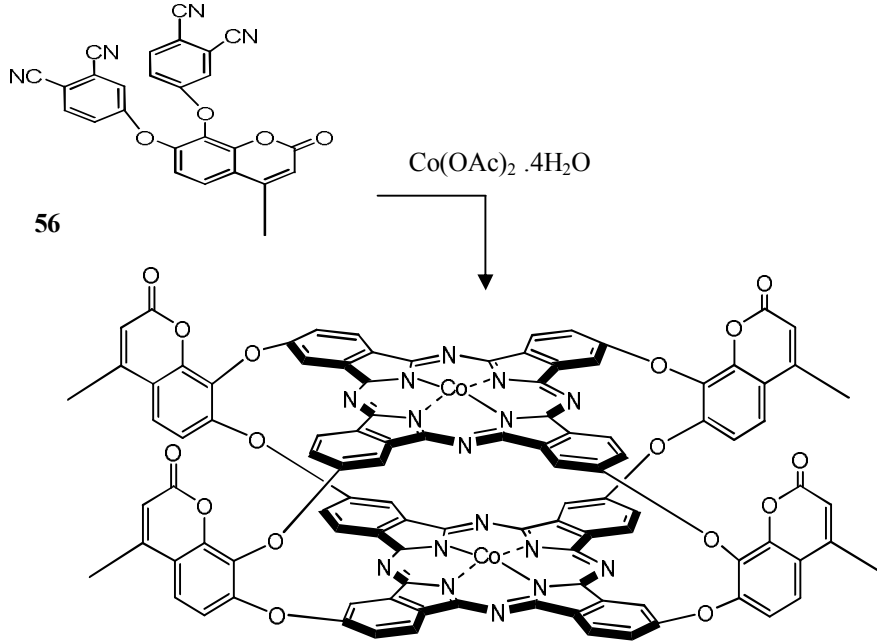
Şekil 2.5 7,8-Bisoksidiftalonitril Türevi Sepet Tipi Zn Ftalosiyanın Sentezi (57)

Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi, safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. Elde edilen ürün THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

2.3.6 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi sepet tipi Co ftalosiyanın sentezi (58)

29,80 mg (0,07 mmol) **56** Bileşiği aşırı $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Üzerine 5mL DMF eklenerek çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü. Safsızlık olarak başlangıç maddesinin

olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler Asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi, safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. THF, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

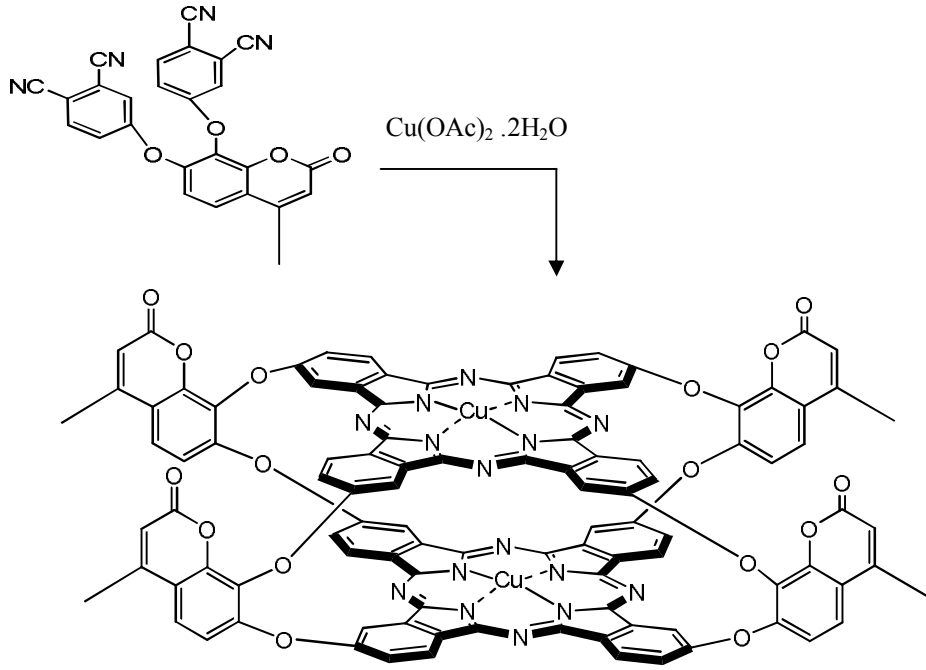


Şekil 2.6 7,8-Bisoksidiptalonitril türevi Sepet Tipi Co Ftalosiyanın Sentezi (**58**)

2.3.7 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diptalonitril türevi sepet Cu ftalosiyanın sentezi (**59**)

214 mg (0,48 mmol) **56** Bileşiği aşırı $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc 'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Üzerine 5mL DMF eklenerek çözölen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktüröldü.

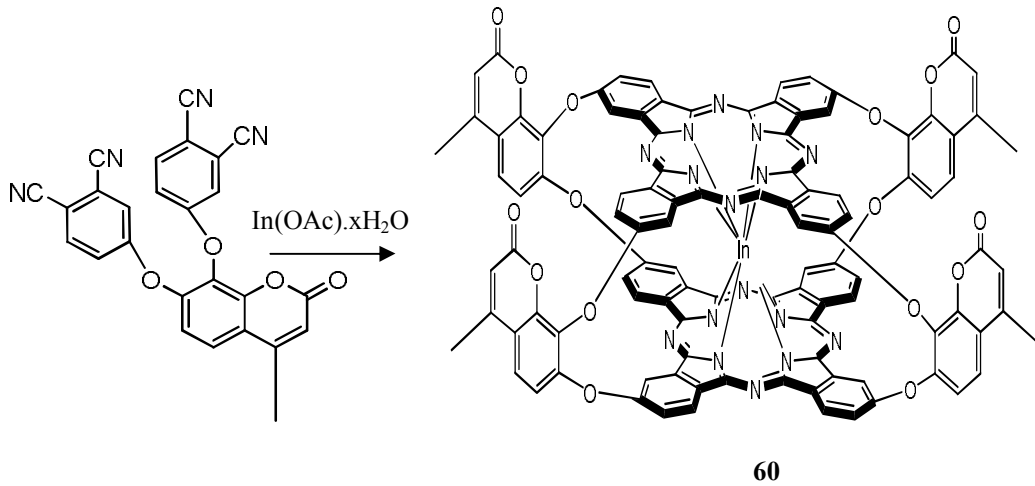
Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi ,safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile devam edildi. THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.



Şekil 2.7 7,8-Bisoksidiptalonitril (56) Türevi Sepet Tipi Cu Ftalosiyenin Sentezi (59)

2.3.8 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diptalonitril türevi sandviç sepet Tipi In ftalosiyenin sentezi (60)

200 mg (0,45 mmol) **56** Bileşiği aşırı $\text{In}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc 'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Üzerine 5mL DMF eklenerek çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü.

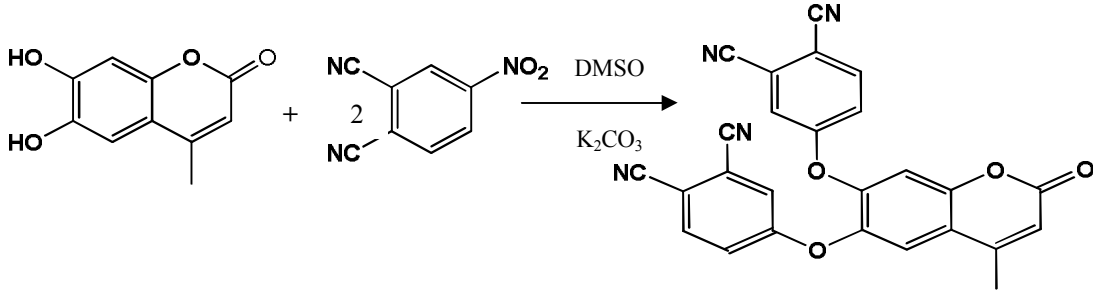


Şekil 2.8 7,8-Bisoksidiptalonitril (56) Türevi Sandviç Sepet Tipi In Ftalosiyenin Sentezi (60)

Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi ,safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

2.3.9 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril sentezi (61)

0,90 g (4,68 mmol) 6,7-Dihidroksi-4-metil kumarin ve 1,60 g (9,37 mmol) 4-nitro ftalonitril ve 1,29 g (9,37 mmol) K₂CO₃ gr tartıldı.Üzerine 20 mL DMSO eklendi ve vakum altında oda sıcaklığında 4 gün karıştırıldı. TLC ile reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edildi. Reaksiyonun sonlandığına ince tabaka kromatografisi ile karar verildi.



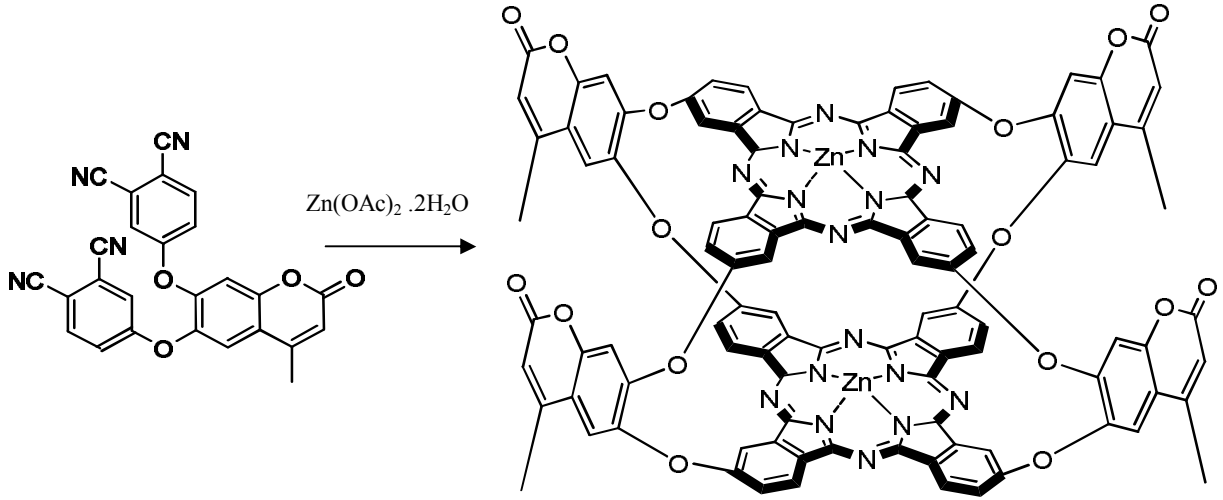
Şekil 2.9 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Sentezi (61)

Reaksiyon tamamlanınca, reaksiyon karışımı 500 mL buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve renkli çökelek asitliği gidene kadar yıkandı ve kurutuldu. Oluşan ürünün kuruduktan sonra saflığına TLC ile bakıldı ve ürün preperatif yöntem ile saflaştırıldı.

2.3.10 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi sepet tipi Zn ftalosiyenin sentezi (62)

200 mg (0,45 mmol) 61 Bileşiği ve aşırı Zn(OAc)₂ .2H₂O karışımı, N₂ atmosferinde 320°C'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 5mL DMF eklendi. Çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü. Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi, safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de

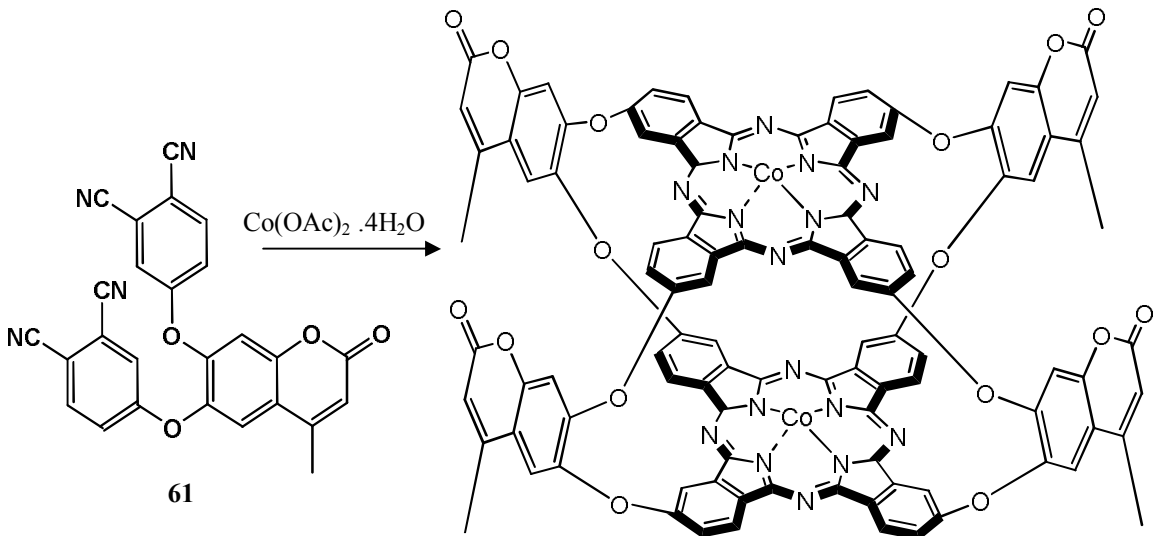
temizliğe devam edildi. Elde edilen ürün, THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.



Şekil 2.10 6,7-Bisoksidiptalonitril (**61**) türevi Sepet Tipi Zn Ftalosiyanın Sentezi (**62**)

2.3.11 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diptalonitril türevi sepet tipi Co ftalosiyanın sentezi (**63**)

200 mg (0,45 mmol) **61** Bileşiği ve aşırı $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 5mL DMF eklendi. Çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü.

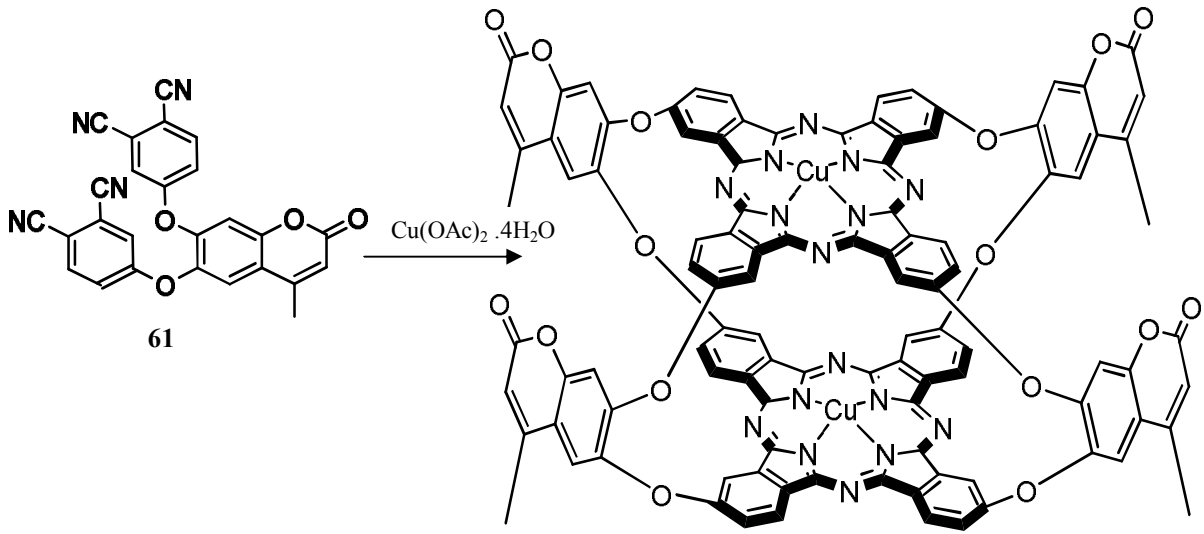


Şekil 2.11 6,7-Bisoksidiptalonitril (**61**) Türevi Sepet Co Ftalosiyanın Sentezi (**63**)

Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi, safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. Elde edilen ürün, THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

2.3.12 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi sepet tipi Cu ftalosiyanın sentezi (64)

200 mg (0,45 mmol) **61** Bileşiği ve aşırı $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 5 mL DMF eklendi. Çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü.

