

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUMARİN TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aliye Aslı ESENPINAR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

EŞ DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

İSTANBUL 2009

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KUMARİN TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Aliye Aslı ESENPINAR
(141202620050010)**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

**EŞ DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehmet KANDAZ**

İSTANBUL 2009

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL VE ONAY BELGESİ

Aliye Aslı ESENPINAR'ın **Kumarin Türevi Bazı Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.11.2009 tarih ve 2009/27-21 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında DOKTORA Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa BULUT, Marmara Üniversitesi

Üye: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN, Yıldız Teknik Üniversitesi

Üye: Prof. Dr. Safiye ERDEM, Marmara Üniversitesi

Üye: Doç Dr. Mahmut DURMUŞ, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Üye: Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU, Marmara Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih:...25.12.2009

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih vesayılı kararı ile Aliye Aslı ESENPINAR'ın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Doktora (Dr, PhD.) derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Meral ÜNAL

ÖNSÖZ

Bu Doktora Tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yapmış olduğum deneysel çalışmalar ve incelemeler şimdiye kadar üzerinde çalışılmamış, kumarin türevi orjinal metalsiz ve metalli ftalosiyanınların sentezini ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Doktora Tez Çalışma konusunun tamamlanmasında; 107T347 no’lu “Kumarin ve Kumarin Taç Eter Grupları İçeren Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması” isimli proje ile destek sağlayan TÜBİTAK Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı’na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini, deneyimini maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmalarında çok büyük emeğe sahip değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İkinci tez danışmanım sayın Doç. Dr. Mehmet KANDAZ’a da verdiği maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında fikir ve desteklerini esirgemeyen; Doç. Dr. Ümit SALAN, Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU ve laboratuardaki tüm çalışma arkadaşlarıma;

Dokuz seneyi aşkın bir süredir, sürekli yanımda olan maddi ve manevi desteğini, fikir ve yardımlarını eksik etmeyen değerli arkadaşım, Meryem ÇAMUR’a

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek sabırla bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip sevgili AİLEM’e sonsuz teşekkürler...

Kasım 2009

Aliye Aslı ESENPINAR

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
YENİLİK BEYANI	xvi
SEMBOLLER	xvii
KISALTMALAR.....	xviii
ŞEKİLLER.....	xx
TABLolar.....	xliii
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	5
II.1.KUMARİNLERİN KİMYASI.....	5
II.2 KUMARİNLERİN KULLANIM ALANLARI ve BİYOLOJİK ÖNEMLERİ.....	7
II.3 KUMARİN TÜREVLERİNİN SINIFLANDIRILMASI.....	10
II.3.1 Benzen Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler	10
II.3.1.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler.....	10
II.3.1.2 Di-Sübstitüe Kumarinler (Benzen halkasında hidroksi ya da alkiloksi grubu içeren kumarinler).....	10
II.3.1.3 Tri-Sübstitüe Kumarinler	10
II.3.2 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler	11
II.3.2.1 Furanokumarinler (Psoralen Türevleri).....	11
II.3.2.2 Piranokumarinler.....	11
II.3.2.3 Benzokumarinler	12
II.3.3 Piran Halkasına Sübstitüe Olmuş Kumarinler	12
II.3.3.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler.....	12

II.3.3.2 Di-Süstitüe Kumarinler	13
II.3.3.3 Hidroksi Grubu İçeren Kumarinler	13
a) Warfarin	13
b) Fenprokumon	14
II.3.4 Benzen ve Piran Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler.....	14
II.3.4.1 4-Metilumbelliferon (7-Hidroksi-4-metilkumarin).....	14
II.3.4.2 7-Amino-4-metilkumarin	14
II.3.5 Piran Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler	15
II.3.5.1 Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler	15
II.3.5.2 Altı Üyeli Halkanın Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarin..	15
II.3.6 Dimerkumarinler	16
II.4 KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN METODLAR.....	16
II.4.1 Perkin Reaksiyonu	17
II.4.2 Pechmann Reaksiyonu	18
II.4.3 Pencmann-Duisberg Reaksiyonu	21
II.4.4 Knoevenagel reaksiyonu	22
II.4.5 Hoesch reaksiyonu	23
II.4.6 Reformatsky reaksiyonu.....	24
II.4.7 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarinlerin Sentezi....	25
II.4.8 Ketokumarinlerin Sentezi.....	26
II.5 KUMARİN TÜREVLERİ ÜZERİNDEN GERÇEKLEŞEN REAKSİYONLAR.....	26
II.5.1 Kumarinlerden Asit Türevlerine Geometrik Dönüşüm.....	27
II.5.2 7-Hidroksikumarinlerin Reaksiyonları.....	28
II.5.2.1 Alkil Grubu Takılarak Zincir Uzatma Reaksiyonu.....	28
II.5.2.2 Halka Açılma Reaksiyonu.....	29
II.5.3 Dihidroksikumarin Türevlerinden Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi	30
II.5.4 [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları.....	31
II.5.4.1 Fotodimerizasyon.....	31
II.5.4.2 Olefinlerin Fotosiklokatalımları.....	31

II.6 KUMARİNLERİN FİZİKOKİMYASAL ve SPEKTROSKOPİK	
ÖZELLİKLERİ.....	32
II.7 KUMARİNLERİN FİZYOLOJİK AKTİVİTELERİ.....	34
II.8 KUMARİN ve TÜREVLERİ'NİN ANALİZİ İÇİN KULLANILAN	
METODLAR.....	35
II.8.1 Titrimetik Metod	35
II.8.2 Kalorimetrik Metod.....	35
II.8.3 Spektrofotometrik Metod	35
II.8.4 Polarografik Metod	36
II.8.5 Kağıt Kromatografisi	37
II.8.6 Gaz Kromatografisi.....	37
II.8.7 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	37
II.9. TAÇ ETERLER.....	38
II.9.1 Genel Bilgiler	38
II.9.2 Taç Eterlerin Adlandırılması.....	40
II.9.3 Taç Eterlerin Sınıflandırılması.....	42
II.9.3.1 Koronandlar veya Korondlar.....	43
II.9.3.2 Podandlar.....	43
II.9.3.3 Kriptandlar	43
II.9.4 Taç Eterlerin Özellikleri ve Katyonik Tuzlarla Olan Etkileşimleri	44
II.9.5 Taç Eterlerin Sentezi	47
II.9.5.1 Diol ve Ditosilatlardan Taç Eter Sentezi.....	48
II.9.5.2 Katekol ve Dihalojenürlerden Taç Eter Sentezi.....	48
II.9.5.3 Kumarinlerden Taç Eter Sentezi	49
II.9.6 Taç Eterlerin Katyon-Template Etkisi	49
II.9.7 Taç Eterlerin Kullanım Alanları.....	50
II.9.8 Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında	
Sentezlenen Kumarin Taç Eter bileşikleri.....	52
II.10. FTALOSİYANİNLER.....	55
II.10.1 Genel Bilgi ve Tarihçe	55
II.10.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	58
II.10.3 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları.....	58
II.10.4 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri ve Oluşum	
Mekanizmaları.....	61

II.10.4.1 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	61
a) Metalsiz ftalosiyanin sentezi	62
b) Metalli ftalosiyanin sentezi	63
II.10.4.2 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları.....	66
II.10.4.3 Ftalosiyaninler İçin Önerilen Yeni Sentez Yöntemleri.....	67
II.10.5 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler	68
II.10.6 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler	70
II.10.6.1 Periferal okta(<i>op</i>)-sübstitüe ftalosiyaninler.....	70
II.10.6.2 Non-periferal okta(<i>onp</i>)-sübstitüe Ftalosiyaninler.....	71
II.10.7 Taç Eter Sübstitüe Ftalosiyaninler	72
II.10.8 Ftalosiyaninlerin Özellikleri.....	73
II.10.8.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	73
II.10.8.2 Spektroskopik Özellikleri.....	75
II.10.9 Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri ve	
Karakterizasyonları	78
II.10.9.1 Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	78
II.10.9.2 Karakterizasyonları	79
a) Kütle Spektroskopisi	79
b) FAB ve SIMS Metodları.....	79
c) Lazer ablasyon Metodu	80
d) MALDI Metodu	80
e) ESI Metodu	81
f) IR Spektroskopisi	81
g) Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	81
II.10.10 Ftalosiyaninlerin Biyolojik Önemi.....	82
II.10.11 Suda ve Polar/Apolar Solventlerdeki Çözünürlüğü Arttırmaya	
Yönelik Sentezlenen Biyolojik Aktivite Esaslı Ftalosiyaninler.....	84
BÖLÜM III.....	95
III.1 DENEYSEL BÖLÜMDE KULLANILAN KİMYASALLAR ve	
CİHAZLAR.....	95
III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	98
III.2.1 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril (1) Sentezi.....	98

III.2.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Metalsiz Ftalosiyenin (2) Sentezi.....	105
III.2.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (3) Sentezi.....	108
III.2.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko (3a) Sentezi.....	112
III.2.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (4) Sentezi	117
III.2.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyenin (5) Sentezi	119
III.2.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (6) Sentezi.....	121
III.2.7 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril (7) Sentezi	124
III.2.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin (8) Sentezi	132
III.2.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (9) Sentezi.....	135
III.2.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko (9a) Sentezi	139
III.2.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (10) Sentezi.....	143
III.2.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin (11) Sentezi.....	145
III.2.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (12) Sentezi.....	147
III.2.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (13) Sentezi	150
a) 4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril Sentezi	151
b) 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril Sentezi.....	151
III.2.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyenin (14) Sentezi.....	159
III.2.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin (15) Sentezi.....	162