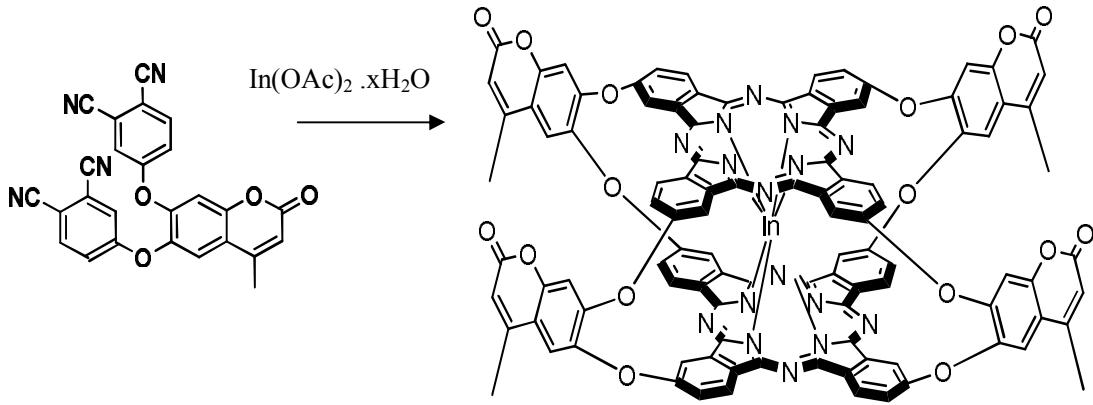


Şekil 2.12 6,7-Bisoksidiftalonitril (**61**) Türevi Sepet Tipi Cu Ftalosiyanın Sentezi (**64**)

Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler asetik asit ile 4 gün boyunca refluks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi, safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. Elde edilen ürün, THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

2.3.13 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril türevi sandviç sepet tipi In ftalosiyanın sentezi (65)

200 mg (0,45 mmol) **61** Bileşiği ve aşırı $\text{In}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karışımı, N_2 atmosferinde 320°C 'da 5 dakika boyunca ısıtıldı. Erime noktasına ulaştığında jelleşip Pc 'e dönüşen yeşil renkli karışım soğumaya bırakıldı. Üzerine 5mL DMF eklenerek çözülen karışımın üzerine asetik asit ilave edilerek çöktürüldü.



Şekil 2.13 6,7-Bisoksidiftalonitril (61) Türevi Sandviç Sepet Tipi In Ftalosiyanın Sentezi (65)

Safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksler Asetik asit ile 4 gün boyunca reflüks altında içerisindeki safsızlıklar giderilinceye kadar muamele edildi ,safsızlıkların asetik asitle giderilmesini takiben su ve metanol ile de temizliğe devam edildi. THF de az , DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir.

BÖLÜM 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Deneyisel Sonuçları

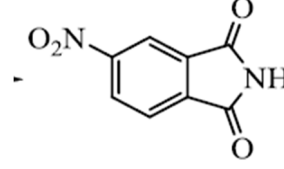
Molekül Formülü : $C_8H_4N_2O_4$

Mol Kütlesi : 192,13 g (**53**)

Ürün Miktarı : 40,50 g

Verim : %76

Erime Noktası : 195 °C



3.2 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Deneyisel Sonuçları

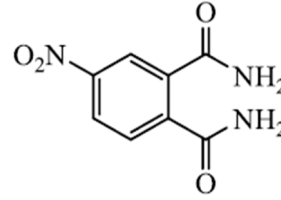
Molekül Formülü : $C_8H_7N_3O_4$

Mol Kütlesi: 209,16 g (**54**)

Ürün Miktarı : 7,96 g

Verim : %18

Erime Noktası : 197 °C



3.3 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Deneyisel Sonuçları

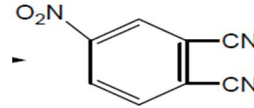
Molekül Formülü : $C_8H_3N_3O_2$

Mol Kütlesi: 173,13 g (**55**)

Ürün Miktarı : 5,40 g

Verim : %81

Erime Noktası : 141 °C



3.4 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril (56) Bileşiğinin Deneyisel Sonuçları

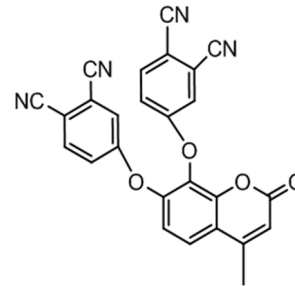
Molekül Formülü : $C_{26}H_{12}N_4O_4$

Mol Kütlesi: 444,40 g (**56**)

Ürün Miktarı : 0,92 g

Verim : %58

Erime Noktası : 275 °C



IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, **KBr Tablet** : 3085 Aromatik C-H gerilmesi, 3040 ve 2923 Alifatik C-H gerilmeleri, 2231 -C≡N gerilmesi, 1728 C=O gerilmesi, 1612 ve 1592 C=C gerilmesi, 1056 ve 1279 C-O-C gerilmesi

¹H-NMR (δ , **500 MHz, CDCl₃**) : 8.06 (d, J = 8.84 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 2.63 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.88 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 8.84 Hz ve 2.67Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.87 Hz, 1H), 6.16 (s, 1H), 2.4 (br s, 3H)

3.5 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Tipi Zn Ftalosiyenin (57) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Zn₂

Mol Kütlesi: 1912.40 g/mol (57)

Ürün Miktarı : 81,20 mg

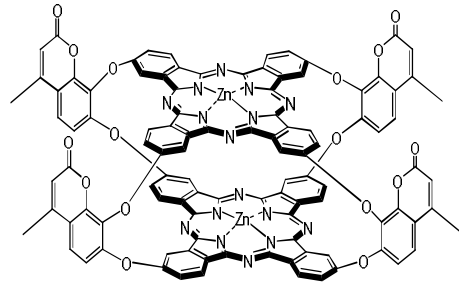
Verim : %37,80

Erime Noktası : >300 °C

IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, **KBr Tablet** : 2960 Aromatik C-H gerilmesi, 2900 ve 2873

Alifatik C-H gerilmeleri, 1723 C=O gerilmesi, 1620 C=C gerilmesi, 1606 ve 1026 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\max}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), **DMF**, **10⁻⁵ M**]: 688 nm , ϵ 116100 (L/mol.cm); 355 nm, ϵ 99000 (L /mol.cm)



3.6 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Tipi Co Ftalosiyenin (58) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Co₂

Mol Kütlesi: 1899.47 g/mol (58)

Ürün Miktarı : 21,20 mg

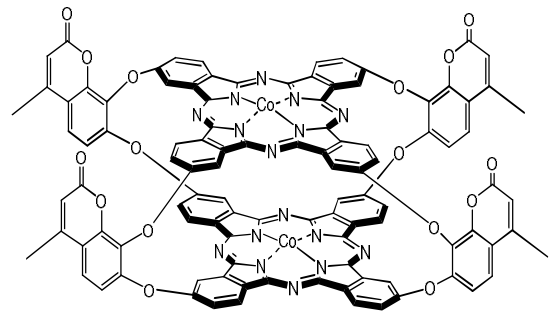
Verim : %67

Erime Noktası : >300 °C

IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, **KBr Tablet** : 2999 Aromatik C-H gerilmesi, 2980 ve 2861

Alifatik C-H gerilmeleri, 1732 C=O gerilmesi, 1607 C=C gerilmesi, 1268 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\max}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), **DMF**, **10⁻⁵ M**]: 670 nm , ϵ 64100 (L /mol.cm); 329 nm, ϵ 120400 (L /mol.cm)



3.7 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Tipi Cu Ftalosiyenin (59) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Cu₂

Mol Kütlesi: 1908.69 g/mol (59)

Ürün Miktarı : 60,60 mg

Verim : %26

Erime Noktası : >300 °C

IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, KBr Tablet : 1707 C=O gerilmesi, 1605 C=C gerilmesi, 1214 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\max}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), DMF , 10⁻⁵ M]: 688 nm , ϵ 46000 (L /mol.cm); 335 nm, ϵ 79900 (L /mol.cm)

3.8 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Tipi In Ftalosiyenin (60) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂InN₁₆O₁₆

Mol Kütlesi: 1895.28 g/mol (60)

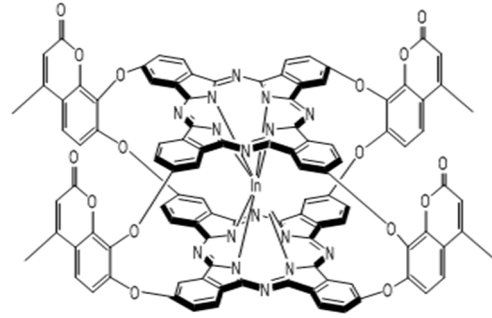
Ürün Miktarı : 103,40 mg

Verim : % 48

Erime Noktası : >300 °C

IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, KBr Tablet : 1768 C=O gerilmesi, 1605 C=C gerilmesi, 1087 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\max}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), DMF , 10⁻⁵ M]: 704 nm , ϵ 56100 (L /mol.cm); 355 nm, ϵ 65700 (L /mol.cm)



3.9 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Bileşiminin (61) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₂₆H₁₂N₄O₄

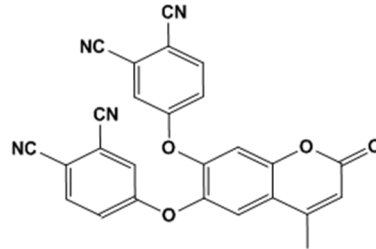
Mol Kütlesi: 444,4 g (61)

Ürün Miktarı : 1,88 g

Verim : % 90,40

Erime Noktası : 213 °C

IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, KBr Tablet : 3075 Aromatik C-H gerilmesi, 2998 ve 2939 Alifatik C-H gerilmeleri, 2231 -C≡N gerilmesi, 1684 C=O gerilmesi, 1624 C=C gerilmesi, 1290 C-O-C gerilmesi



¹H-NMR (δ , 500 MHz, CDCl₃) : 8.01 (d, *J* = 8.98 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.95 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 2.60 Hz, 2H), 7.57 (s, 1H), 6.87 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.84 (s, 1H), 2.4 (br s, 3H)

3.10 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet

Tipi Zn Ftalosiyenin (62) Deneyisel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Zn₂

Mol Kütlesi: 1912.44 g/mol (62)

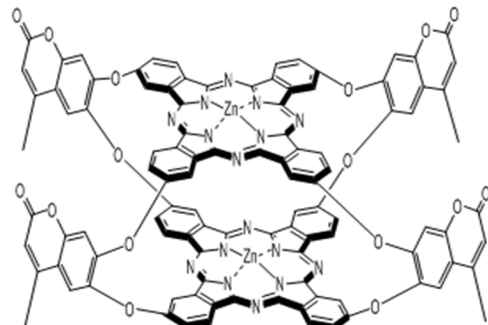
Ürün Miktarı : 59 mg

Verim : % 27

Erime Noktası : >300 °C

IR(γ_{max}/cm⁻¹ , KBr Tablet : 1719 C=O gerilmesi, 1616 C=C gerilmesi, 1092 ve 1218 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [λ_{max}(nm), ε (L /mol.cm), DMF , 10⁻⁵ M]: 686 nm , ε 34500 (L /mol.cm); 342 nm, ε 55300 (L /mol.cm)



3.11 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet

Tipi Co Ftalosiyenin (63) Deneyisel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Co₂

Mol Kütlesi : 1899.49 g/mol (63)

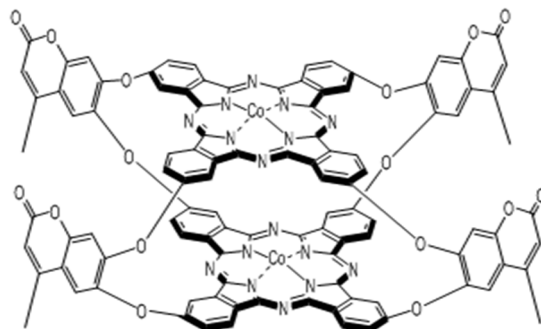
Ürün Miktarı : 134 mg

Verim : % 62

Erime Noktası : >300 °C

IR(γ_{max}/cm⁻¹ , KBr Tablet : 1770 C=O gerilmesi, 1620 C=C gerilmesi, 1094 ve 1380 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [λ_{max}(nm), ε (L /mol.cm), DMF , 10⁻⁵ M]: 675 nm , ε 64500 (L /mol.cm); 329 nm, ε 105700 (L /mol.cm)



3.12 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet

Tipi Cu Ftalosiyenin (64) Deneyisel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₀₄H₅₂N₁₆O₁₆Cu₂

Mol Kütlesi : 1908.69 g/mol (64)

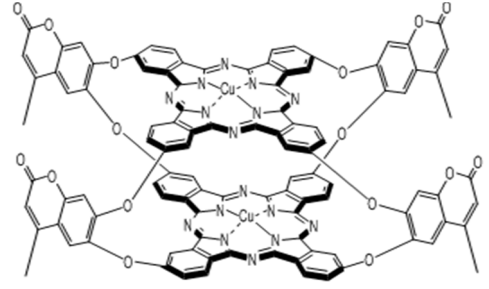
Ürün Miktarı : 135,20 mg

Verim : % 62,9

Erime Noktası : >300 °C

IR($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$, KBr Tablet) : 1770 C=C gerilmesi, 1717 C=O gerilmesi, 1096 ve 1384 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), DMF , 10^{-5} M]: 688 nm , ϵ 78000 (L /mol.cm); 321 nm, ϵ 32000 (L /mol.cm)



3.13 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksidi)ftalonitril Türevi Sepet

Tipi In Ftalosiyenin (65)Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : $\text{C}_{104}\text{H}_{52}\text{InN}_{16}\text{O}_{16}$

Mol Kütlesi : 1895.28 g/mol (65)