III.2.16	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin (16) Sentezi	166
III.2.17	4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril (17).....	169
	a) 4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril Sentezi.....	169
III.2.18	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin (18) Sentezi	177
III.2.19	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (19) Sentezi.....	180
III.2.20	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin (20) Sentezi	183
III.2.21	4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-krosmen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21) Sentezi	186
	a) 4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril Sentezi.....	186
	b) 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril	187
III.2.22	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin (22) Sentezi.....	196
III.2.23	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin (23) Sentezi	199
III.2.24	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin (24) Sentezi	203
III.2.25	4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (25) Sentezi 4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril.....	206
	a) 4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril.....	206
III.2.26	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin (26) Sentezi.....	214
III.2.27	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (27) Sentezi	217
III.2.28	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (28) Sentezi	220
III.2.29	4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29) Sentezi.....	223
III.2.30	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))MetalsizFtalosiyenin (30) Sentezi	230
III.2.31	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (31) Sentezi	233

III.2.32	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (32) Sentezi.....	237
III.2.33	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır Metalli Ftalosiyenin (33) Sentezi	240
III.2.34	(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat (34) Sentezi	243
	a) 7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on Sentezi	243
	b) (E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat Sentezi.....	255
III.2.35	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin (35) Sentezi	245
III.2.36	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Kobalt Metalli Ftalosiyenin (36) Sentezi	259
III.2.37	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Bakır Metalli Ftalosiyenin (37) Sentezi	262
III.2.38	6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (38) Sentezi.....	265
III.2.39	6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (39) Sentezi.....	271
III.2.40	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (40) Sentezi.....	278
III.2.41	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (41) Sentezi	281
III.2.42	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)] Kobalt Metalli Ftalosiyenin (42) Sentezi.....	285
III.2.43	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (43) Sentezi.....	288
III.2.44	p-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (44) Sentezi	291
III.2.45	6,7-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (45) Sentezi.....	295
III.2.46	6,7-Dihekziloksi-3-[p(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (46) Sentezi.....	301
III.2.47	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (47) Sentezi.....	308

III.2.48 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (48) Sentezi	311
III.2.49 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (49) Sentezi	314
III.2.50 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (50) Sentezi	317
III.2.51 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (51) Sentezi.....	320
III.2.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (52) Sentezi.....	328
III.2.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (53) Sentezi	332
III.2.54 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (54) Sentezi.....	337
III.2.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (55) Sentezi	346
III.2.56 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (56) Sentezi	349
III.2.57 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (57) Sentezi.....	352
III.2.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (58) Sentezi.....	361
III.2.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (59) Sentezi	365
III.2.60 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (60) Sentezi.....	370
III.2.61 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (61) Sentezi	379
III.2.62 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (62) Sentezi	382
III.2.63 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (63) Sentezi	385
BÖLÜM IV	390

IV.1 SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	390
IV.1.1 4,5-Bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (1).....	390
IV.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)]Metalsiz Ftalosiyanin (2).....	391
IV.1.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin (3).....	392
IV.1.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] ftalosiyaninato çinko (3a)	393
IV.1.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)]Bakır Metalli Ftalosiyanin (4).....	394
IV.1.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanin (5).....	394
IV.1.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-iltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin (6).....	395
IV.1.7 4,5-Bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)ftalonitril (7).....	396
IV.1.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyanin (8)	397
IV.1.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyanin (9).....	398
IV.1.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat] ftalosiyaninato çinko (9a)	399
IV.1.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyanin (10).....	400
IV.1.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyanin (11).....	400
IV.1.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2<i>H</i>-kromen-7-ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin (12)	401
IV.1.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2<i>H</i>-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (13)	401
IV.1.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2<i>H</i>-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyanin (14)	402
IV.1.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2<i>H</i>-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Çinko Metalli Ftalosiyanin (15).....	403
IV.1.16 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2<i>H</i>-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyanin (16).....	404

IV.1.17	4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (17).....	404
IV.1.18	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyanin (18).....	405
IV.1.19	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Çinko Metalli Ftalosiyanin (19)	406
IV.1.20	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyanin (20).....	407
IV.1.21	4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-krosmen-7-iloksi)etiltiyo) ftalonitril (21)	407
IV.1.22	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyanin (22)	408
IV.1.23	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Çinko Metalli Ftalosiyanin (23).....	409
IV.1.24	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyanin (24).....	410
IV.1.25	4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi) ftalonitril (25)	410
IV.1.26	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyanin (26).....	411
IV.1.27	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Çinko Metalli Ftalosiyanin (27)	412
IV.1.28	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyanin (28).....	413
IV.1.29	4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29).....	413
IV.1.30	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin (30).....	414
IV.1.31	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metalli Ftalosiyanin (31)	415
IV.1.32	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-yloksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyanin (32)	416
IV.1.33	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Bakır Metalli Ftalosiyanin (33)	416
IV.1.34	(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat (34)..	417

IV.1.35	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin (35)	418
IV.1.36	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Kobalt Metalli Ftalosiyenin (36)	419
IV.1.37	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Bakır Metalli Ftalosiyenin (37)	419
IV.1.38	6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (38)	420
IV.1.39	6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (39)	421
IV.1.40	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (40).....	422
IV.1.41	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (41)	422
IV.1.42	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (42).....	423
IV.1.43	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (43)	424
IV.1.44	<i>p</i> -(2,3-disiyanofenoksi)fenilasetik asit (44)	424
IV.1.45	6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (45)	425
IV.1.46	6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (46).....	426
IV.1.47	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (47).....	427
IV.1.48	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (48)	427
IV.1.49	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (49)	428
IV.1.50	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (50)	429
IV.1.51	6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (51)	429
IV.1.52	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin (52)	430
IV.1.53	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (53).....	431
IV.1.54	6,7-[15-5-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (54)	432

IV.1.55	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin (55)	433
IV.1.56	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin (56).....	433
IV.1.57	6,7-[12-4-Ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (57).....	434
IV.1.58	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin (58)	435
IV.1.59	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]inko Metalli Ftalosiyanin (59).....	436
IV.1.60	6,7-[15-5-ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (60).....	437
IV.1.61	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin (61).....	438
IV.1.62	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin (62).....	438
IV.1.63	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin)]inko Metalli Ftalosiyanin (63).....	439
BÖLÜM IV		440
SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER		440
KAYNAKLAR		447
EK		454
SENTEZLENEN ORJİNAL BİLEŞİKLERİN KİMYASAL YAPILARI		454
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

KUMARİN TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ftalosiyaninler (Pc), yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip mavi-yeşil renkli sentetik maddelerdir. İlk kez 1907'de *o*-siyanobenzamid'in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedildiğinden beri ftalosiyanin ve metal türevleri ile çok yaygın olarak çalışılmaktadır.

Diğer taraftan sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) türevleri içermektedir. Kumarinler benzopiranlar olarak bilinen bileşiklerin bir grubuna aittir. Antioksidanlar ve antikoagülanlar olarak analizlerde, lazerlerde ve klinik uygulamalarda floresans işaretleyici olarak, parfümeri ve besinlerde katkı maddesi olarak önemli role sahip bir bileşik grubudur.

Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin bazıları taç eter birimleri de içermektedir. Taç eterler ilk kez 1967 yılında C.J.Pedersen tarafından sentezlenmiştir. İlk bulunuşlarından itibaren taç eterler pek çok alanda, özellikle, organik ve anorganik katyon, anyon, nötr moleküllerin taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Alkali metallerin (Na^+ , K^+) iç oyuğa girmesi ile biyolojik sistemlerde membranlar boyunca iyon taşınımı mümkün olabilmıştır. Florojenik kumarin grupları taşıyan taç eterler floresans spektroskopisinde kullanılırlar. Ayrıca ftalosiyanin ve taç eter gibi önemli iki yapının kombinasyonundan oluşan ftalosiyanin bileşiklerinin ilginç farmakolojik özellikler gösterebilecekleri düşünülmektedir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı organik çözücüler ve sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Periferik pozisyonlarında taç eter makrohalkaları veya alkil/alkoksi gibi uzun zincirli gruplar içeren ftalosiyaninlerin organik solventlerdeki çözünürlüğünde artış görülmüştür.

Doktora tez çalışma konusu kapsamında periferik ve periferik olmayan pozisyonlarda taç eter, alkil, alkiloksi grupları içeren orijinal çeşitli metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-VIS, MS MALDI-TOF analiz metodları kullanılarak yapıları karakterize edilmiş ve aynı zamanda floresans spektroskopisi teknikleri ile de floresans özellikleri incelenmiştir.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME PHTHALOCYANINES WITH COUMARIN DERIVATIVE

Phthalocyanines (Pcs) are blue-green coloured synthetic compounds with high chemical and physical stability. The compounds and its metallo derivatives have been studied very extensively since its first discovery in 1907 as a by-product in the synthesis of *o*-cyanobenzamide.

On the other hand, we synthesized phthalocyanines bearing coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) moieties. The coumarins belong to a group of compounds known as the benzopyrones. Coumarins are a group of compounds that have important roles as antioxidants and anticoagulants for use in analysis; as fluorescent markers, in lasers and clinical use; as additives in food and cosmetics.

Also, we synthesized phthalocyanines containing crown ether moieties. Crown ethers was first synthesized in 1967 by C.J.Pedersen. The ability of crown ethers to form stable complexes with cations, mainly with alkali and alkaline earth cations, has spurred interest in these compounds. Crown ethers bearing fluorogenic coumarin groups are used in fluorescence spectroscopy. A combination of two potentially promising units (i.e. phthalocyanines and crown ethers) has yielded products showing interesting properties.

A major disadvantage of phthalocyanines and metallophthalocyanines are their low solubility in organic solvents or water. Crown ether or long chain groups, such as alkyl/alkoxy substitution enhances the solubility of phthalocyanines in common organic solvents.

In PhD thesis study, we synthesized original some novel metal free and metallo phthalocyanines bearing crown ether, alkyl, alkyloxy groups on peripheral and unperipheral positions. The structure of compounds were characterized with using ¹H-NMR, FT-IR, UV-VIS, MS MALDI-TOF analysis methods and their fluorescence properties were investigated by fluorescence spectroscopy techniques.

November 2009

Aliye Ash ESENPINAR

YENİLİK BEYANI

KUMARİN TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Doktora tez konusu kapsamında şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (**1**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**2-6**); 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]ftalosiyanınato çinko (**3a**); 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril (**7**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**8-12**); 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]ftalosiyanınato çinko (**9a**); 4-(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**13**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**14-16**); 4-(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril (**17**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**18-20**); 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2*H*-krosmen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**21**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**22-24**); 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (**25**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**26-28**); 4-(2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**), metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**30-33**); 6,7-[12-4-taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**51**), metalsiz ve çinko ftalosiyanın kompleksi (**52,53**); 6,7-[15-5-taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**54**) ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**55,56**); 6,7-[12-4-taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**57**), metalsiz ve çinko ftalosiyanın kompleksi (**58,59**); 6,7-[15-5-taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**60**) ve metalli ftalosiyanın kompleksleri (**61-63**) sentezi ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olup kumarin türevi ftalosiyanın sınıfına ait orjinal bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Visible, ¹H-NMR ve MS MALDI-TOF analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Doktora Tez Çalışma konusu kapsamında sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan (**34-37**) numaralı ligand ve ftalosiyanınlar *Journal of Porphyrin and Phthalocyanines* adlı dergide; (**38-50**) numaralı ligand ve ftalosiyanınlar ise *Polyhedron* adlı dergide 2009 yılında yayınlanmıştır.

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{A}$	: Angstron
Ac	: Açıl Grubu
Ar	: Aril Grubu
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
Co	: Kobalt
Et	: Etil Grubu
EX	: Eksitasyon
EM	: Emisyon
Fe	: Demir
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
K	: Potasyum
L	: Ligand
Li	: Lityum
M	: Metal
M_A	: Moleküler ağırlık
Me	: Metil Grubu
MPc	: Metalli ftalosiyanin
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
Pc	: Ftalosiyanin
R	: Alkil Grubu
Rb	: Rubidyum
Sb	: Antimon
X	: Değişken Grup
δ(ppm)	: Kimyasal Kayma
μl	: Mikrolitre
λ	: Dalga boyu
ε	: Eksitasyon katsayısı

KISALTMALAR

Ac₂O	: Asetik asit
AIDS	: Immunodeficiency syndrome
BQ	: 1,4-Benzokinon
CDs	: Yazdırılabilir kompakt disk
CHCA	: α-Siyano-4-hidroksi sinnamik asit
CHCl₃	: Kloroform
CH₂Cl₂	: Diklorometan
CH₃CN	: Asetonitril
CH₂NH₂	: Metil amin
C₅H₁₁OH	: Pentanol
Cu(CH₃COO)₂	: Bakır asetat
CuCN	: Bakır siyanür
Co(CH₃COO)₂·4H₂O	: Kobalt asetat (4 mol kristal sulu)
DBU	: 1,8-Diazabisiklo [5.4.0]undek-7-ene
DBN	: Dizabisiklo [4.3.0]non-5-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DPPC	: Disiklopentadienilplatinyum(II)klorür
DVDs	: Dijital çok yönlü diskler
E.N.	: Erime noktası
EI	: Electron impact
ESI	: Elektron sprey iyonizasyon
EtOH	: Etil alkol
FDA	: Food and drug administration
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
¹H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans
H₂O	: Su
HCONH₂	: Formamid
H₂SO₄	: Sülfürik asit

H₃PO₄	: Fosforik asit
HOMO	: En yüksek enerjili moleküler orbital
HpD	: Hematoporfirin
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
KMnO₄	: Potasyum permanganat
KSCN	: Potasyum tiyosiyanat
LUMO	: En düşük enerjili moleküler orbital
MeOH	: Metil alkol
MgO	: Mağnezyum oksit
MgCO₃	: Mağnezyum karbonat
MS	: Kütle spektrometresi
MALDI	: Matrix asisted laser desorption ionization
MW	: Mikro dalga
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
NaSCN	: Sodyum tiyosiyanat
NiCl₂.6H₂O	: Nikel klorür (6 mol kristal sulu)
NH₄OH	: Amonyum hidroksit
ONP	: Okta-non periferel
OP	: Okta periferel
PDT	: Foto dinamik terapi
POPOP	: 1,4-Bis(5-feniloksazol-2-il)benzen
SIMS	: İkinci iyon kütle spektrometrik teknik
SOCl₂	: Tiyonil klorür
TCQ	: 2,3,5,6-Tetakloro-1,4-benzokinon
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
TOF	: Lazer ablasyon uçuş zamanlı
UV-VIS	: Ultraviole Visible
Zn(CH₃COO)₂.2H₂O	: Çinko asetat (2 mol kristal sulu)

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil I.1 Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on)'ın İskeletsel ve Sentetik Yapısı	1
Şekil I.2 Sentezlenen İlk Taç Eter Bileşiği	2
Şekil I.3 Metalli Ftalosiyanın'ın Moleküler Yapısı	2
Şekil II.1 Kumarin ve Kromon Yapıları	5
Şekil II.2 Kumarin'in Glikozit Yapısı	5
Şekil II.3 Kumarin Birimi İçeren Tonka Bezelyesi, Tarçın ve Vanilya	6
Şekil II.4 Biyolojik Aktivite Gösteren Kumarin ve 1,10-Fenantrolin'in Diorgano kalay (IV) Kompleksleri.....	9
Şekil II.5 Mono-Süstitüe Kumarinler	10
Şekil II.6 6,7-Di-süstitüe Kumarinler	10
Şekil II.7 7,8-Di-süstitüe Kumarin	10
Şekil II.8 Tri-Süstitüe Kumarinler	10
Şekil II.9 Furanokumarinler.....	11
Şekil II.10Piranokumarinler.....	11
Şekil II.11 Bazı Benzokumarin Türevi Bileşikler	12
Şekil II.12 Piran Halkası Üzerinde Mono-Süstitüe Kumarinler	12
Şekil II.13 4-Hidroksikumarin ile 2-Hidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesini.....	12
Şekil II.14 Piran Halkası Üzerinde Di-Süstitüe Kumarinler	13
Şekil II.15 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri... Dengesini	13
Şekil II.16 Warfarinin Yapısı	13
Şekil II.17 Fenprokumon'un Yapısı	14
Şekil II.18 4-Metilumbelliferon (7-Hidroksi-4-metilkumarin).....	14
Şekil II.19 7-Amino-4-metilkumarin.....	14
Şekil II.20 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler.....	15
Şekil II.21 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarin	15

Şekil II.22 Sentetik Yolla Elde Edilen 3,3' -Metilenbis-(4-hidroksikumarin) Yapısı	16
Şekil II.23 Kuarin İçin Önerilen Olası Yapılar.....	17
Şekil II.24 Perkin Kuarin Sentezi	17
Şekil II.25 Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksikumarin Sentezi	18
Şekil II.26 Pechmann Reaksiyonu ile 8-Metoksikumarin Sentezi	19
Şekil II.27 Pechmann Reaksiyonunda Kondensasyon Ajanı Olarak Fosfor pentaoksit ve Sülfürik Asit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi	20
Şekil II.28 Pechmann-Duisberg Kuarin Sentezi	21
Şekil II.29 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyonu	21
Şekil II.30 Knoevenagel Reaksiyonu ile Kuarin Türevlerinin Sentezi	22
Şekil II.31 Knoevenagel Reaksiyonu ile 7-Metoksi-3-fenilkumarin Sentezi	22
Şekil II.32 Knoevenagel Reaksiyonu ile 3-Karboksi-7-metoksikumarin Sentezi	23
Şekil II.33 Hoesch Reaksiyonu ile 4,7-Dihidroksikumarin Sentezi	24
Şekil II.34 Hoesch Reaksiyonu ile 3-Metil-4-hidroksikumarin Sentezi.....	24
Şekil II.35 Reformatsky Reaksiyonu ile 3,4-Dialkilsüstitüe Kuarinlerin Sentezi	25
Şekil II.36 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kuarin Sentezi.....	25
Şekil II.37 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kuarin Sentezi	26
Şekil II.38 Ketokumarinlerin Sentezi	26
Şekil II.39 Kuarinik Asidin Alkali Tuzunun Oluşum Reaksiyonu.....	27
Şekil II.40 7-Hidroksikuarinden 7-(8-Trimetoksisililoksi)kuarin Sentezi	28
Şekil II.41 7-Hidroksikuarinlerin Halka Açılma Reaksiyonu	29
Şekil II.42 Kuarin Birimi İçeren Taç Eterlerin Sentezi [Çakıl Erk, Ayten Göçmen ve Mustafa Bulut, Supramolecular Chemistry, (1999), 11, 49-56]	30
Şekil II.43 Kuarinlerin Fotodimerizasyon Ürünleri.....	31
Şekil II.44 Kuarinlerin Olefinlerle Fotosikloklatılma Reaksiyonları	31
Şekil II.45 Fizyolojik Aktivite Gösteren Bazı Kuarin Türevleri	34
Şekil II.46 İnsan Üriner Sisteminde Kuarin-3,4-epoksit oluşumunda İzlenen Metabolik Yol.....	35
Şekil II.47 Kuarinlerin UV Spektral Bölgedeki Karakteristik Floresansları (sarı, yeşil, mavi ya da mor)	36
Şekil II.48 Bazı Taç Eterlerin Üç Boyutlu ve İskelet Yapısının Gösterimi.....	38
Şekil II.49 Bis [2-(o-Hidroksifenoksi)etil]eter ve Dibenzo-18-Taç-6'nın Sentezi....	39
Şekil II.50 Bazı Taç Eter Türevleri.....	42