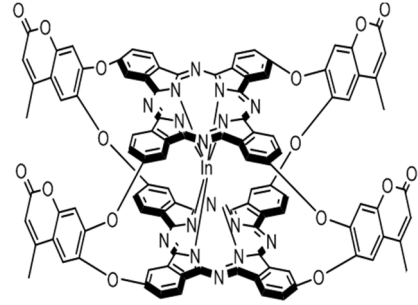
Ürün Miktarı : 121 mg

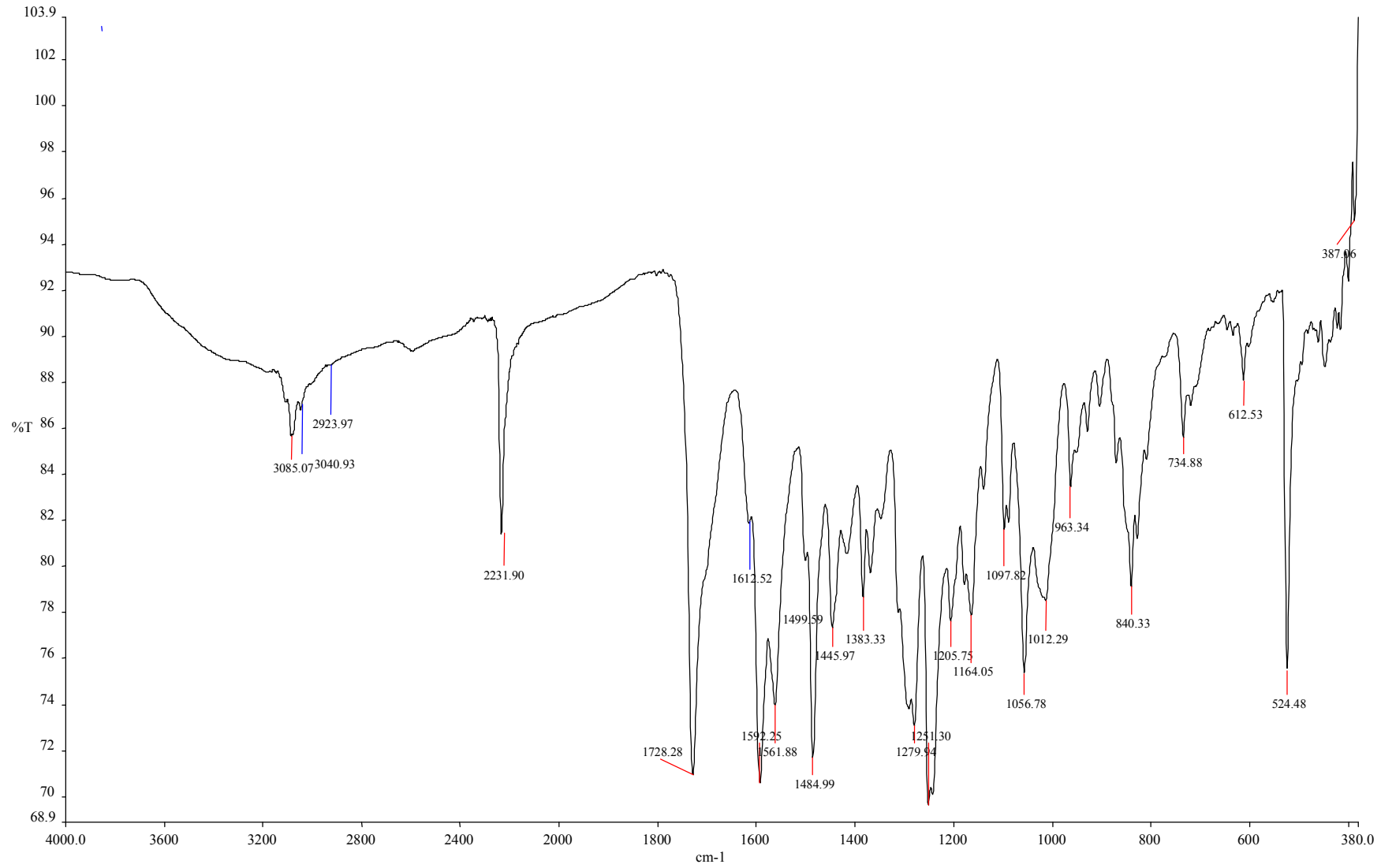
Verim : % 56

Erime Noktası : >300 °C

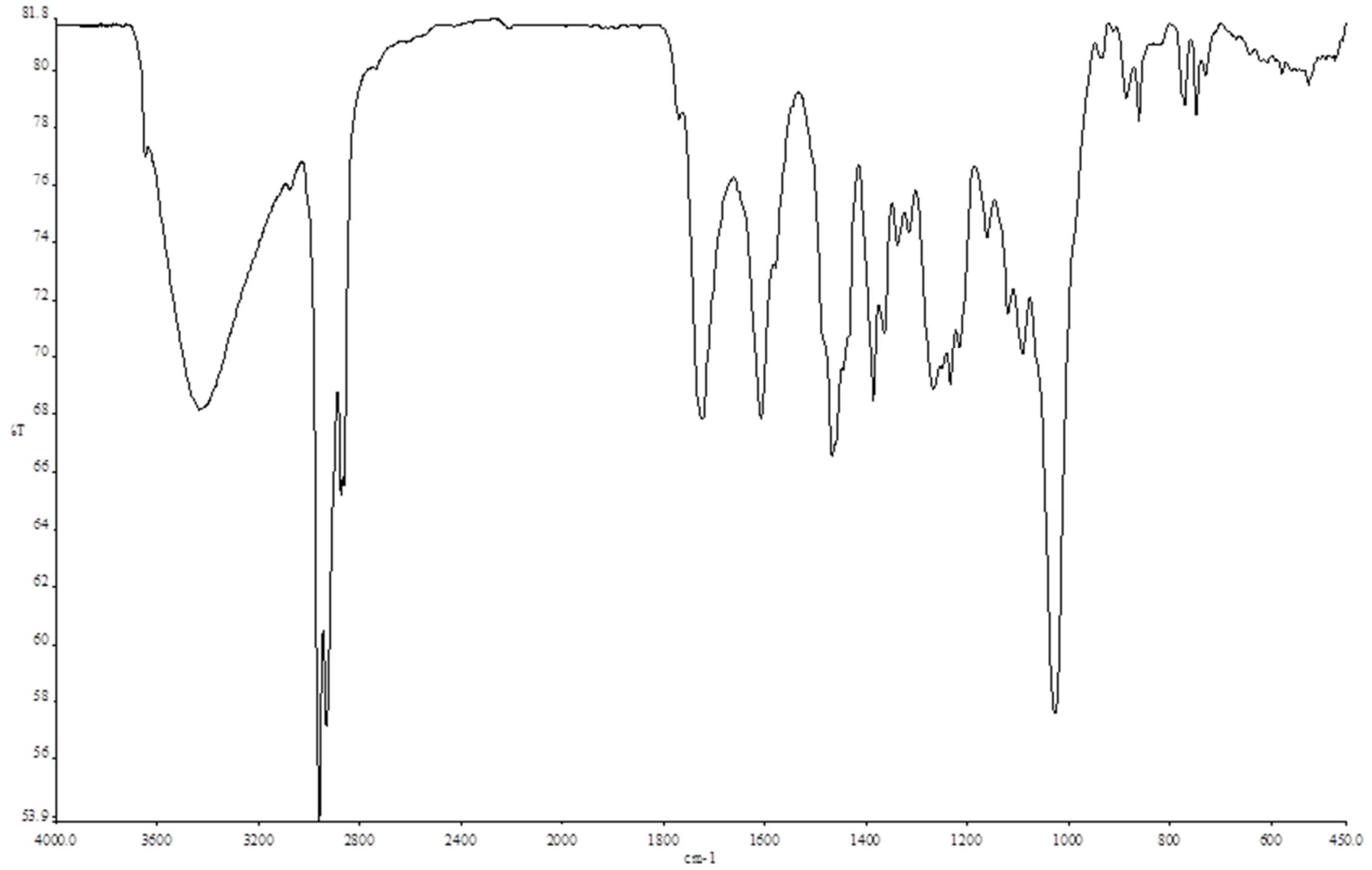
IR($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$, KBr Tablet) : 1770 C=C gerilmesi, 1617 C=O, 1085 ve 1216 C-O-C gerilmesi

UV/Vis [$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, ϵ (L /mol.cm), DMF , 10^{-5} M]: 701 nm , ϵ 143600 (L /mol.cm); 355 nm, ϵ 158300 (L /mol.cm)

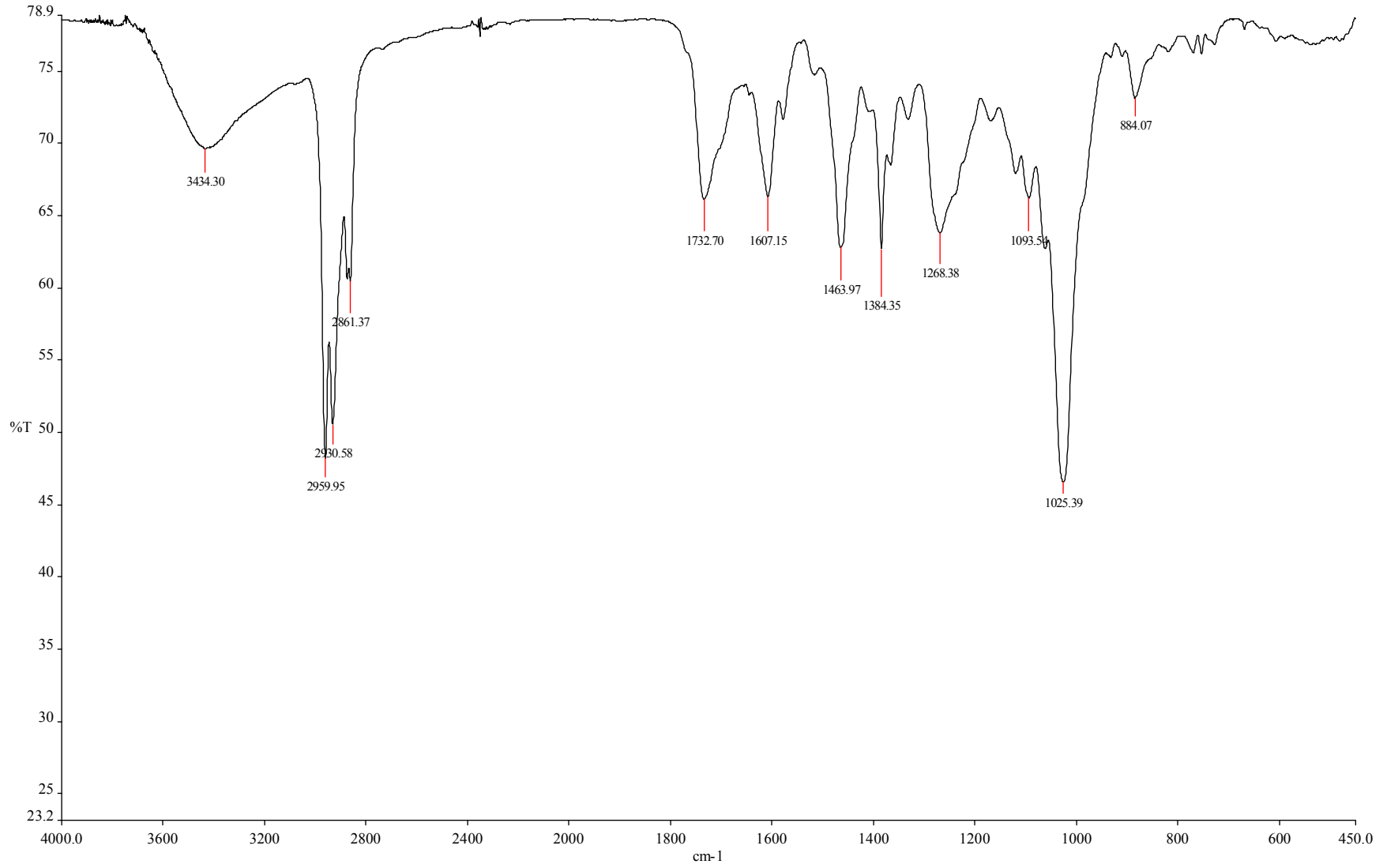




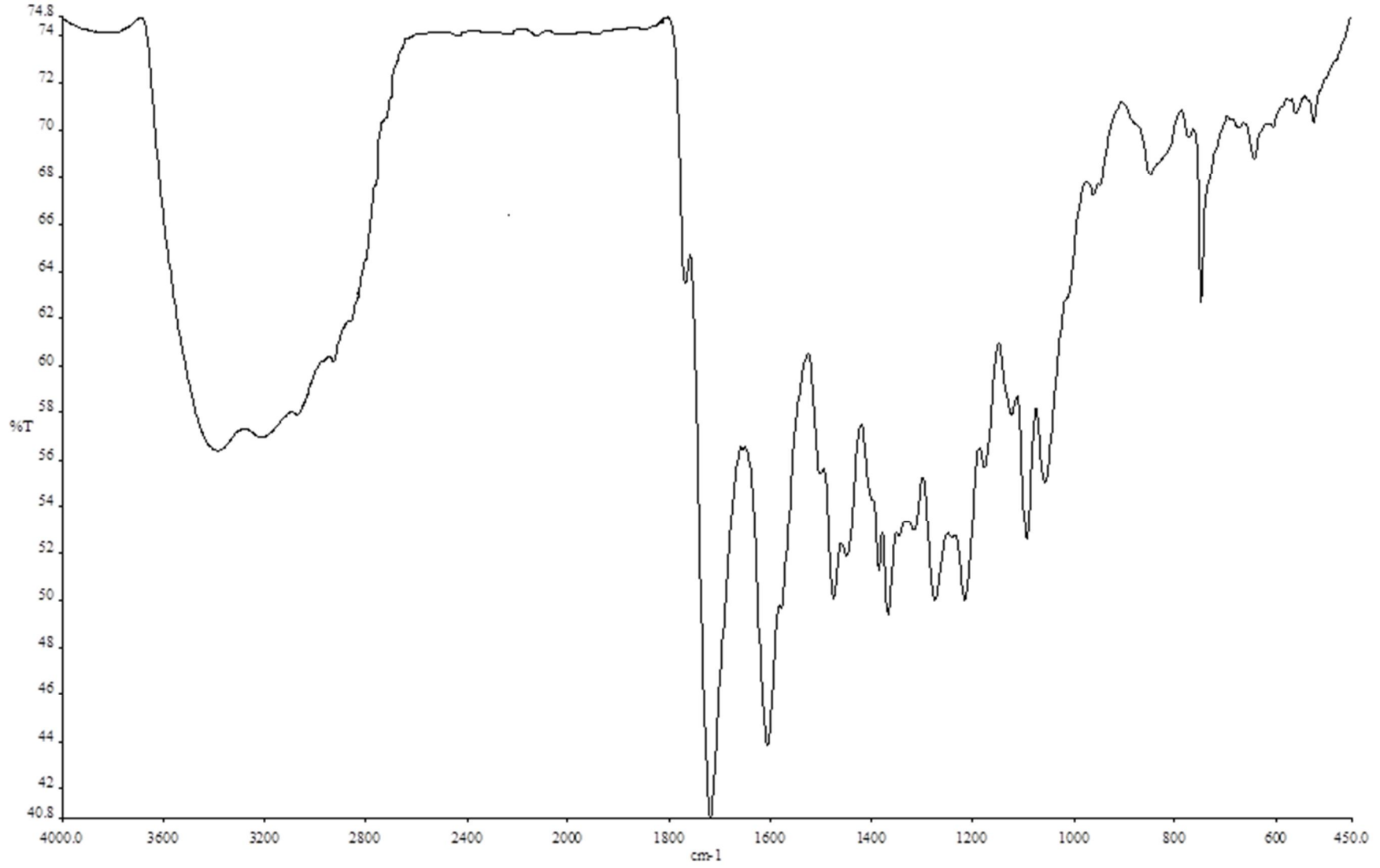
Şekil 3.1 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)difaloniitril (56) (KBr) IR Spektrumu