Şekil II.51 Koronandların Yapısı.....	43
Şekil II.52 Podand Yapısı	43
Şekil II.53 Kriptand Yapısı.....	43
Şekil II.54 Bazı Taç Eter Benzeri Doğal Makrohalkalı Bileşikler	46
Şekil II.55 Williamson Eter Sentezinin Genel Gösterimi.....	48
Şekil II.56 Diol ve ditosilat kullanılarak sentezlenen taç eter örnekleri	48
Şekil II.57 Aromatik Halkaya Sahip Taç Eter Sentezine Bir Örnek	49
Şekil II.58 Kumarin Türevi Taç Eter Sentezi	49
Şekil II.59 18-Taç-6 Sentezinde K^+ İyonunun Template Etkisi	49
Şekil II.60 Benzotaç Eterlerin Kumarin Türevlerinin Sentezi ve Floresans Spektrumunda Katyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi [Çakıl Erk, Mustafa Bulut, Ayten Göçmen, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, (2000), 37, 441-450].....	52
Şekil II.61 3-Fenilkromenon Birimi İçeren Yeni Taç Eterlerin Sentezi [Mustafa Bulut, Çakıl Erk, J. Heterocyclic Chem., (2001), 38, 1291].....	53
Şekil II.62 3-Metoksifenil Kromenon Taç Eterlerin Sentezi [Cihan Gündüz, Ümit Salan, Nalan Özkul, İsmet Başaran, Ümit Çakır, Mustafa Bulut, Dyes and Pigments, (2006), 71, 161-167].....	54
Şekil II.63 Metalsiz (1) ve Metalli Ftalosiyanin (2)'nin Moleküler yapısı ve Numaralandırılmış Sistem	55
Şekil II.64 Metalsiz Ftalosiyanin'in Moleküler Modelleme ile Üç Boyutlu Konfigürasyonu ve Sıvı Kristal Fotoğrafı	55
Şekil II.65 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	58
Şekil II.66 Ftalosiyaninlerin Sentezi İçin Başlangıç Bileşiklerinin Gösterimi	61
Şekil II.67 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi 1	62
Şekil II.68 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi 2	62
Şekil II.69 Metalli Ftalosiyanin Sentezi	63
Şekil II.70 DBU ve DBN Yapısı	63
Şekil II.71 Ftalosiyanin Oluşumu Sırasında Meydana Gelen Ara Ürünler	66
Şekil II.72 Mikrodalga ile Ftalosiyaninlerin Sentezi	67
Şekil II.73 Mikrodalga Enerjisi ile Ftalik anhidritten Ftalosiyanin Sentezi	68
Şekil II.74 Tetra Süstitüe Ftalosiyaninler	68
Şekil II.75 Tetra Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	69
Şekil II.76 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	70

Şekil II.77 Okta Süstitüe Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	71
Şekil II.78 İlk Taç Eter Süstitüe Ftalosiyenin.....	72
Şekil II.79: Taç Eter Süstitüe Çinko Ftalosiyeninler (i) kuru K_2CO_3 , DMF, 50 $^{\circ}C$, (ii) 175 $^{\circ}C$, 350W, N,N-dimetilaminoetanol, $Zn(CH_3COO)_2$ [Mahmut Durmus, Zekeriya Bıyıklıoğlu, Halit Kantekin, Synthetic Metals, (2009),159,1563-1571].....	73
Şekil II.80 B ve Q Bantları Gösterilen Metalli Ftalosiyenin Klasik Absorpsiyon Spektrumu.	75
Şekil II.81 Ftalosiyenin Komplekslerindeki B ve Q Bantlarının Oluşumunun Gösterildiği Elektronik Geçiş Spektrumu	76
Şekil II.82 Süstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	77
Şekil II.83 Süstitüe Olmamış Çinko Ftalosiyenin'in Absorpsiyon spektrumu.....	82
Şekil II.84 Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa duyarlı ilaç.....	83
Şekil II.85 Fotodinamik Terapi Yöntemi İle Kanser Tedavisi	84
Şekil II.86 H.R. Pekbelgin Karaoğlu, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak, “Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine”, <i>Dyes and Pigments</i> , 76, (2008), 231-235, [8].....	84
Şekil II.87 Hatice A.Dinçer, Atıf Koca, Ahmet Gül, M.Burkut Koçak, “Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents”, <i>Dyes and Pigments</i> , 76, (2008), 825-831, [40].....	85
Şekil II.88 Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents”, <i>Dyes and Pigments</i> , 76, (2008), 249-255, [55].....	86
Şekil II.89 A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya and Mustafa Bulut, “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2- phenoxy acrylate functionalities”, <i>J. Porphyrins Phthalocyanines</i> , (2009), 13, 739–746, [56].....	87
Şekil II.90 Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Ozkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, <i>Polyhedron</i> , 28 (2009), 33–42, [57].....	88

Şekil II.91	Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel α - or β -tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines”, <i>Polyhedron</i> 28 (2009) 3129–3137, [58].....	89
Şekil II.92	Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin” <i>Polyhedron</i> , 27 (2008) 3625–3630, [59].....	90
Şekil II.93	Aydın Alemdar, Ali Rıza Ozkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, <i>Polyhedron</i> , (2009), 28, 3788-3796, [61].....	91
Şekil II.94	Meryem Camur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Guney, “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”, <i>Polyhedron</i> , 28, (2009), 233–238, [74].....	92
Şekil II.95	Metin Özer, Ahmet Altındal, Bekir Salih, Mustafa Bulut, Özer Bekaroğlu, “Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups”, <i>Tetrahedron Letters</i> 49 (2008) 896–900, [75].....	93
Şekil II.96	Yunus Zorlu, Mahmut Ali Ermeýdan, Fabienne Dumoulin, Vefa Ahsen, Huguetta Savoie Ross W. Boyle, “Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity”, <i>Photochemical & Photobiological Sciences</i> , 8 (3), (2009), 312-318, [76].....	94
Şekil III.1	4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril Sentezi	98
Şekil III-S.1	4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril’in FT-IR Spektrumu	99
Şekil III-S.2	4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-yłtiyo)ftalonitril’in ¹ H-NMR Spektrumu	100
Şekil III-S.3	4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril’in MS MALDI-TOF Kütıle Spektrumu	103
Şekil III-S.4	4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril’in UV-VIS Spektrumu	104

Şekil III-S.5 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu	104
Şekil III.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)] Ftalosiyanin Sentezi	105
Şekil III-S.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	106
Şekil III-S.7 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	107
Şekil III-S.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	107
Şekil III.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)] Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	108
Şekil III-S.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	109
Şekil III-S.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	110
Şekil III-S.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	111
Şekil III-S.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	111
Şekil III.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Sentezi	112
Şekil III-S.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	114
Şekil III-S.14 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	115
Şekil III-S.15 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin (siyah) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyanin (mavi) UV-VIS Spektrumu.....	116

Şekil III-S.16 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	116
Şekil III.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo) Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	117
Şekil III-S.17 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Bakır Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	118
Şekil III.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)] Nikel Metalli Ftalosiyanin Sentezi	119
Şekil III-S.18 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	120
Şekil III.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)] Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi	121
Şekil III-S.19 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	122
Şekil III-S.20 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	123
Şekil III-S.21 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	123
Şekil III.7 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril Sentezi	124
Şekil III-S.22 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril FT-IR Spektrumu	125
Şekil III-S.23 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu	126
Şekil III-S.24 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu	130
Şekil III-S.25 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril UV-VIS Spektrumu	131
Şekil III-S.26 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril Floresans Spektrumu	131
Şekil III.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	132

Şekil B.III-S.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu.....	133
Şekil III-S.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	134
Şekil III-S.29 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin Floresans Spektrumu	134
Şekil III.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi.....	135
Şekil III-S.30 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	136
Şekil III-S.31 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu	137
Şekil III-S.32 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)] Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	138
Şekil III-S.33 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu.....	138
Şekil III.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko Sentezi	139
Şekil III-S.34 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]FtalosiyeninatoÇinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu.....	141
Şekil III-S.35 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	142
Şekil III-S.36 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis (4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso) Çinko Metalli Ftalosiyenin (siyah) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyeninato Çinko Metalli Ftalosiyenin (mavi) UV-VIS Spektrumu.....	142
Şekil III.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Sentezi.....	143
Şekil III-S.37 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	144

Şekil III.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin Sentezi	145
Şekil III-S.38 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	146
Şekil III.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi	147
Şekil III-S.39 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	148
Şekil III-S.40 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	149
Şekil III-S.41 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	149
Şekil III.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Sentezi ..	150
Şekil III-S.42 4-(2-(4-Metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril FT-IR Spektrumu	153
Şekil III-S.43 4-(2-(4-Metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu	154
Şekil III-S.44 4-(2-(4-Metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	157
Şekil III-S.45 4-(2-(4-Metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS Spektrumu	158
Şekil III-S.46 4-(2-(4-Metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans Spektrumu	158
Şekil III.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7- il oksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	159
Şekil III-S.47 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7- iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu.....	160
Şekil III-S.48 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7- iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	161
Şekil III-S.49 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7- iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin Floresans Spektrumu	161
Şekil III.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il oksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi	162

Şekil III-S.50 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	163
Şekil III-S.51 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	164
Şekil III-S.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	165
Şekil III-S.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu.....	165
Şekil III.16 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi	166
Şekil III-S.54 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	167
Şekil III-S.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	168
Şekil III.17 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Sentezi....	169
Şekil III-S.56 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu	171
Şekil III-S.57 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu	172
Şekil III-S.58 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	175
Şekil III-S.59 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu	176
Şekil III-S.60 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu	176
Şekil III.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	177
Şekil III-S.61 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	178
Şekil III-S.62 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	179
Şekil III-S.63 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyenin Floresans Spektrumu.....	179

Şekil III.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi	180
Şekil III-S.64 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	181
Şekil III-S.65 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	182
Şekil III-S.66 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu	182
Şekil III.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi	183
Şekil III-S.67 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	184
Şekil III-S.68 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	185
Şekil III-S.69 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	185
Şekil III.21 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-krosmen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Sentezi	186
Şekil III-S.70 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu	189
Şekil III-S.71 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	190
Şekil III-S.72 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	194
Şekil III-S.73 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu	195
Şekil III-S.74 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu	195
Şekil III.22 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	196
Şekil III-S.75 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	197

Şekil III-S.76 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	198
Şekil III-S.77 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyenin floresans Spektrumu	198
Şekil III.23 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi	199
Şekil III-S.78 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	200
Şekil III-S.79 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	201
Şekil III-S.80 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu ...	202
Şekil III-S.81 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu	202
Şekil III.24 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi	203
Şekil III-S.82 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	204
Şekil III.83 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	205
Şekil III.84 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	205
Şekil III.25 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Sentezi.....	206
Şekil III-S.85 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu	208
Şekil III-S.86 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	209
Şekil III-S.87 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	212
Şekil III-S.88 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu	213

Şekil III-S.89 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in Floresans Spektrumu	213
Şekil III.26 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	214
Şekil III-S.90 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	215
Şekil III-S.91 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	216
Şekil III-S.92 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyanin Floresans Spektrumu.....	216
Şekil III.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	217
Şekil III-S.93 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	218
Şekil III-S.94 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	219
Şekil III-S.95 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	219
Şekil III.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi	220
Şekil III-S.96 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	221
Şekil III-S.97 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	222
Şekil III-S.98 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	222
Şekil III.29 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi	223
Şekil III-S.99 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu	224
Şekil III-S.100 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	225
Şekil III-S.101 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu	228
Şekil III-S.102 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu.....	229

Şekil III-S.103 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in Floresans Spektrumu.....	229
Şekil III.30 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	230
Şekil III-S.104 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	231
Şekil III-S.105 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	232
Şekil III-S.106 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin Floresans Spektrumu.....	232
Şekil III.31 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	233
Şekil III-S.107 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metallı Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	234
Şekil III-S.108 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metallı Ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu	235
Şekil III-S.109 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metallı Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	236
Şekil III-S.110 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metallı Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	236
Şekil III.32 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Kobalt Metallı Ftalosiyanin Sentezi	237
Şekil III-S.111 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Kobalt Metallı Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	238
Şekil III-S.112 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Kobalt Metallı Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	239
Şekil III.33 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	240
Şekil III-S.113 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır Metallı Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	241
Şekil III-S.114 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Bakır Metallı Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	242

Şekil III-S.115 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsiz (mavi), Çinko (kırmızı), Kobalt (yeşil) ve Bakır (siyah) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	242
Şekil III.34 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat Sentezi.....	243
Şekil III-S.116 7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on'un FT-IR Spektrumu.....	244
Şekil III-S.117 (E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat'ın FT-IR Spektrumu	246
Şekil III-S.118 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın FT-IR Spektrumu	248
Şekil III-S.119 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	249
Şekil III-S.120 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	253
Şekil III-S.121 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın UV-VIS Spektrumu.....	254
Şekil III-S.122 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın Floresans Spektrumu	254
Şekil III.35 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi.....	255
Şekil III-S.123 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2- feniloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	256
Şekil III-S.124 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2- feniloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	257
Şekil III-S.125 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2- feniloksi)akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	258
Şekil III-S.126 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2- feniloksi)akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu.....	258
Şekil III.36 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi.....	258
Şekil III-S.127 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2- feniloksi)akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu	259

Şekil III-S.128 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	261
Şekil III.37 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	262
Şekil III-S.129 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu	263
Şekil III-S.130 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	264
Şekil III-S.131 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko (siyah), Kobalt (mavi) ve Bakır (kırmızı) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	264
Şekil III.38 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi.....	265
Şekil III-S.132 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in FT-IR Spektrumu	266
Şekil III-S.133 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ¹ H-NMR Spektrumu	267
Şekil III-S.134 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	269
Şekil III-S.135 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in UV-VIS Spektrumu	270
Şekil III-S.136 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans Spektrumu	270
Şekil III.39 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi....	271
Şekil III-S.137 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in FT-IR Spektrumu	272
Şekil III-S.138 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ¹ H-NMR Spektrumu	273
Şekil III.139 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	276
Şekil III-S.140 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in UV-VIS Spektrumu	277
Şekil III-S.141 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans Spektrumu	277

Şekil III.40 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	278
Şekil III-S.142 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	279
Şekil III-S.143 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	280
Şekil III-S.144 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Floresans Spektrumu.....	280
Şekil III.41 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	281
Şekil III-S.145 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu .	282
Şekil III-S.146 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	283
Şekil III-S.147 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	284
Şekil III-S.148 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	284
Şekil III.42 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi	285
Şekil III-S.149 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	286
Şekil III-S.150 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)] Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	287
Şekil III.43 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	288
Şekil III-S.151 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu ..	289
Şekil III-S.152 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	290

Şekil III-S.153 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı), Kobalt (mavi) ve Bakır (yeşil) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	290
Şekil III.44 <i>p</i> -(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Sentezi	291
Şekil III-S.154 <i>p</i> -(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit FT-IR Spektrumu	292
Şekil III-S.155 <i>p</i> -(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu	293
Şekil III-S.156 <i>p</i> -(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit UV-VIS Spektrumu	294
Şekil III-S.157 <i>p</i> -(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Floresans Spektrumu.....	294
Şekil III.45 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi.....	295
Şekil III-S.158 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu	296
Şekil III-S.159 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR Spektrumu	297
Şekil III-S.160 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	299
Şekil III-S.161 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu	300
Şekil III-S.162 6,7-Dihidroksi-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu	300
Şekil III.46 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi	301
Şekil III-S.163 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi.....	302
Şekil III-S.164 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR Spektrumu	303
Şekil III-S.165 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	306
Şekil III-S.166 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu	307
Şekil III-S.167 6,7-Dihekziloksi-3-[<i>p</i> (2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu	307
Şekil III.47 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	308

Şekil III-S.168	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	309
Şekil III-S.169	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	310
Şekil III-S.170	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Floresans Spektrumu.....	310
Şekil III.48	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	311
Şekil III-S.171	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu .	312
Şekil III-S.172	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	313
Şekil III-S.173	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu	313
Şekil III.49	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi	314
Şekil III-S.174	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrum....	315
Şekil III-S.175	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	316
Şekil III.50	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	317
Şekil III-S.176	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu ..	318
Şekil III-S.177	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	318
Şekil III-S.178	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz (mavi), Çinko (kırmızı), Kobalt (yeşil) ve Bakır (mor) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	319
Şekil III.51	6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi	320
Şekil III-S.179	6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu	321

Şekil III-S.180 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR Spektrumu	322
Şekil III-S.181 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	325
Şekil III-S.182 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu	325
Şekil III-S.183 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a)	326
Şekil III.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	328
Şekil III-S.184 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metallsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	328
Şekil III-S.185 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metallsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	330
Şekil III-S.186 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metallsiz Ftalosiyanin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma.....	330
Şekil III.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi	332
Şekil III-S.187 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu .	333
Şekil III-S.188 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanin MS MALDI-TOF Spektrumu.....	334
Şekil III-S.189 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu (a)	335
Şekil III-S.190 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Çinko Metalli Ftalosiyanin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN (1,233.10 ⁻⁵ M) ilavesine bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma..	336

Şekil III.54 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi.....	337
Şekil III-S.191 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu	338
Şekil III-S.192 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR Spektrumu	339
Şekil III-S.193 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MALDI- TOF Kütle Spektrumu	342
Şekil III-S.194 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu	343
Şekil III-S.195 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a), 10'ar µl'lık Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (b ve c).....	344
Şekil III.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi	346
Şekil III-S.196 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu .	347
Şekil III-S.197 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu.....	348
Şekil III.56 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi	349
Şekil III-S.198 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu ..	350
Şekil III-S.199 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrum.....	351
Şekil III-S.200 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz ve çinko Ftalosiyanin ile 2,9 (10),16 (17),23 (24)- Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt ve Bakır Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu.....	351
Şekil III.57 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi	352
Şekil III-S.201 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu	353

Şekil III-S.202 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR	
Spektrumu	354
Şekil III-S.203 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS	
MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	357
Şekil III-S.204 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS	
Spektrumu	358
Şekil III-S.205 6,7-[12-4-Taç-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans	
Spektrumu (a), 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN	
(1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma	
(b ve c).....	359
Şekil III.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]	
Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	361
Şekil III-S.206 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-	
oksifenil)kumarin)] Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu.....	362
Şekil III-S.207 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)	
kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu	363
Şekil III-S.208 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)	
kumarin)] Metalsiz Ftalosiyanin B-bandı (a) ve Q-bandı (b)	
Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan	
KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d)	
Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN (1,233.10 ⁻⁵ M) İlavesine	
Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma..	365
Şekil III-S.209 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-	
oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu .	366
Şekil III-S.210 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-	
oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin MS MALDI-TOF	
Kütle Spektrumu.....	367
Şekil III-S.211 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)	
kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu (a)	368

Şekil III-S.212 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN (1,233.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma....	369
Şekil III.60 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi	370
Şekil III-S.213 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu	371
Şekil III-S.214 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹ H-NMR Spektrumu	372
Şekil III-S.215 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	375
Şekil III-S.216 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu	376
Şekil III-S.217 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a), 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN (1,029.10 ⁻⁵ M) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (b ve c).....	377
Şekil III.61 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi	379
Şekil III-S.218 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu..	380
Şekil III-S.219 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	381
Şekil III.62 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Sentezi	382
Şekil III-S.220 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu..	383
Şekil III-S.221 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	384
Şekil III.63 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi	385

Şekil III-S.222	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu .	386
Şekil III-S.223	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu	387
Şekil III-S.224	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyenin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5}M$) İlavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma.....	388
Şekil III-S.225	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı), 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt (mavi) ve Bakır (yeşil) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu.....	389
Şekil III-S.226	1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metalsiz Ftalosiyenin ve Çinko Ftalosiyenin ile 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt ve Bakır Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu.....	389