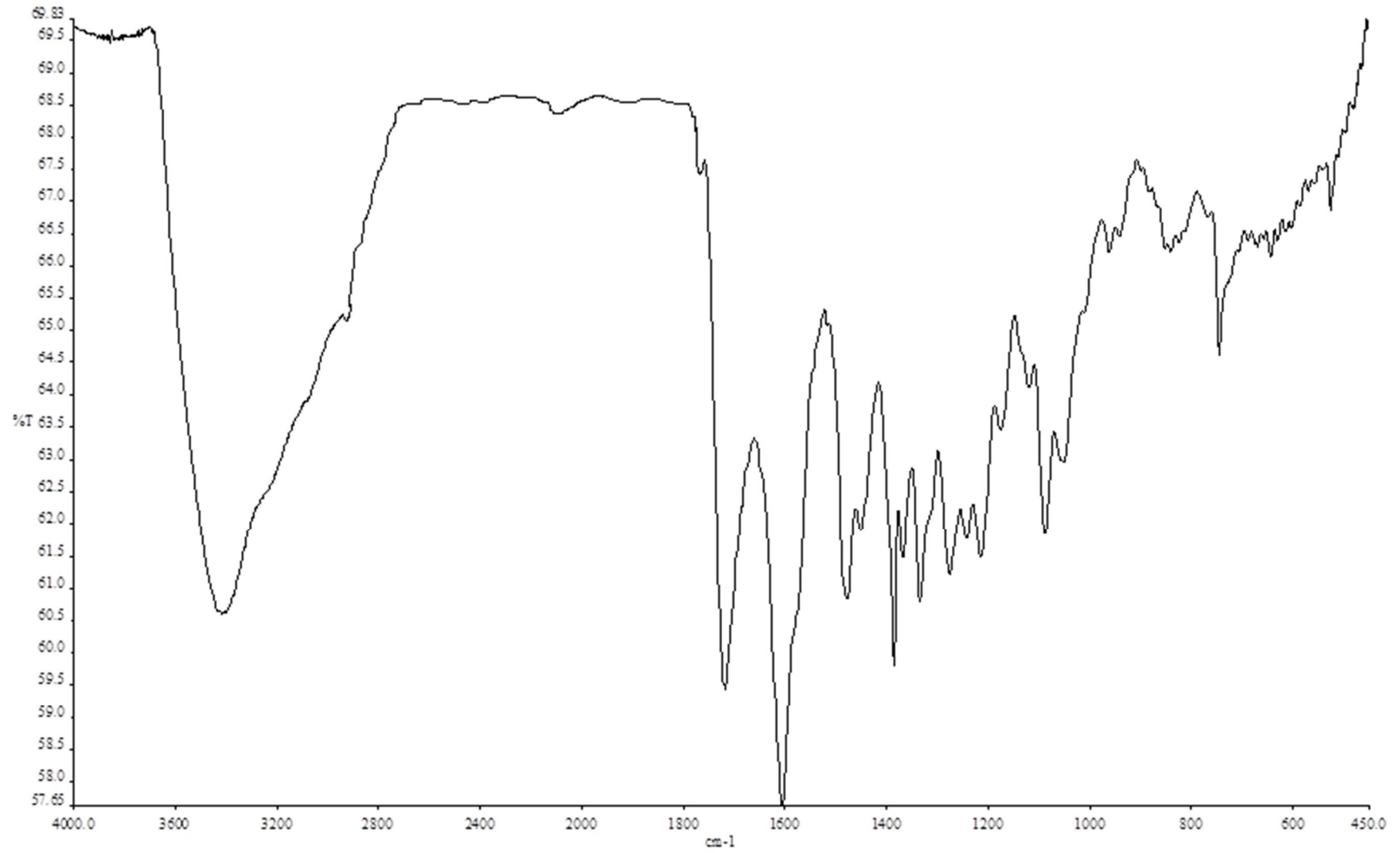
Şekil 3.2 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diptalonitril Türevi Sepet Zn Ftalosiyenin (**57**) (KBr) IR Spektrumu



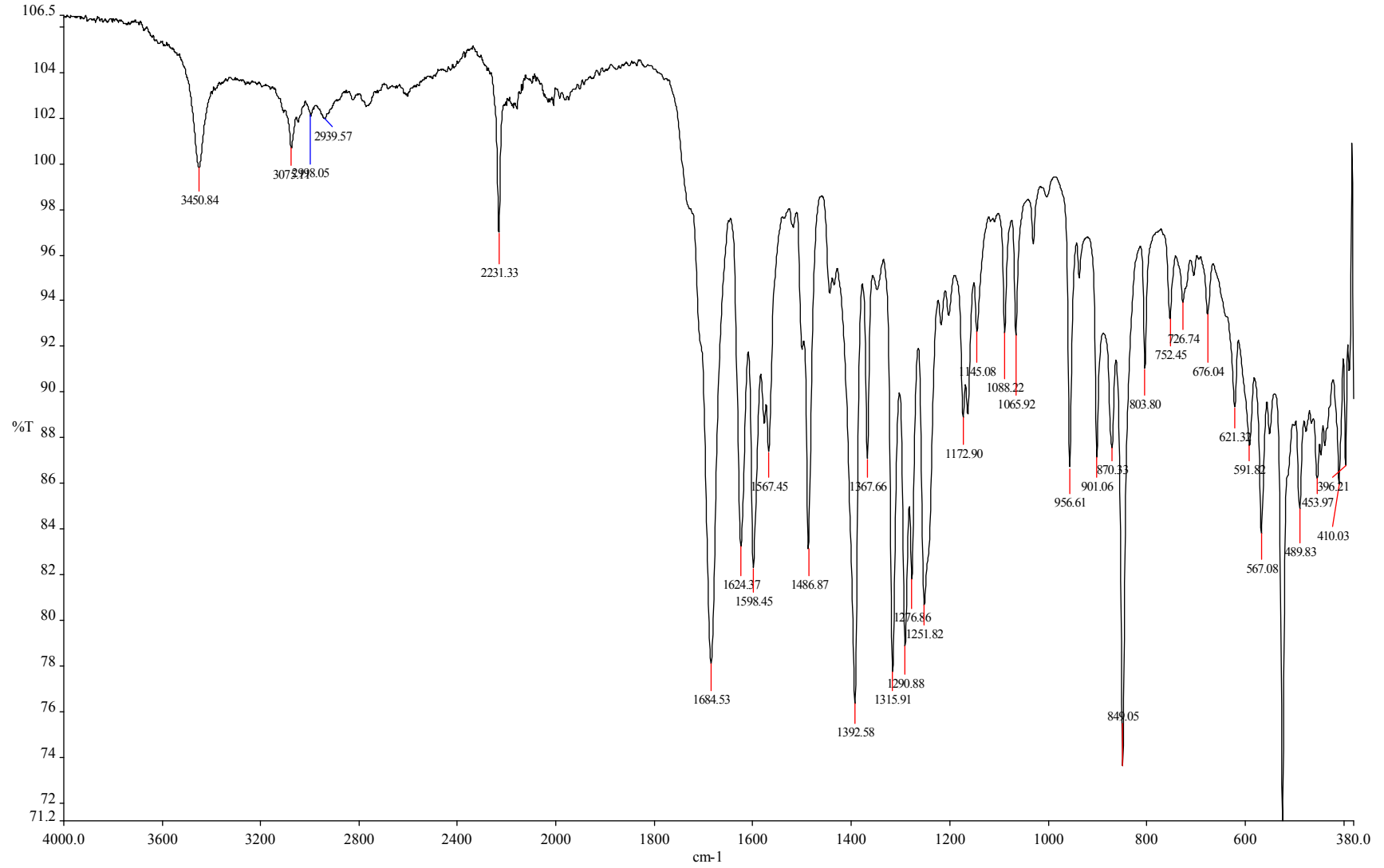
Şekil 3.3 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diptalonitril Türevi Sepet Co Ftalosiyenin (**58**) (KBr) IR Spektrumu



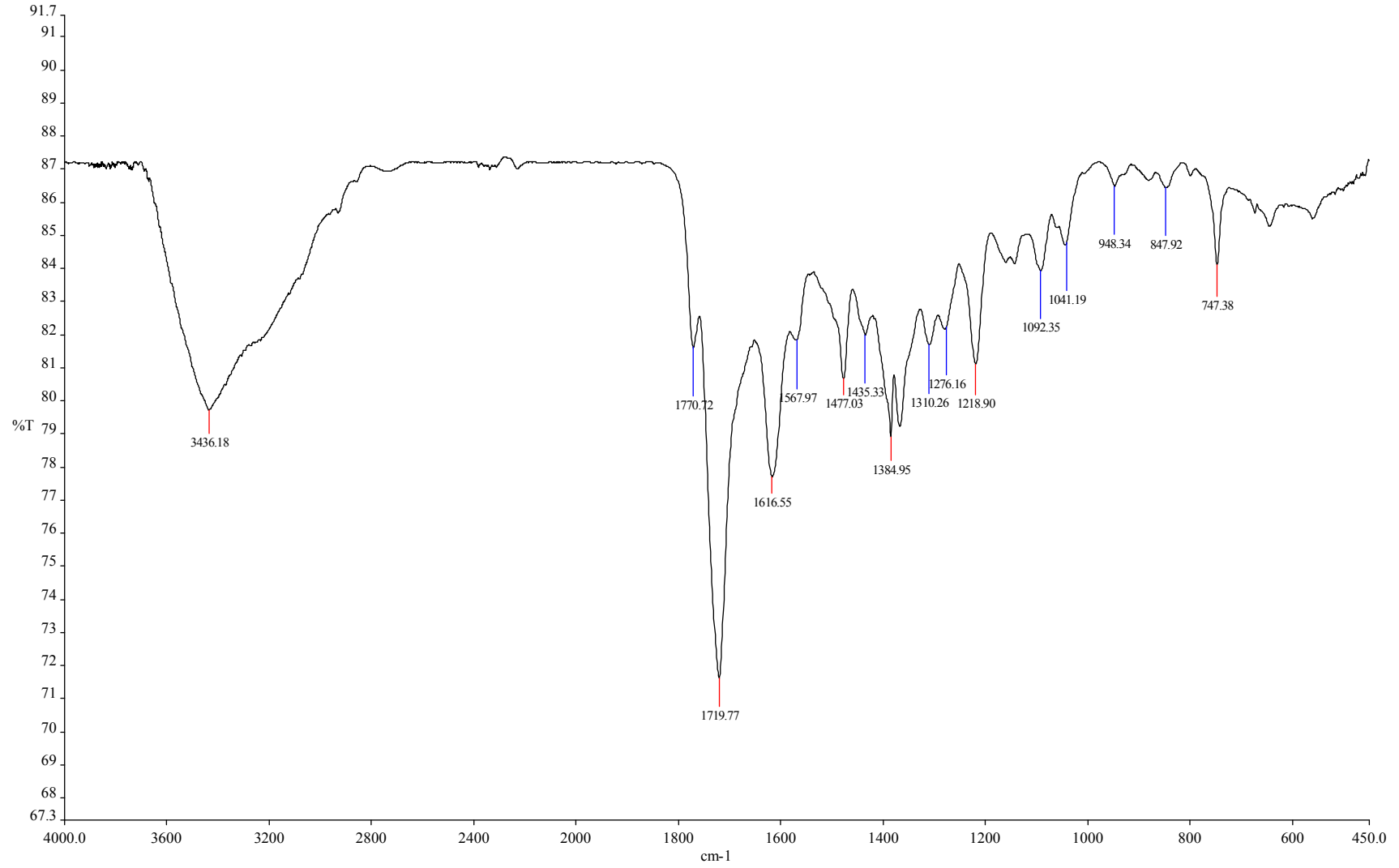
Şekil 3.4 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)difaloniitril Türevi Sepet Cu(II) Ftalosiyenin (**59**) (KBr) IR Spektrumu



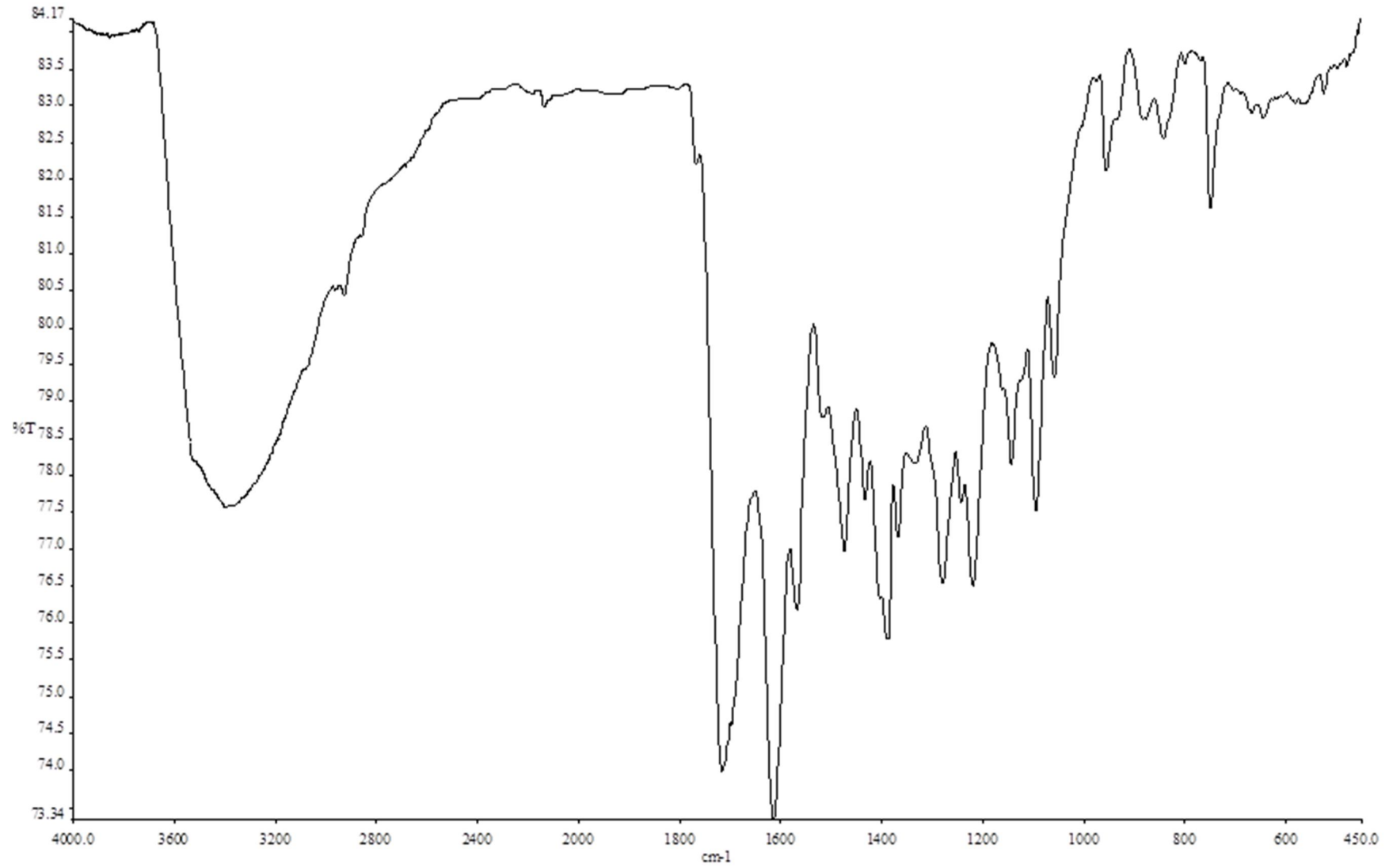
Şekil 3.5 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet In Ftalosiyenin (**60**) (KBr) IR Spektrumu



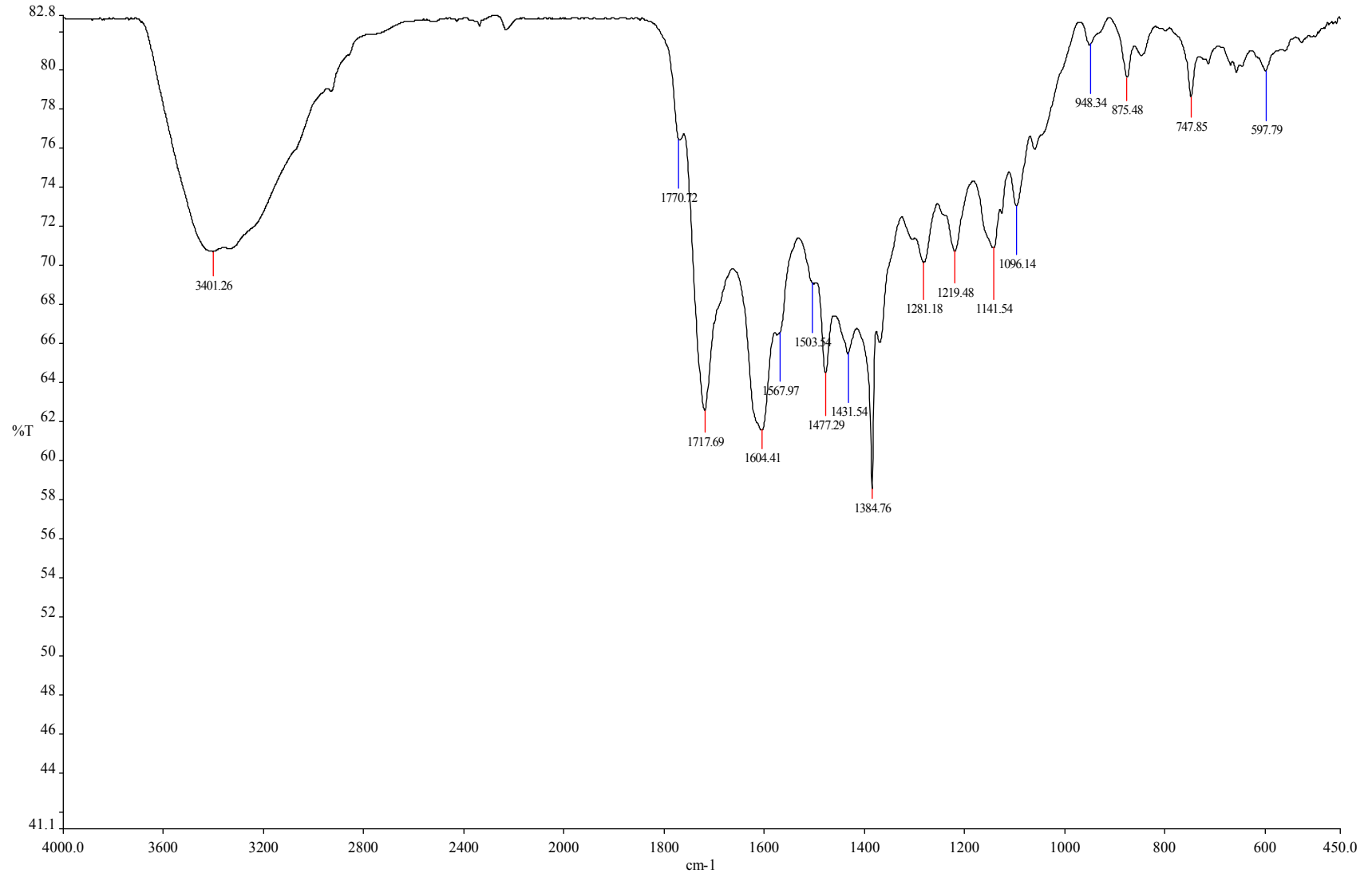
Şekil 3.6 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)difaloniitril (61) (KBr) IR Spektrumu



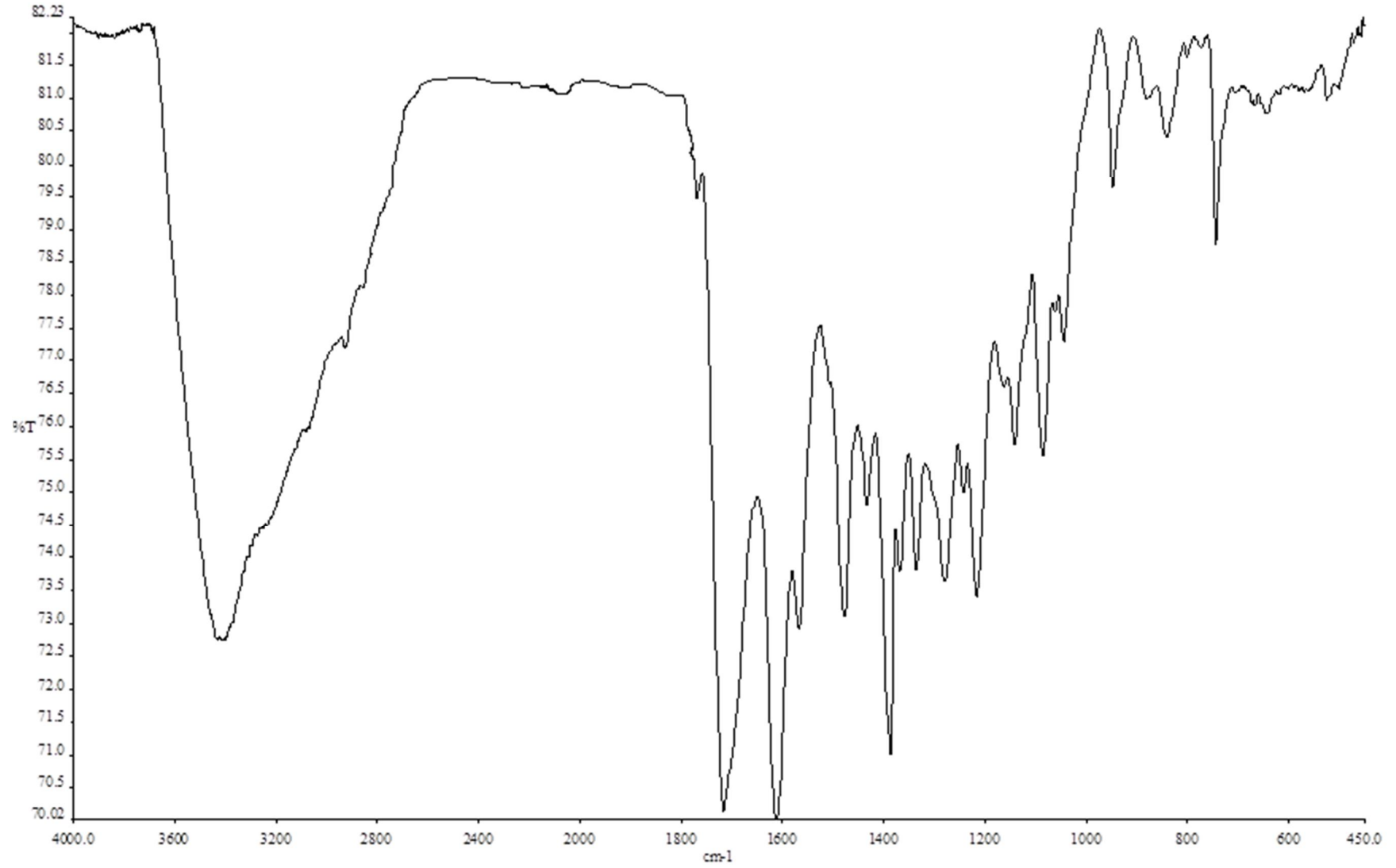
Şekil 3.7 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diptalonitril Türevi Sepet Zn Ftalosiyenin (**62**) (KBr) IR Spektrumu



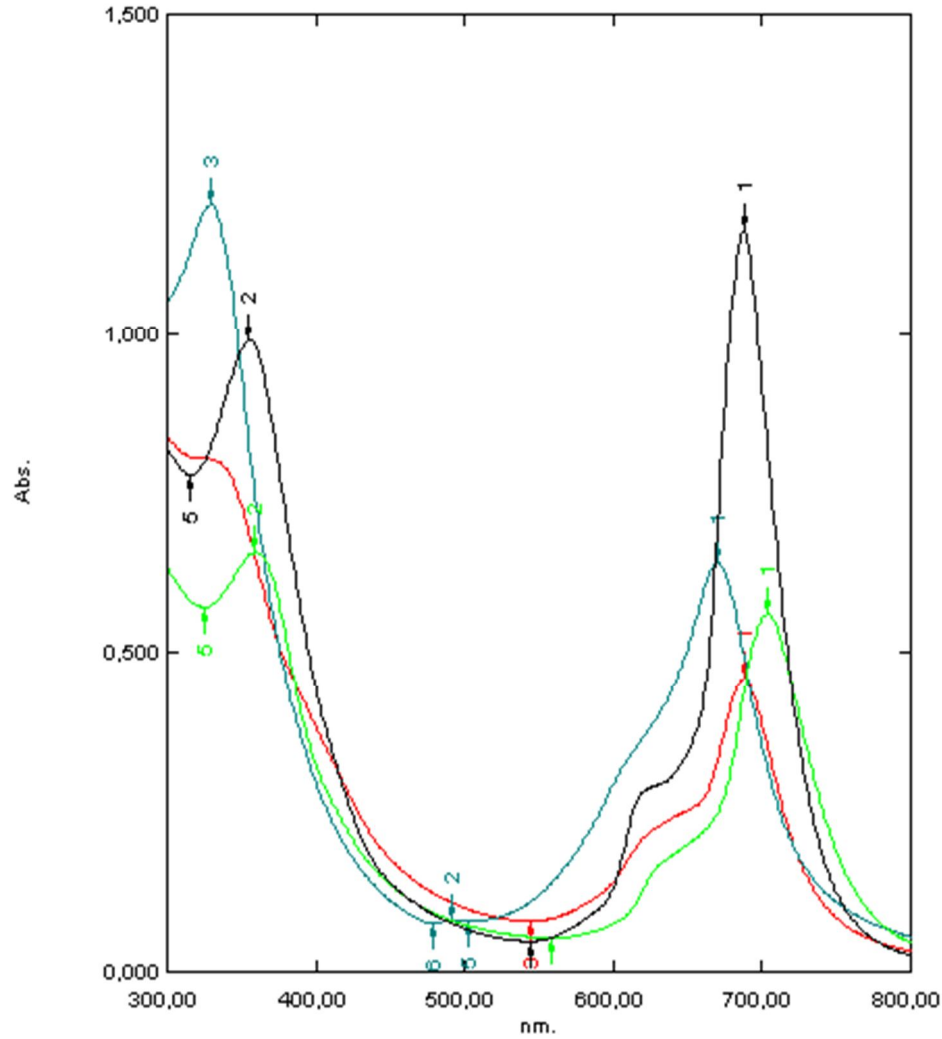
Şekil 3.8 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Co Ftalosiyenin (**63**) (KBr) IR Spektrumu



Şekil 3.9 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet Cu(II) Ftalosiyanin (**64**) (KBr) IR Spektrumu



Şekil 3.10 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril Türevi Sepet İn Ftalosiyanın (**65**) (KBr) IR Spektrumu



Yeşil	60 bileşiği	In	Metalli
Kırmızı	59 bileşiği	Cu	Metalli
Mavi	58 bileşiği	Co	Metalli
Siyah	57 bileşiği	Zn	Metalli
Çözücü	DMF		

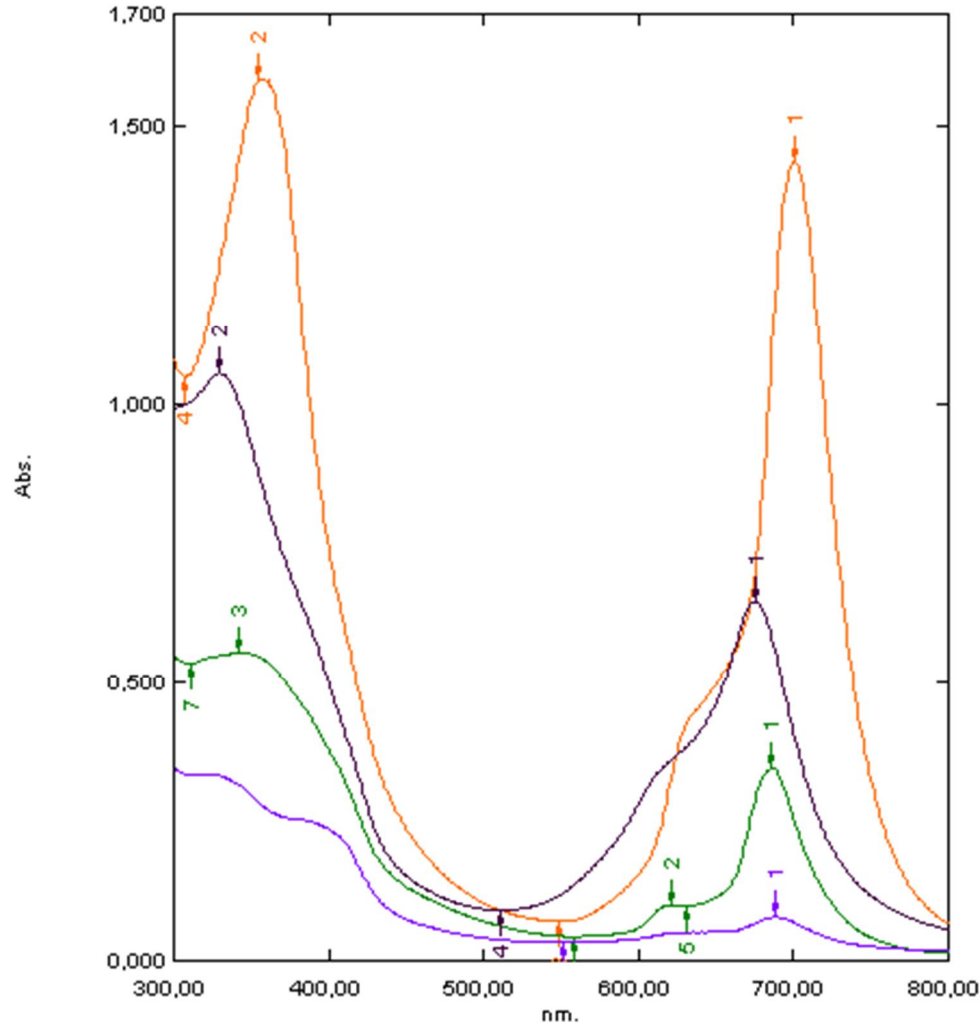
60 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
704	0,561	0,00001	56100
359	0,657	0,00001	65700