TABLÖLAR

SAYFA NO

Tablo II.1 Sitotoksik Ajan Olarak Kullanılan Kumarinlerin Yapıları.....	8
Tablo II.2 Kumarin İçin Gözlenen ¹³ C-Kimyasal Kayma Değerleri.....	33
Tablo II.3. Taç Eterlerin Adlandırılması.....	41
Tablo II.4 Makrosiklik Polieterler ve Oyuk Çapları.....	45
Tablo II.5 Kompleks oluşturabilen farklı boyutlardaki katyonlar	45
Tablo II.6 Ftalosiyanın Merkezine Yerleşebilecek Metaller	56
Tablo II.7 Ftalosiyanın Üzerine Bilimsel Doküman.....	57
Tablo II.8 Ftalosiyanın Genel Sentez Metodları.....	64
Tablo II.9 Sübstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyanın FAB-MS Sonuçları	80
Tablo II.10 Ftalosiyanın İçin Kullanılan MALDI Matriks Örnekleri	81
Tablo III.1 Sentezlerde Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	95
Tablo III.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	97
Tablo III.3 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları.....	98
Tablo III.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)]Metalsiz Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları.....	105
Tablo III.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları	108
Tablo III.5a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkapt fenil)büt-2-enoat] Ftalosiyanın Çinko Deneysel Sonuçları.....	113
Tablo III.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7- iltiyo))Bakır Metalli Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları	117
Tablo III.7 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları	119
Tablo III.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7- iltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları.....	121
Tablo III.9 4,5-Bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-ilokso)ftalonitril Deneysel Sonuçları.....	124
Tablo III.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Metalsiz Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları.....	132

Tablo III.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	135
Tablo III.11a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(<i>Z</i>)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-okso fenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko Deneysel Sonuçları	140
Tablo III.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	143
Tablo III.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	145
Tablo III.14 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il okso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	147
Tablo III.15 4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	151
Tablo III.16 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	151
Tablo III.17 4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	152
Tablo III.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7- il oksi)etiltiyo)) Metalsiz Ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları	159
Tablo III.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il oksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	162
Tablo III.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il oksi)etiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları	166
Tablo III.21 4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	169
Tablo III.22 4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	170
Tablo III.23 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	177
Tablo III.24 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	180
Tablo III.25 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	183
Tablo III.26 4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	186
Tablo III.27 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	187
Tablo III.28 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	188

Tablo III.29	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	196
Tablo III.30	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	199
Tablo III.31	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	203
Tablo III.32	4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	206
Tablo III.33	4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilthio)etoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları.....	207
Tablo III.34	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	214
Tablo III.35	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	217
Tablo III.36	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	220
Tablo III.37	4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları	223
Tablo III.38	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	230
Tablo III.39	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	233
Tablo III.40	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçlar.....	237
Tablo III.41	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Bakır Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	240
Tablo III.42	7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on'un Deneysel Sonuçları	243
Tablo III.43	(E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat'ın Deneysel Sonuçları.....	245
Tablo III.44	(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın Deneysel Sonuçları.....	247
Tablo III.45	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	255
Tablo III.46	2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	259

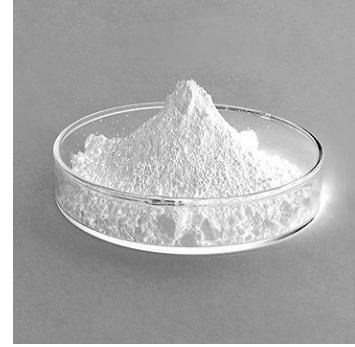
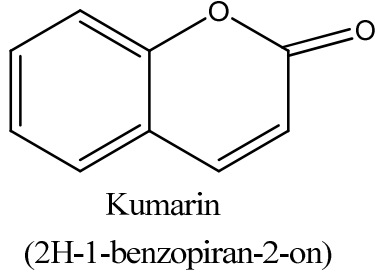
Tablo III.47 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları.....	262
Tablo III.48 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel Sonuçları.....	265
Tablo III.49 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları.....	271
Tablo III.50 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	278
Tablo III.51 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları.....	281
Tablo III.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	285
Tablo III.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)...]	288
Tablo III.54 p-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Deneysel Sonuçları	291
Tablo III.55 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel Sonuçları.....	295
Tablo III.56 6,7-Dihekziloksi-3-[p(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları.....	301
Tablo III.57 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	308
Tablo III.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları.....	311
Tablo III.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	314
Tablo III.60 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	317
Tablo III.61 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel Sonuçları.....	320
Tablo III.62 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları	328
Tablo III.63 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları.....	332
Tablo III.64 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları.....	337

Tablo III.65 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	346
Tablo III.66 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	349
Tablo III.67 6,7-[12-4-Ta-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel Sonuçları.....	352
Tablo III.68 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	361
Tablo III.69 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4 oksifenil) kumarin)]inko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	365
Tablo III.70 6,7-[15-5-Ta-3-[<i>p</i> -(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter'in Deneysel Sonuçları.....	370
Tablo III.71 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	379
Tablo III.72 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları	382
Tablo III.73 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil) kumarin)]inko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları.....	385

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Kumarinler (2H-1-benzopiran-2-on), sentetik kimyada geniş kullanım alanı olan ve biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir [1]. Bir benzen çekirdeği ile α -piran halkasının birleşmesi sonucu benzopiranlar olarak bilinen heterosiklik bileşiklerin sınıfını temsil ederler [2]. Halka sistemindeki ester grubuna ait karbonil, kumarinler için karakteristik bir gruptur. Kumarin doğal ürünlerin büyük bir bölümünde glikoziti (melilotosit) halinde bulunmaktadır. Genellikle bitki materyalinden izole edilir. Saf haldeyken beyaz kristal katıdır, vanilya aromalı bir kokusu vardır. 1876'dan bu yana ticari bir ürün olarak parfümlere, sabunlara ve deterjanlara koku vermek için kullanılmaktadır [3].

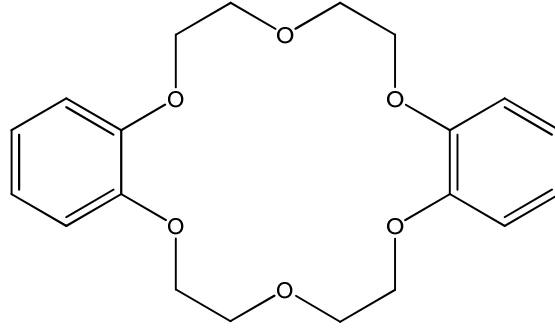


Şekil I.1 Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on)'ın İskeletsel ve Sentetik Yapısı

Bitkilerden izole edilen kumarinlerin yapısı direkt sentez metodları olarak bilinen Perkin Kondensasyonu (salisilaldehit ve asetik anhidrit), Pechmann Reaksiyonu (fenol ve maleik asit ya da β -keto ester), Knoevenagel Reaksiyonu (o-hidroksi benzaldehitler ile malonik ve diğer asitlerin esterleri) ve diğer teknikler ile aydınlatılmıştır [4].

İlk defa 1967 yılında Charles Pedersen tarafından sentezi gerçekleştirilen alkali ve toprak alkali metal katyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan taç eterler ise, hetero atomların etilen veya propilen köprüleri ile birbirine bağlandığı halkalı

bileşiklerdir [5]. Günümüzde geçerliliğini koruyan taç eter tanımı, en az bir makrosiklik halka içeren sistemler şeklindedir. Bir taç eterin oluşumu için bileşiminin halkalı olması ve oksijen gibi verici gruplar içermesi gerekir [6]. İlk ve çok yönlü aromatik taç eter birleşigi dibenzo-18-taç-6'dır ve alkali metal katyonlarıyla kompleks yapabilen ilk sentetik birleşiktir. Taç eterler uzun yıllardır faz transfer katalizi olarak, iyon seçiciliği ve iyon elektronik alanlarında kullanılmaktadırlar [7].



Dibenzo-18-Taç-6

Şekil I.2 Sentezlenen İlk Taç Eter Bileşiği

Ftalosiyeninler (Pc), doğal porfirin halkasıyla yakından ilgisi olan, aromatik 18- π elektron yapısına sahip organik fonksiyonel maddelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Yapılarındaki şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı mavi-yeşil renkli oldukça kararlı çok yönlü makrosiklik bileşiklerdir. Halka boşluğunda 70'den fazla metalik ya da metalik olmayan iyonlar içerebilir. Konjuge olmuş bir zincir formuna dört azot atomu ile bağlanmış izoindol sınıfı dört üniteden oluşmaktadır [8].



Şekil I.3 Metalli Ftalosiyenin'in Moleküler Yapısı

Doktora tez çalışması kumarin, taç eter ve ftalosiyenin olmak üzere üç ana konuyu içine alan bileşiklerin sentezini ve karakterizasyonunu kapsamaktadır.