59 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
688	0,46	0,00001	46000
335	0,799	0,00001	79900

58 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
670	0,641	0,00001	64100
329	1,204	0,00001	120400

57 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
688	1,161	0,00001	116100
355	0,99	0,00001	99000

Şekil 3.11 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)dihtalonitril Türevi (**56**) Metalli Sepet Tipi Ftalosiyanınların UV/Vis Spektrumları



Turuncu	65 bileşiği	In	Metalli
Mor	64 bileşiği	Cu	Metalli
Siyah	63 bileşiği	Co	Metalli
Yeşil	62 bileşiği	Zn	Metalli
Çözücü	DMF		

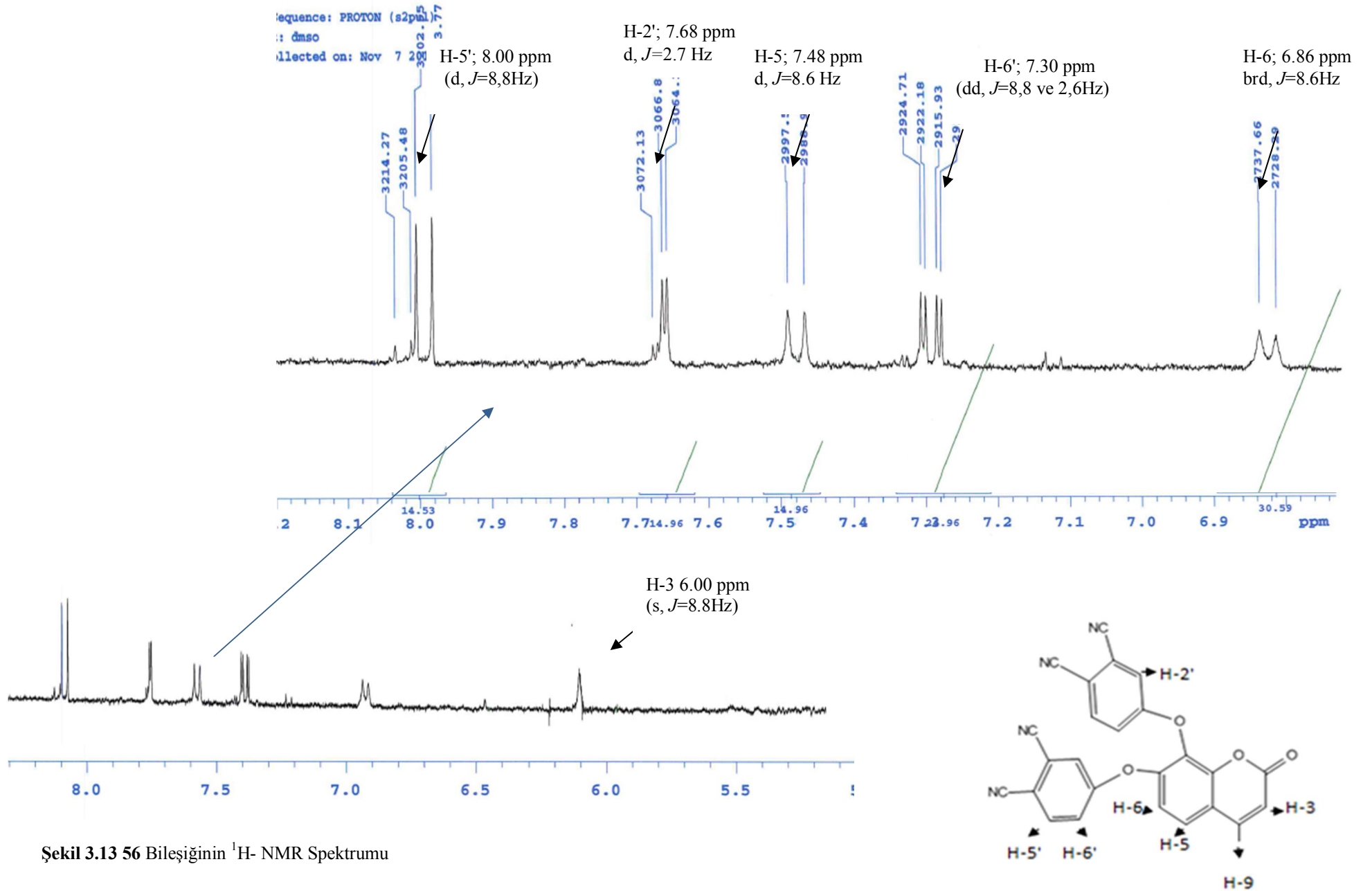
65 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
701	1,436	0,00001	143600
355	1,583	0,00001	158300

64 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
688	0,078	0,00001	7800
351	0,032	0,00001	3200

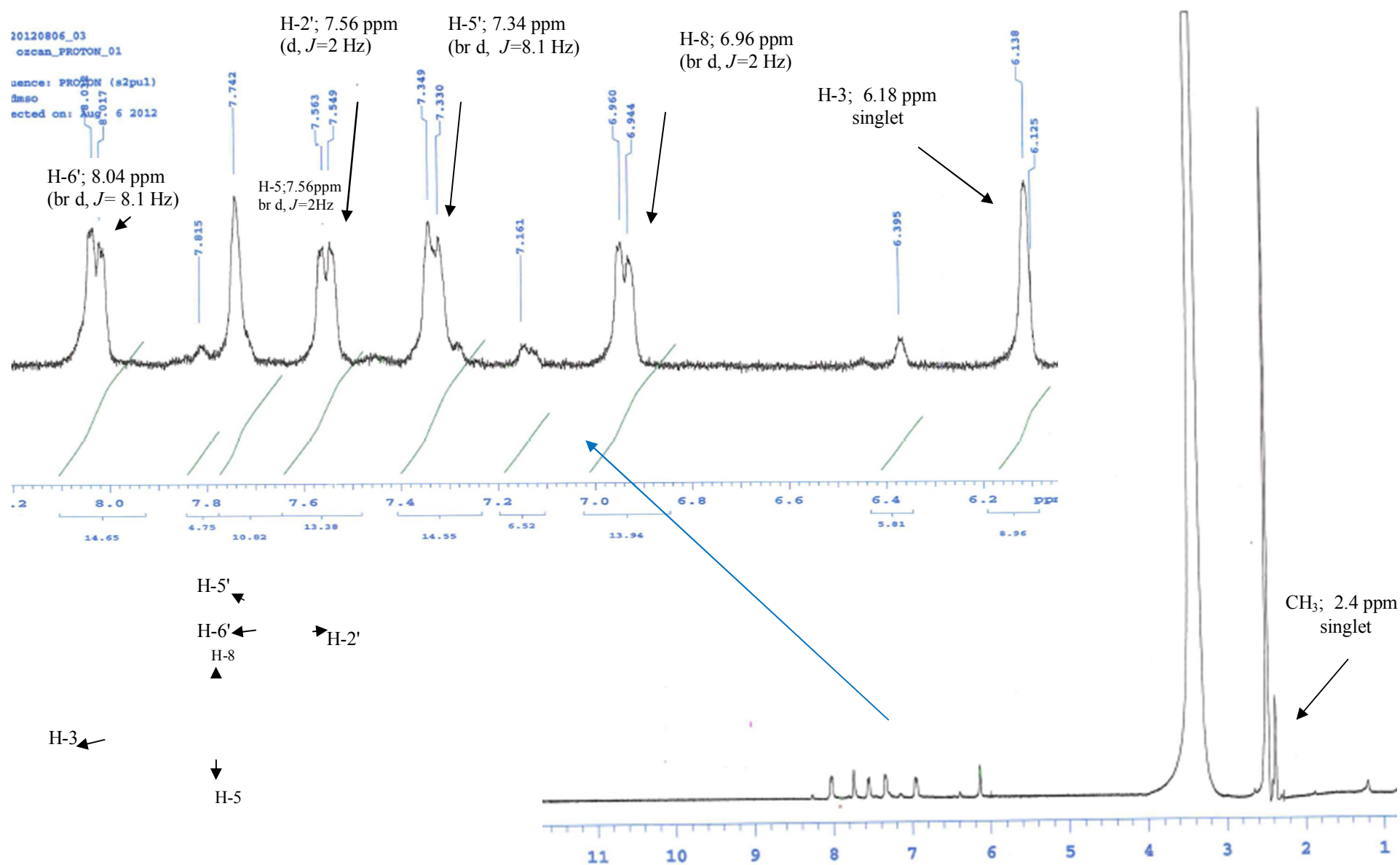
63 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
675	0,645	0,00001	64500
329	1,057	0,00001	105700

62 bileşiği			
λ (nm)	Abs	C (M)	ϵ (L/ mol.cm)
686	0,345	0,00001	34500
342	0,553	0,00001	55300

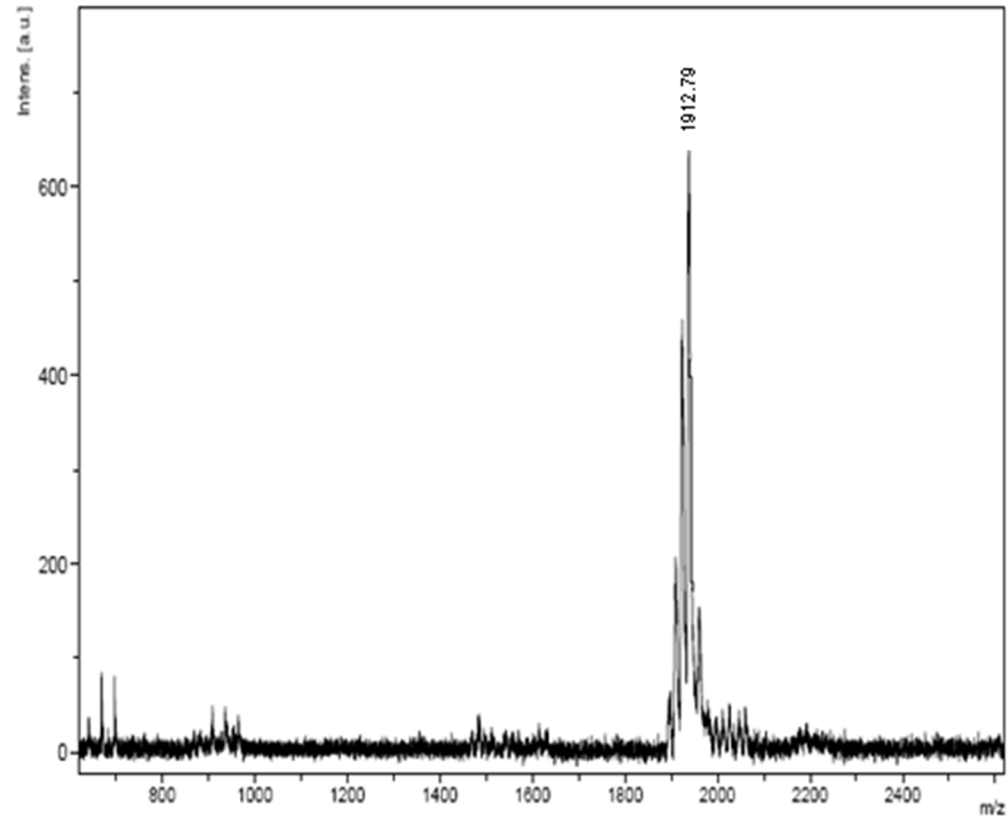
Şekil 3.12 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diptalonitril Türevi (**61**) Metalli Sepet Tipi Ftalosiyanınların UV/Vis Spektrumları



Şekil 3.13 56 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 3.14 61 Bileşiğinin ^1H - NMR Spektrumu



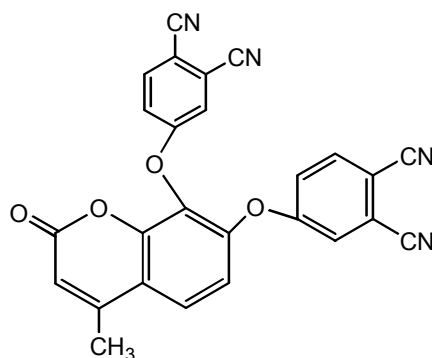
Şekil 3.15 6,7-Bisoksidiŧalonitril (**61**) Türevi Sepet Zn Ftalosiyanin'e (**62**) ait Maldi TOF spekturumu

BÖLÜM IV. SONUÇLAR

7,8-Dihidroksi-4-metilkumarin ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarinin 4-nitroftalonitril ile DMSO içinde K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan sırasıyla 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril (**56**) ve 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diftalonitril (**61**) bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra **56** ve **61** bileşiklerinden her birinin DMF içerisinde metal tuzları ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $In(OAc)_2 \cdot xH_2O$) varlığında vakum alınmış ortamda ısıtma işlemi sonucunda çinko, bakır, kobalt ve indiyum metalleri içeren sepet tipi ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

Saf olarak sentezlenen bileşiklerin yapı tayinleri FT-IR, UV/Vis ve ^1H NMR ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda orijinal 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ve 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin birimleri içeren periferik Pc bileşikleri literatüre kazandırılmıştır. 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ve 4-nitroftalonitril (**55**) bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında kuru DMSO içinde vakum altında, oda sıcaklığında reaksiyonundan 58% verimle **56** bileşiği sentezlenmiştir. Ürün silikagel kolonda hareketli faz olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiğin erime noktası 275 °C olup; CH_3OH , THF, DMSO, DMF çözücülerinde çözünmektedir.

56 Bileşiğinin FT-IR spekturumunda 2231 cm^{-1} de $-CN$ piki gözlenmiştir. **56** Bileşiğinin FT-IR spekturumunda $-OH$ piki bulunmaması ve $-CN$ pikinin gözlenmesi kumarin bileşiğinden ftalonitril bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.1). 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diftalonitril (**56**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda H-3 protonu için 6.00 ppm de karakteristik singlet gözlenmiştir. H-5 ve H-6 protonları ise sırasıyla 7.48 ppm (d, $J=8.6$ Hz) ve 6.86 ppm (brd, $J=8.6$ Hz) de, H-2' protonu ise 7.68 ppm de (d, $J=2.7$ Hz), H-5' ve H-6' protonları ise sırasıyla 8.00 ppm (d, $J=8.8$ Hz) ve 7.30 ppm (dd, $J=8.8$ ve 2.6 Hz) de beklenen eşleşme sabitleriyle gözlenmiştir (Şekil 3.13) .



Şekil 4.1 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril (**56**)

Tüm bu spektroskopik sonuçlar, 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril (**56**) bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermiştir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ligantın (**56**) ve katı hal metodu ile elde edilen Zn metalli ftalosiyanın bileşiğinin (**57**) FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında ligantın spektrumunda 2231cm^{-1} 'de görülen $-\text{CN}$ piki ftalosiyanın bileşiğinin (**57**) spektrumunda gözlenmemiştir. Bu da başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini ve herhangi bir safsızlığa neden olmadığını göstermektedir.