“Kumarin Türevi Bazı Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” isimli tez çalışma konusunun **ilk döneminde** giriş maddeleri olan 4,5-dikloro-1,2-disiyan

benzen, kumarinler (7-hidroksi-4-metilkumarin ve 7-merkpto-4-metilkumarin) ve bu maddelerin süstitüsüonu sonucu oluşın 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)ftalonitril, 4-nitroftalonitrilin 2-merkptoetanol ve sonrasında 7-hidroksi-4-metilkumarin ile olan reaksiyonundan 4-(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril, ve yine 4-nitroftalonitril'in 2-kloroetanol ile süstitüsüonundan oluşın ürünün 7-merkpto-4-metilkumarin ile reaksiyonundan 4-(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril sentezlenmiştir. **İkinci döneminde** ise; 4,5-dikloro-1,2-disiyano benzen'in 2-merkptoetanol ve sonrasında 7-hidroksi-4-metilkumarin ile olan reaksiyonundan 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril, ve yine 4,5-dikloro-1,2-disiyano benzen'in 2-kloroetanol ile süstitüsüonundan oluşın ürünün 7-merkpto-4-metilkumarin ile reaksiyonundan 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril, umbelliferon (7-hidroksikumarin) ile 4-nitroftalonitril'in reaksiyonu sonucu oluşın 4-(2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)ftalonitril sentezlendi, ayrıca umbelliferonun 7.pozisyonundaki hidroksil gurubu alkillendi ve ikinci aşamada ise kumarin lakton halkası açılarak oluşın fenol gurubu 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak (Z)-metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat başlangıç bileşikleri elde edildi. **Üçüncü döneminde** ise; *p*-hidroksifenilasetik asit ve 4-nitroftalonitril/3-nitroftalonitril'in K₂CO₃ ve DMF ortamındaki nükleofilik aromatik süstitüsüon reaksiyonundan *p*-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit / *p*-(2,3-disiyanofenoksi)fenilasetik asit sentezlenerek bu bileşiklerin 2,4,5-trihidroksi benzaldehit ile olan Perkin Reaksiyonu sonucu 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin/ 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin elde edilmiştir, bu kumarin üzerinden 6. ve 7. pozisyonlardaki hidroksil grubunun DMF, K₂CO₃ ortamında 1-bromohekzan ile nükleofilik aromatik süstitüsüon reaksiyonundan 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin/ 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin sentezlendi, ayrıca 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin/ 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in trietilenglikol ditosilat ve tetraetilenglikol ditosilat ile Na₂CO₃ ve CH₃CN ortamındaki reaksiyonundan 12-taç-4 ve 15-taç-5 taç eter süstitüe dinitril içeren ligandların sentezleri tamamlandı.

Bu bileşikler kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırıldı. Saflaştırılan başlangıç bileşiklerinin yapıları FT-IR, UV-VIS, MS-MALDI-TOF, ¹H-NMR, analiz metodları kullanılarak karakterize edildikten sonra, bu bileşikler üzerinden yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılarak metallsiz ftalosiyaninler ve Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Co(CH₃COO)₂.4H₂O, Cu(CH₃COO)₂ ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları kullanılarak metalli ftalosiyaninler sentezlendi, bu ftalosiyaninler çeşitli çözücüler kullanılarak ekstraksiyon işlemi ile saflaştırıldıktan sonra yapıları yine FT-IR, UV-VIS, ve MS-MALDI-TOF analiz yöntemleri ile tayin edildi. Bileşiklerin floresans özellikleri ise floresans spektroskopi cihazı kullanılarak incelendi. Ayrıca 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo) çinko metalli ftalosiyanin ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso) çinko metalli ftalosiyanin'in metalik lityum ve hekzanol içerisindeki ortamda kumarine ait lakton halkalarının açılıp daha sonra oluşan fenol gruplarının hekzillenmesi ile sırasıyla; 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]ftalosiyaninato çinko ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]ftalosiyaninato çinko sentezlenmiş yine bu bileşiklerin yapıları da yukarıda belirtilen analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Böylelikle literatüre çeşitli biyolojik ve teknolojik alanlarda potansiyel uygulama bulabilecek orjinal kumarin ve taç eter türevi ftalosiyaninlerin kazandırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

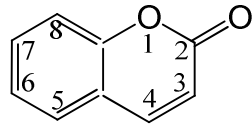
GENEL BİLGİLER

II.1.KUMARİNLERİN KİMYASI

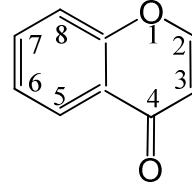
Bir benzen çekirdeği ile α -piran halkasının birleşmesi benzopiranlar olarak bilinen heterosiklik birleşiklerin bir sınıfını verir. Benzopiranlar iki farklı sınıfa ayrılırlar:

- (1) Benzo- α -piranlar, kumarinler olarak bilinirler
- (2) Benzo- γ -piranlar, kromanlar olarak adlandırılır,

Bu iki sınıf birleşikte yalnızca heterosiklik halkadaki karbonil grubunun pozisyonu farklıdır.



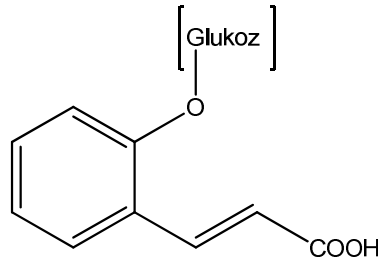
Kumarin
(Benzo- α -piran)



Kromon
(Benzo- γ -piran)

Şekil II.1 Kumarin ve Kromon Yapıları

Bu grup birleşiklerin örnekleri serbest ya da kombine olmuş halde sebzelerde mevcut olduğu tespit edilmiştir. Doğal ürünlerin büyük bir bölümünde glikozit (melilotosit) halinde bulunmaktadır.



Melilotosit

Şekil II.2 Kumarin'in Glikozit Yapısı

Benzo- α -piran grubu birleşiklerin sınıfına ait kumarin ilk defa 1820 de tonka bezelyesinden izole edilmiştir. Bazı kumarin türevleri bitkiler aleminin genişçe bir bölümünde bulunmaktadır. Özellikle *orchidaceae*, *Leguminoceae*, *Rutaceae*, *Umbelliferae* ve *Labiatae* zengin kumarin içerikli doğal bitkilerdir [9]. Bazı doğal kumarin kaynakları;

Geyik dili, tarçın kabuğu ve yağı, tonka fasulyesi, ağaç kabuğu, çimen, lavanta, bokhara yoncası ve beyaz yonca, nane yağı, havuç tohumu yağı, vanilya, adaçayı bitkisinde kumarin bulunmaktadır [3].



Buy Online



Şekil II.3 Kumarin Birimi İçeren Tonka Bezelyesi, Tarçın ve Vanilya

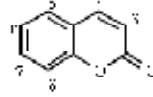
II.2 KUMARİNLERİN KULLANIM ALANLARI ve BİYOLOJİK ÖNEMLERİ

Kumarinler, sentetik kimyada genişçe kullanım alanı olan ve biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Kumarin bileşikleri kromonların, kumaronların, 2-açıl-rezorsinolün sentezinde, yiyeceklerde katkı malzemesi olarak ve kozmetikte kullanılmıştır [1]. Kumarin tarih boyunca parfümeride çok büyük öneme sahip olmuştur. İlk sentetik kumarin güzel koku amaçlı kullanılmıştır, kumarin lavanta ve turuncgillerle kombine olmuştur. Aynı zamanda bergamot yağı ile birlikte de parfümeri sanayisinde kullanılmaktadır [3]. Floresans spektrumu'nun mavi-yeşil bölümündeki lüminesans, kumarin türevlerinin büyük bir kısmı için karakteristiktir. Bu özelliklerinden dolayı kumarinlerin optical bleaching agents (optik beyazlatma ajanı), lazer oluşturucu ajan ve lüminesans etiketleyici olarak kullanıldıkları bulunmuştur. Furokumarinler ya da psoralenler epidermal fotouyarıcılardır ve deri hastalıklarının fototerapisinde kullanılmaktadır. Ayrıca kumarin türevleri fotokromik malzemelerin oluşturulmasıyla da yakından ilgilidirler [10]. Lüminesans ve diğer indikatörler olarak analitik kimyada, yiyeceklerde aroma arttırıcı madde olarak, matbaa sanayisinde, lazer teknolojisinde organik belirteç olarak, tarımda zehirli kimyasallarda, ve eczacılık uygulamalarında ilaçlarda bulunmaktadır. Kumarinlerin uygulama alanlarından çok fizikokimyasal özellikleri tartışılmış; organik yarı iletkenlerin üretiminde, sintilasyon materyalleri, kuantum jeneratörler, vitaminler ve çeşitli organik belirteçler gibi özellikleri ön plana çıkarılmıştır. Bu bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerinin dışında muhteşem ve genişletilebilir uygulama alanları, elektronik yapıları, biyosentezlerdeki görünüşleri ve biyolojik rolleri, değişik hazırlanma metodları vb. vardır [11].

Kumarinler bitki biyokimyası ve psikolojisinde antioksidanlar, enzim inhibitörleri ve toksik maddelerin öncüsü olarak çok önemli etkilere sahiptirler. Aynı zamanda bu bileşikler bitkilerdeki büyüme hormonunun düzenlenmesini, fotosentezdeki solunumun kontrolünü sağlamaktadır. Kumarinler uzun yıllardır iltihap giderici, antioksidan, antialerjik, antitrombotik, antiviral, ve antikanserojenik aktiviteye sahip bileşikler olarak bilinmektedir. Hidroksi kumarinler tipik fenolik bileşiklerdir ve metal şelat oluşturucu, serbest radikal kovucu olarak kullanılırlar, bunlar güçlü zincir-kırıcı (chain-breaking) antioksidanlardır. Kumarinlerin yapıları çeşitli bileşiklerle süstitüsyon sonucu değiştirilebilir ve biyolojik aktiviteleri de etkilenebilir, kumarinlerin büyük bir çoğunluğu zararsızdır ve insan hastalıklarının

önlenmesinde yardımcı olabilir. Basit kumarin ve 7-hidroksi kumarinin invitro koşullarda kötü huylu insan hücrelerinin çoğalmasını önlediği tespit edilmiştir. *o*-Dihidroksi kumarinlerin de sitotoksik özellik gösterdiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra dikumarol ve sentetik türevi warfarin sodyum tuzu (komadin) sitotoksik etki göstermektedir [2].