Benzer şekilde 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7,8-diil)bis(oksi)diflalonitril (**56**) başlangıç bileşiğinin $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının aşırısı ile kuru kuruya ısıtılmasından sırasıyla **58**, **59** ve **60** bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler sırasıyla asetik asit, su ve alkol çözücülerini ile yıkanarak saflaştırılmıştır ve THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumunda gözlenen bantlar Tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.1 **57**, **58**, **59** ve **60** Bileşikler için FT-IR Spektrumları

Bileşik	FT-IR $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$
57	2960 Aromatik (C-H), 2900 ve 2873 Alifatik (C-H), 1723(-C=O), 1606(-C-O-C), 1026(-C-O-C)
58	2999 Aromatik (C-H), 2980 ve 2861 Alifatik (C-H), 1732(-C=O), 1607(-C-O-C), 1068(-C-O-C)
59	1707 (-C=O), 1605(-C-O-C), 1214(-C-O-C)
60	1768 (-C=O), 1605(-C-O-C), 1087(-C-O-C)

Benzer şekilde **58**, **59** ve **60** bileşiklerinin FT-IR spekturumunda başlangıç maddesi olan **56** bileşiğine oranla keskin nitril pikinin gözlenmemesi bileşiğinin reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca Tablo 4.1’de verilmiş bandlar da beklenen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

57, **58**, **59** ve **60** Bileşiklerinin 10^{-5} M DMF içerisinde alınan UV/Vis spekturumunda gözlenen değerler Tablo 4.2’de özetlenmiştir. Ftalosiyanin bileşikleri için karakteristik B bandı ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık Q bandı gözlenmiştir. Ayrıca omuz da gözlenmiştir.

Tablo 4.2 **57**, **58**, **59** ve **60** Bileşikleri için UV/Vis Spektrumları

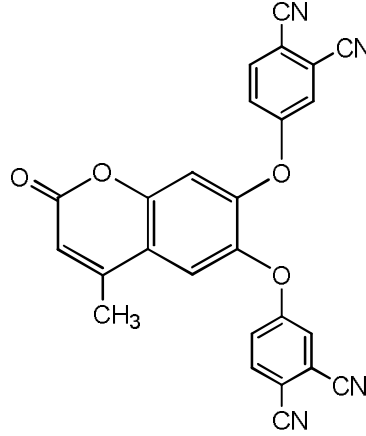
Bileşik	λ (nm) (log ϵ)	Omuz	λ (nm) (log ϵ)
57	355 (4.996)	618	688 (5.065)
58	329 (5.080)	620	670 (4.807)
59	335 (4.903)	631	688 (4.663)
60	359 (4.818)	633	704 (4.749)

Tüm bu spektroskopik sonuçlar, orijinal 7,8-dihidroksi-4-metilkumarinin (**56**) değişik metal türevli ftalosiyanin sentezlerinin gerçekleştiğini göstermektedir.

6,7-Dihidroksi-4-metilkumarin ve 4-nitroftalonitril (**55**) bileşiklerinin ise K_2CO_3 varlığında kuru DMF içinde vakum altında, oda sıcaklığında reaksiyonundan 90,40% verimle **61** bileşiği sentezlenmiştir. Ürün silikagel kolonda hareketli faz olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırılmıştır.

Sentezlenen bileşiğin erime noktası $213^\circ C$ olup CH_3OH , THF, DMSO, DMF çözücülerinde çözünmektedir. **61** Bileşiğinin FT-IR spekturumunda 2231 cm^{-1} de $-CN$ piki gözlenmiştir. **61** Bileşiğinin FT-IR spekturumunda $-OH$ piki bulunmaması ve $-CN$ piki gözlenmesi kumarin bileşiğinden ftalonitril bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.6).

4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril (**61**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda H-3 protonu için 6.18 ppm de karakteristik singlet gözlenmiştir. H-5 ve H-8 protonları ise 7.56 (br d, $J=2$ Hz) ve 6.96 ppm (br d, $J=2$ Hz) de, H-2' protonu 7.56 ppm de (d, $J=2$ Hz), H-6' ve H-5' protonları ise sırasıyla 8.04 (brd, $J=8.1$ Hz) ve 7.34 ppm (brd, $J=8.1$ Hz) de beklenen eşleşme sabitleriyle gözlenmiştir (Şekil 3.14).



Şekil. 4.2 4,4'-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril (**61**)

Tüm bu spektroskopik sonuçlar, 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril (**61**) bileşiğinin sentezini gerçekleştirdiğini göstermiştir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ligantın (**61**) ve katı hal metodu ile elde edilen Zn metalli ftalosiyanın bileşiğinin (**62**) FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında ligantın spektrumunda 2231cm^{-1} 'de görülen $-\text{CN}$ bandının ftalosiyanın bileşiğinin (**62**) FT-IR spektrumunda gözlenmemesi başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini ve herhangi bir safsızlığa neden olmadığını göstermektedir.

Benzer şekilde 4,4'-(4-metil-2-okso-2H-kromen-6,7-diil)bis(oksi)diflalonitril (**61**) başlangıç bileşiğinin $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının aşırısı ile kuru kuruya ısıtılmasından sırasıyla **63**, **64** ve **65** bileşikler sentezlenmiştir.

Elde edilen kompleksler sırasıyla asetik asit, su ve alkol çözücülerini ile yıkanarak saflaştırılmıştır ve THF de az, DMF, DMSO çözücülerinde iyi çözünmektedir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumunda gözlenen bantları Tablo 4.3'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.3 62, 63, 64 ve 65 Bileşikleri için FT-IR Spektrumları

Bileşik	FT-IR $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$
62	1719(-C=O), 1092(-C-O-C), 1218(-C-O-C)
63	1715(-C=O), 1094(-C-O-C), 1368(-C-O-C)
64	1717 (-C=O), 1096(-C-O-C), 1384(-C-O-C)
65	1715 (-C=O), 1085(-C-O-C), 1216(-C-O-C)

Benzer şekilde **63, 64 ve 65** bileşiklerinin FT-IR spekturumu **61** bileşiğinin reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca Tablo 4.3’de verilmiş bandlar da beklenen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

62, 63, 64 ve 65 Bileşiklerinin 10^{-5} M DMF içerisinde alınan UV/Vis spekturumunda Tablo 4.4’de verildiği üzere ftalosiyaninler için karakteristik B ve Q bandları yanında omuz da gözlenmiştir.

Tablo 4.4 62, 63, 64 ve 65 Bileşikleri için UV/Vis Spektrumları

Bileşik	λ (nm) (log ϵ)	Omuz	λ (nm) (log ϵ)
62	342 (4.743)	621	686 (4.538)
63	329 (5.024)	613	675 (4.810)
64	321 (3.505)	626	688 (3.892)
65	355 (5.199)	633	701 (5.157)

6,7-Bisoksidi ftalonitril türevi Zn metalli sepet ftalosiyanine ait pik Maldi TOF spekturumunda 1912 m/z de gözlenmiştir (Şekil 3.15). Beklenen değer ile uyum sağlamaktadır.

Tüm bu spektroskopik sonuçlar, orijinal 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin türevi ftalosiyanin sentezlerinin gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kaholek, M.; Hrdlovic, P. : Spectral Properties of Coumarin Derivatives Substituted at Position 3, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 283-288.
- [2] Bose, D.S.; Rudradas, A.; Babu, M.H. : The Indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann Reaction: A Simple and Effective Procedure for the Synthesis of 4-substituted Coumarins, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 9195-9197.
- [3] O'Kennedy, R.; Thornes, R.D. : Coumarins Biology, Applications and Made of Action , *John Wiley & Sons Ltd.*, England, (1997) 1-336.
- [4] Çamur, M. : ‘Bazı 4-hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyenin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması‘ *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 1-50.
- [5] Esenpınar, A.A. : Mono Hidroksi-2H-1-Benzopiran-2-on Türevi Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 4-50.
- [6] Bekaroğlu, Ö. : Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 605-622.
- [7] Sethna, S.M.; Shah,N.M. : “The Chemistry of Coumarins”, *Chemical Reviews*, 36(1945)1-62.
- [8] Murrey, R.D.H.; Mendez, J.; Brown, S.A.: “The Natural Coumarins”, John Wiley & Sons Ltd.;New York,(1982)
- [9] İkizler, A., *Heterohalkalı Bileşikler*, KTÜ, (1985), 71-77, Trabzon.
- [10] Özcan, G., Kumarin Türevleri Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, (2002), Malatya,.
- [11] Coffey S., *Heterocyclic Compounds: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, New York, USA, 4, (1977) 96-138
- [12] Uluskan, E. : “Bazı 3-Fenilkumarinlerin Sentezi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2000)1-28.
- [13] Cram, D.J.; Hammand, G.S. : “*The Organic Chemistry*”, International Student Education, England, 517-522.
- [14] Dodge, F.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 38, (1916) 446.

- [15] Chimichi S., Boccalini, M., Cosimelli, B., Viola, G., Vedaldi, D., and Dall'Acqua, F., *Tetrahedron*, 58 (2002) 4859.
- [16] Ahluwalia, V.K., Bhat, K., Prakash, C., and Khanna, M., *Monatsh.Chem.*, 112 (1981), 119.
- [17] Palmer, M.H.: "Benzopyrylium Salts and Benzopyranones", *The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds*, Edward Arnold(Publishers), 9, (1967).
- [18] Dorlars, A., Schellhammer, C.W., Schroeder, J., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 10: 14, (1975), 665.
- [19] Vilar, S., Quezada, E., Santana, L., Uriarte, E., Yáñez, M., Fraiz, N., Alcaide, C., Cano, E., Orallo, F., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16 (2006) 257.
- [20] Göçmen, A., Bulut, M., Erk, Ç., *Pure & Appl. Chem.*, 65: 3 (1993) 447.
- [21] a) Johnson, J.R., *Org.React.*, 1, (1942) 226.
b) Solodar, W.E., Green, M., *J.Org.Chem.*, 23, (1958) 103.
- [22] Nemeryuk, M.P., Dimitrova, V.D., Sedov, A.I., Anisimova, O.S. and Traven, F., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 38: 2, (2002) 249.
- [23] Al-Shihry S.S., *Molecules*, 9, (2004) 658.
- [24] a) Rodriguez-Ubis, J-C, Alonso, M.T., Juanes, O., Brunet, E., *Luminescence*, 15, (2000) 331.
b) Brunet, E., Alonso, M.T., Juanes, O., Velasco, O., and Rodriguez-Ubis, JC, *Tetrahedron*, 7, (2001) 3105.
- [25] Lee, K.H. ; Soine, T.O. : *J. Pharm. Sci.*, 58,681 (1969).
- [26] Nielsen, B.E. ; DAN. Tidski Farm., 44,11 (1970) ; *Chem. Abstr.*, 74,20314 (1971).
- [27] Petit-Play, G. ; Rideau, M. ; *Chenieux*, J.C., *Plant Med. Phytoter.* XVII., No:1 55-72 (1982).
- [28] Guenther, E., *The Essential Oils*, Vol II. D. Von Nostrand Ltd., New York (1975).
- [29] Sunam, G.: *Genel Farmakoloji*, Kutulmuş Matbaası, İstanbul(1968).
- [30] Shimomura, H.; Sashida, Y.; Nakata, H.; Kawasak, J.; Ito, Y.: *Phytochem*, 21, 2213-2215(1982).
- [31] Ojewole, J.A.O.; Adenise, S.K.: *Planta Med.* 49,56-50(1983)
- [32] Foldi, M.: "Vitamin Piron Activity" *Angiologica*, 9,375(1972), *Chem. Abst.* 79,4099(1973)
- [33] Ashkenazy, D.; Friedman, J.; Kashman, Y.: *Planta Med.*, 47,218-220(1983)
- [34] Değerli, Ü.; Çalangu, S.; Dilmener, M.; Bozfakıoğlu, Y. : "Özet Tanı ve Tedavi", Nobel Tıp Kitabevi(1984)

- [35] Zaynoun, S.T. ; Johnson, B.E. ; Frainbell, W. :“A Study of Oil Bergamot and its Importance as a Phototoxic Agent. I. Characterzation and Quantification of the Photoactive Component.” *J. Dermatol.*, 96(5), 475-82(1977)
- [36] Carbonnier, J.; Molho, D., *Planta Med.* 44.162-165(1982)
- [37] Watts, D.: *Handbook of Medical Treatment*. Jones Medcal Publications, Greenbrac, California, USA,(1983)
- [38] Petersdorf, G.R. ; Adams, D. ; Braunwald, E. ; Isselbacher, B.J. ; Wilson, D.J., *Harrisons Principles or Internal Medicine*, Mc Graw- Hill International Book (1) Company(1983)
- [39] Noteboom, W.D. ; Gorksi, J. :“The Effect of the Oestrogenically Active 3- phenyl Coumarin”, *Endocrinology*, 73 (1962) 736-38
- [40] Stenlid, G. ; Sıdik, K. : *Plant.*, 15, 369-371 (1962)
- [41] Tantivantana, P. ; Ruangrunsi, N. ; Waisiroj, V. : *J. Org. Chem.*, 48, 268-270 (1983)
- [42] Arisawa, M. ; Handa, S. ; Mcpeterson, D. ; Lankin, D. ; Cordel, G. ; Fong, H. ; Farnswort, N. : *J. Nat. Prod.*, 47, 300-307 (1984)
- [43] Nielsen, B.E. and Lennich, J. : *Acta Chem. Scand.*, 18,932 (1964)
- [44] Chatterjee, A. ; Baneji, J. And Basa, S.C. : *Tetrahedron*, 28,5175 (1972)
- [45] Kuznetsova, G.A. : Naturel Coumarins and Furano Coumarins, Natika Leningrad (1967); *Chem. Abstr.*, 67,108551 (1967)
- [46] *Chem. Abstr.*, 65,16261 (1966)
- [47] Masreni, K.V. ; Rama, H.S. and Bafna, S.L. : *J. Apple. Chem. Biotechnical*, 24,331 (1974)
- [48] Chakraborty, D.P. ; Chakraborty, S.K. : *Trans. Bose Res. Inst.(Calcutta)*, 27,15 (1961)-Ret., C.A., 55,24228c (1961)
- [49] Posternak, Th., Durr. *Helv. Chim. Acta*, 41,1159 (1958), C.A., 53,4281 (1959)
- [50] Steck, W. ; Mazurek, M. :“*Identification of Natural Coumarins by NMR Spectroscopy*” *Lloydra*, 35 (4), 418-439 (1972)
- [51] Dean, F.M. ; Costa, A. ; Harborne , J.B. and Suith, D.M. : *Phyto Chemistry*, 17,505 (1978)
- [52] Dharmatti, S.S. ; Govil, G. ; Kanekar, C.R. ; Khetrapol, C.L. ; and Rman, Y. : Piron., *Proc. Indian Acad. Sci.*, 56,71 (1962)
- [53] Gonzales, A.G. ; Breton, J.L. ; Lopez, D.H. ; Martinez Íniguez, M.A. and Lodriguez, L.F. : *An.Quim.*, 69,1013 (1973)

- [54] Venturella, P. ; Bellion, A. And Piozzi, F. : *Tetrahedron Lett.*, 979 (1974)
- [55] Sanchez-Viesca, F. : *Phytochemistry*, 8,1821 (1969)
- [56] Broker, R.M. ; Eble, J.N. and Starkovsky, N.A., *Lloydia*, 30,73 (1967)
- [57] Anwer,F.; Shoeb, D. ; Kapil, R.S. and Popli,S.P. : *Experiantia*, 33,412 (1977)
- [58] Kinoshita,T. and Shibota,S.: *Chem. Pharm. Bull.*,26, 135 (1978)
- [59] Barnes, C.S. and Occolowtz, J.L., *Aust. J. Chem.*, 17,975 (1964)
- [60] Vulf`Son, N.S.; Zaretski, V.L. and Zaikin, V. G. : *Izv. Akad. Nauk S.R.* : 22151 (1963); *Chem. Abstr.*, 60,10040 (1964)
- [61] Budzikiewicz, H.; Djerassi, C. and Williams, D.H., *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. Z, Holden- Day, San Fransisco (1964)
- [62] Thomas, A.L.; “Phthalocyanine Research and Applications”, *CRC Press*, Florida, (1990).
- [63] Stuzhin, P.A.; Khelevina, O.G. : “Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation”, *Coor. Chem. Rev.*, 147, (1996), 41-86.
- [64] Pedersen, C.S., *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*, *J. Am.Chem. Soc.*, 89 (1967) 7017-7036.
- [65] Kyba, E.P., Hegelson, R.C., Madan, K., Gokel, G.V., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D.J., *Host-Guest Complexation. 1. Concept and Illustration*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2564-2571
- [66] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, 4, *VCH*, New York, 1996.
- [67] A Fukuda T, Ono K, Homma S, Kobayashi N (2003) Phthalocyanine producing green, ocher, and red colors depending on the central metals. *Chem Lett* 32(8):736–737
- [68] Stillman, M.J.; Nyokong, T., : “Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., *VCH*, 3, (1989), 139-289.
- [69] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, *A. Ü. Fen Fakültesi Yayını*, Ankara, 1976.
- [70] Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., *Anorganik Kimya*, *O.M.Ü. Yayını*, Samsun, 2004.
- [71] Tunalı, N. K. ve Özkar, S., *Anorganik Kimya*, *Gazi Kitabevi Yayını*, Ankara, 1999.
- [72] Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., *Coenzym B12-Modelle*, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056– 3064.
- [73] Gouterman, M., *In the Porphyrines*, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York, 1978.

- [74] McKeown, N.B. : “Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function”, *Cambridge University Press*, Cambridge, (1998).
- [75] Iyechika, Y.; Yaklishi, K.; Ikemeto, I. And Kuroda, H., : “Structure of Lead Phthalocyanine”, *Acta Cryst.*, B38, (1982), 766-770.
- [76] Dabak, S. : “Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 5-40.
- [77] Garcia, J.; Gonzales, A.; Torres, T. : “Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials”, *J. of Chemistry*, 22, (1998), 23-31
- [78] Lawton, E.A. : “Thermal Stability of Copper Phthalocyanine”, *J.Phys.Chem*, 62, (1958), 384.
- [79] Bekaroğlu, Ö. : “Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review”, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, (1996), 605-622.
- [80] Snow, A.W.; Barger, W.R. : “Phthalocyanine Films in Chemical Sensör”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 5, (1989), 341-390
- [81] Rosenthal, J.; Ben-Hur, E. : “Phthalocyanine in Photobiology”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, (1989), 397-420
- [82] Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M.C. : “Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen”, *Coord. Chem. Rev.*, 44, (1982), 83-126.
- [83] Charlesworth, P.; Trusscott, T.G.; Brooks, R.C.; Wilson, B.C.; : “The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines”, *J. Of Photochem and Photobiol*, 3, (1994), 277.
- [84] Wohrle, D.; Meyer, G.; Wahl, B. : “Mocromol. Chem.”, 181, (1980), 2177.
- [85] Toupance, T., Ahsen, V. ve Simon, J., Ionoelectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 5352-5361.
- [86] Miller, J.S. and Epstein, A.J. : Molecular and Polimeric magnets., *Chem. And Industry*, (1996), 49-53.
- [87] Tyagi, S.D. ; Chechersky, V. And Wei, Y. : “ A Novel Class of Ferro -magnetic Materials“, *Material Letters*, (1993), 16, 39-44.

- [88] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. Ve Ntöle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4261-4265.
- [89] Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 401-406.
- [90] Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6069-6073.
- [91] 50. Dodsworth, E.S., Lewer, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5698-5705
- [92] Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Ntöle, R. J. M., Sythesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9957-9965
- [93] Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluoresence Spectra of Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 1636-1637
- [94] Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2132- 2133.
- [95] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their 1H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 3034-3040.
- [96] Hamuryudan, E.; Merey, S.; Bayır, Z.A. : “Synthesis of Phthalociyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups”, *Dyes and Pigments*, 59, (2003), 263-268.
- [97] Dabak, S., 1996, Yarı Simetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., İstanbul.
- [98] Baret, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1719-1736.

- [99] 44. Pawlovski, G. ve Hanack, M., A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, *Sythesis*, (1980) 287-289.
- [100] Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 82-90.
- [101] Merey, Ş. : “Yeni Substitue Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1998), 4-60.
- [102] Yabaş, E., 2005, Sandviç Ftalosiyanin İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [103] Li, J.: “Silikon phthalosiyanes for photodynamic therapy studies”, *Yuksek Lisans Tezi*, Case Western Reserve University, (2008) 1-10.
- [104] Steinbach, F.; Muller, H. : “*Chem.-Ing.-Tech.*”, 60, (1988), 901.
- [105] Enikolopyan, N.S.; Boğdanova, K.A.; Karmilova, L.V., Askarov, K.A. : “*Usp. Chim.*”, 54, (1985), 369.
- [106] Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres , T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Sythesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 835-853.
- [107] Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1995) 1629.
- [108] Claessens, C.G. and Torres, T., Synthesis, Separation and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 2561-2565.
- [109] Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2379-2450.
- [110] Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1695-1705
- [111] Day. V. W., Harks, T. J. ve Wachter, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4519-4527.

- [112] Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induceed Supermolecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996)1073- 1085.
- [113] LinBen, T. G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 127 (1994).
- [114] Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2539-2545.
- [115] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
- [116] Sommerauer, M., Rager, C. ve 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.
- [117] Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J. ve Qianb, S., Prepration of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., *Thin Solid Films*, 471 (2005) 96-99
- [118] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 491-497.
- [119] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 3501-3509.
- [120] Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221 (2001) 99-123
- [121] Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., Leznof, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Reox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, (1998) 1215-1216
- [122] de Cian, A.; Moussavi, M.; Fischer, J.; Weiss, R.:”Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic-properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives – LuPc₂.CH₂Cl₂ and LuPc(OAC)(H₂O)₂].H₂O.2CH₃OH”, *Inorg. Chem.*, 24(20) (1985) 3162-3167.
- [123] Jiang,J. ;Dennis,K. P. :” A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolato–Rare Earth Complexes”,*Accounts of Chemical Society* 28(2008),79-88

- [124] N.B. McKeown, Phthalocyanine-Containing Dendrimers, *Advanced Materials*, 11 (1) (1999) 67.
- [125] N. Kobayashi, Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coor. Chem. Rev.*, 227 (2002) 129.
- [126] N. Ishikawa, Y. Kaizu, Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes, *Coor. Chem. Rev.*, 226 (2002) 93-101.
- [127] V.P. Kulinich and G.P. Shaposhnikov, Unsymmetrical Sandwich Diphthalocyanine and Similar Complexes, *Russian Journal of General Chemistry*, 73 (2003) 5.
- [128] A. Altındal, Ş. Abdurrahmanoğlu, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III)phthalocyanine (Lu₂Pc₄) thin film, *Synthmet.*, 11175 (2005) 1-7.
- [129] Ö. Bekaroğlu, Syntesis of Phthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyr. Phthalocya.*, 4 (2000) 465.
- [130] Alexander Yu. Tolbin, Victor E. Pushkarev, Gennadiy F. Nikitin, Larisa G. Tomilova Heteroligand and heteronuclear clamshell -type phthalocyanines: selective preparation, spectral properties, and synthetic application, *Tetrahedron Letters*, Volume 50, Issue 34, (2009), 4848-4850
- [131] Nevin, W.A.; Liu, Wei; Lever, A.B.P. "Dimerisation of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines", *R. Can J. Chem.*, 65 (1987), 855
- [132] Tolbin AY, Ivanov AV, Tomilova LG, Zefirov NS, (2002), *Mendeleev Commun*, 96 [133]. Tolbin AY, Ivanov AV, Tomilova LG, Zefirov NS, (2003), *J Porphyrins Phthalocyanines* 7:162
- [134] Ceyhan T, Altındal A, Özkaya AR, Erbil MK, Salih B, Bekaroğlu Ö, (2006), *Chem Commun*, 320
- [135] Böhmer V, (1995), *Angew Chem Int Ed Ing* 34:713
- [136] Van Loon JD, Ardium A, Coppil L, Verboom W, Pochini A, Ungaro R, Herkama S, Reinhoudt DN, (1990), *J Org Chem* 55:5639
- [137] Mogch L, Bohmer B, Ferguson G, Vought W, (1996), *J Chem Soc, Perkin Trans* 1711
- [138] Ceyhan T, Altındal A, Özkaya AR, Salih B, Erbil MK, Bekaroğlu Ö, (2007), *J Porphyrins Phthalocyanines* 11:625

- [139] Ceyhan T, Yağlioğlu G, Ünver H, Salih B, Erbil MK, Elmali A, Bekaroğlu Ö, (2008), *Macroheterocycles* 1: 44
- [140] Odabas, Z, Altindal A, Özkaya AR, Bulut M, Salih B, Bekaroğlu Ö, (2007), *Polyhedron* 26:695
- [141] Odabas, Z, Bekaroğlu Ö, *unpublished work*
- [142] Odabas, Z, Altindal A, Özkaya AR, Bulut M, Salih B, Bekaroğlu Ö, (2007), *Polyhedron* 26:3505
- [143] Odabas, Z, Altindal A, Salih B, Bulut M, Bekaroğlu Ö, (2007), *Tetrahedron Lett* 48:6326
- [144] Özer M, Altindal A, Özkaya AR, Salih B, Bulut M, Bekaroğlu Ö, (2007), *Eur J Ing Chem* 3519
- [145] Özer M, Altindal A, Salih B, Bulut M, Bekaroğlu Ö, (2008), *Tetrahedron Lett* 49:896
- [146] Özer M, Altindal A, Özkaya AR, Bekaroğlu Ö, (2009), *Dalton Trans* 3175
- [147] Canlica M, Altindal A, Özkaya AR, Salih B, Bekaroğlu Ö, (2008), *Polyhedron* 27:1883
- [148] Altun S, Altindal A, Özkaya AR, Bulut M, Bekaroğlu Ö, (2008), *Tetrahedron Lett* 49:4483
- [149] Leznoff CC, Lever ABP, (eds), (1989), *Phthalocyanines properties and applications 1*. VCH, NewYork
- [150] Stillman MJ, Nyokong T, (1989), In: Leznoff CC, Lever ABP (eds), *Phthalocyanines properties and applications 1*. VCH, NewYork
- [151] Ceyhan T, Altindal A, Özkaya AR, C, Elikbas, Ö, Salih B, Erbil MK, Bekaroğlu Ö, (2007), *Polyhedron* 26:4239
- [152] Nevin WA, Liu W, Hempstead MR, Marcuccio SM, Melnik M, Leznoff CC, Lever ABP, (1987), *Inorg Chem* 26:891
- [153] Lever ABP, Milaeva ER, Speier G, (1993), In: Leznoff CC, Lever ABP, (eds), *Phthalocyanines properties and applications 3*. VCH, NewYork
- [154] Manivannan V, Nevin WA, Leznoff CC, Lever ABP, (1998), *J Coord Chem* 19:139
- [155] Darwent JR, McCubbin I, Porter G, (1982), *J Chem Soc Faraday Trans* 78:903
- [156] Ishicawa N, Ohno O, Kaizu Y, Kobayashi H, (1992), *J Phys Chem* 96:8832

- [157] Whörle D, Went A, Weitemeyer A, Stark J, Spiller W, Schneider G, Müller S, Michelsen U, Kliesch H, Hevermann A, Ardeshirpur A , (1994), *Russ Chem Bull* 43:1953
- [158] De la Torre G, Vazquez P, Lopez FA, Torres T , (2004), *Chem Rev* 104:3723
- [159] Yanagi H, Tamura N, Taira S, Furuto H, Douko S, Schnurpfeil G, Wöhrle D , (1995), *Mol Cryst Liq Cryst* 264:435
- [160] Manaka T, Iwamoto M , (2003), *Thin Solid Films* 438–439:157
- [161] Öztürk ZZ, Altindal A, Gürek A, Bekaroğlu Ö, (1992), *Synth Met* 52:291
- [162] Shafai TS, Anthopoulos TD , (2001), *Thin Solid Films* 398–399:361
- [163] Narayanan Unni KN, Menon CS , (2000), *Mater Lett* 45:326
- [164] Saleh AM, Abu-Hilal AO, Gould RD , (2003), *Curr Appl Phys* 3:345
- [165] Pakhomov GL, Shashkin VI, Pozdnyaev DE, Müller C, Ribo JM , (2002), *Org Electron* 3:93
- [166] Jones R, Krier A, Davidson K , (1997), *Thin Solid Films* 298:228
- [167] Belarbi Z, Sirlin C, Simon J, Andrea JJ , (1989), *J Phys Chem* 93:8105

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Özcan AÇAR

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 10-03-1987

E-Posta : ozcanacar1003@hotmail.com

EĞİTİM DURUMU:

Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon	2012 - 2013
Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya (94.75/100)	2010 - 2013
Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (73.42/100)	2005 - 2009
Hüseyin Rahmi Gürpınar Çok Programlı Lisesi Y.D.A.(Heybeliada) (5.00/5.00)	2001 - 2005

İŞ TECRÜBESİ:

Potek Politeknik Eğitim Danışmanlık (Adatepe Etüt Merkezi)	2009-
TayAş Çikolata&Şekerleme (Kalite Kontrol ve Üretim Planlama)	07 - 09/ 2007
Anadolu Sağlık Merkezi&Johns Hopkins Hospital (Klinik Biyokimya)	07 – 08/ 2006

ALINAN EĞİTİMLER , SERTİFİKALAR ve ALINDIĞI KURUM:

- ISO 9001:2000 Quality Management System (Kimyagerler Derneği)
- GMP (Good Manufacturing Practices) Eğitimi (Kimyagerler Derneği)
- GLP (Good Laboratory Practices) Eğitimi (Kimyagerler Derneği)
- AVK (Analitik Validasyon Kalibrasyon) (Kimyagerler Derneği)
- KÜY (Kozmetik Üretim Yönetimi) Eğitimi (Kimyagerler Derneği)
- Sorumlu Müdürlük Eğitimi (Kimyagerler Derneği)