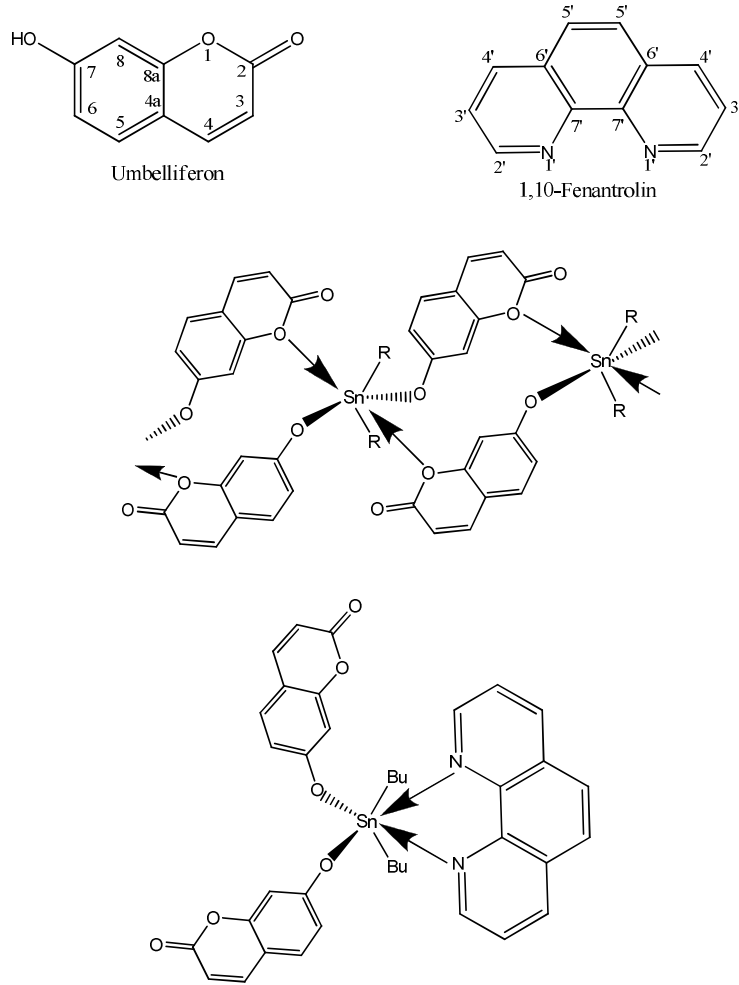
Tablo II.1 Sitotoksik Ajan Olarak Kullanılan Kumarinlerin Yapıları



	Compound	R2	R4	R5	R6	R7	R8
1	Coumarin	H	H	H	H	H	H
2	7-hydroxycoumarin (Umbelliferone)	H	H	H	H	OH	H
3	6,7-dihydroxykumarin (Esculetin)	H	H	H	OH	OH	H
4	4-hydroxycoumarin	H	OH	H	H	H	H
5	6-methoxy-7-hydroxycoumarin	H	H	H	OC ₂ H ₅	OH	H
9	2,6-dimethoxy-7-hydroxycoumarin	NO ₂	H	H	NO ₂	OH	NO ₂
10	7,8-dihydroxykumarin (Daphnigenin)	H	H	H	H	OH	OH
11	8-methoxy-7-hydroxycoumarin	H	H	H	H	OH	NO ₂
13	Coumarin-6-carboxylic acid	COOH	H	H	H	H	H
16	5,6-dihydroxy-4,8-dimethoxykumarin	CH ₃	CH ₃	H	OH	OH	H
17	4-methyl-6,7-dihydroxykumarin	H	Me	H	OH	OH	H
18	Warfarin	H	H	H	CH ₃	OH	CH ₃
20	Esculetin	H	H	H	OH	OH	H
21	Esculetin	H	H	H	H	OH	H
22	3-methoxycoumarin	Me	H	H	H	H	H
23	4-methoxycoumarin	H	Me	H	H	H	H
24	3,4,4-trimethoxycoumarin	Me	Me	H	H	H	H
25	4-methyl-7-hydroxycoumarin (Meclofenox)	H	Me	H	H	OH	H
28	Esculetin	H	H	H	OH	OH	H
32	Esculetin	Me	H	H	H	H	H
33	5,6,7-trihydroxy-4-methyl-4-propenyl-6,7-bis(phenylpropenyl)coumarin	H	Et	CH ₃	Me	CH ₃	3-phenylpropenyl
34	5,6-dihydroxy-6-methyl-4-propenyl-4,7-bis(phenylpropenyl)coumarin	H	H	CH ₃	Me	CH ₃	3-phenylpropenyl
35	4,7-dihydroxy-5-methyl-4-phenyl-6-(2-hydroxy-3-phenylpropenyl)coumarin	H	H	CH ₃	Me	OH	2-hydroxy-3-phenylpropenyl
36	5,6,7-trihydroxy-4-methyl-4,7-bis(phenylpropenyl)coumarin	H	CH ₃	4-hydroxy-phenyl	H	CH ₃	H
37	2,6-dimethoxy-4,8-dihydroxy-6-methoxykumarin (umbelliferone)	Me	H	acetoxy	CH ₃	H	CH ₃
38	3,6-dimethyl-5-propenyl-6-hydroxycoumarin (furocoumarin)	Me	H	acetoxy	OH	H	Me

Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre metal kompleksi içeren kumarinler de biyolojik aktiviteye sahiptir. Özellikle toprak metallerinden lantanyum klorür antitümör aktivite göstermektedir. Warfarinin zirkonyum kompleksi, umbelliferonun seryum (III) kompleksi ve 7-hidroksi-4-metilkumarin'in lantanyum (III), neodiyum (III) kompleksleri toksik önleyici ajan olarak kullanılmaktadır [2].

7-Hidroksikumarin'in (umbelliferon) iyi kompleks oluşturma özelliğine rağmen, 7-hidroksi- ve dihidroksikumarin türevlerinin geçiş metalleri ve lantanitlerle olan çalışmaları kısıtlıdır. Umbelliferon'un diorganokalay (IV) türevleri sentezlenmiş ve bunun ilginç biyolojik aktivite gösterdiği bulunmuştur. 1,10-Fenantrolin ve diorganokalay (IV) antienflamatuar ve kardiovasküler aktivite gösteren kumarinlerdir [12].



Şekil II.4 Biyolojik Aktivite Gösteren Kumarin ve 1,10-Fenantrolin'in Diorganokalay (IV) Kompleksleri

Kumarin türevlerinin diğer karakteristik farmakolojik özellikleri ise; koroner damar açıcı ve β -bloklayıcı etkidir. Pek çok furokumarin foto uyarıcı özelliğe sahiptir ve spazmolitik davranış gösterir. Bazı kumarinlerin ve furokumarinlerin bakteriostatik ve antimikotik (antimycotic) etkilerinin olduğundan bahsedilmektedir. Kumestrol ve benzer bileşikler güçlü östrojen özelliğe sahiptirler, bazı sentetik ve doğal kumarin türevleri anti-HIV aktivite gösterirler [4] ve sedef hastalığına karşı aktif birim içerirler [13].

Kumarin'in göğüs kanseri hastalarında lenflerin tedavisi için klinik amaçlı kullanıldığı bildirilmiştir; ayrıca böbrek hücresi kanserlerinin tedavisinde ve genetik onkolojide tromboembolizm hastalığından korunmak için kullanıldığı bilinmektedir [14].

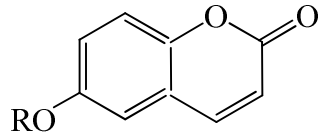
II.3 KUMARİN TÜREVLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Kumarinler altı kategoriye ayrılarak sınıflandırılmışlardır.

II.3.1 Benzen Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler

Kumarin halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di-, tri-süstitüe kumarinler meydana gelir [15].

II.3.1.1 Mono-Süstitüe Kumarinler

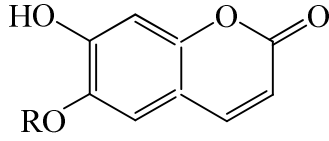


R= H 7-Hidroksikumarin (Umbelliferon)

R=CH₃ 7-Metoksikumarin (Herniarin)

Şekil II.5 Mono-Süstitüe Kumarinler

II.3.1.2 Di-Süstitüe Kumarinler (Benzen halkasında hidroksi ya da alkiloksi grubu içeren kumarinler)



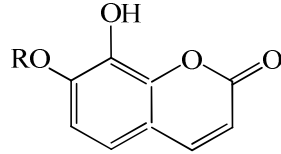
R=H

6,7-Dihidroksikumarin (Eskuletin)

R=CH₃

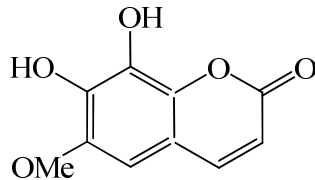
7-Hidroksi-6-metoksikumarin (Skopoletin)

Şekil II.6 6,7-Di-süstitüe Kumarinler

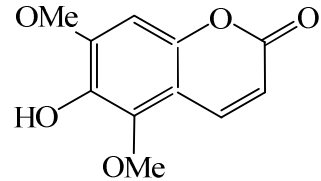


Şekil II.7 7,8-Di-süstitüe Kumarin

II.3.1.3 Tri-Süstitüe Kumarinler



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



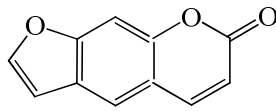
6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

Şekil II.8 Tri-Süstitüe Kumarinler

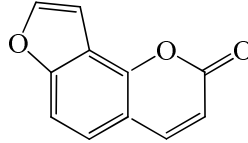
II.3.2 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

II.3.2.1 Furanokumarinler (Psoralen Türevleri)

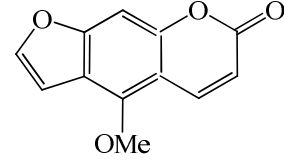
Bu bileşikler kumarin iskeletine bağlanan beş üyeli furan halkasından oluşurlar. Bu grup üyelerin çoğu lineer furanokumarin'in türevleri olan psoralen ya da daha kararlı açısall izomeri olan anjelisin. Dihidrofuranokumarinler ve dihidropiranokumarinler de bu grubun üyeleridirler.



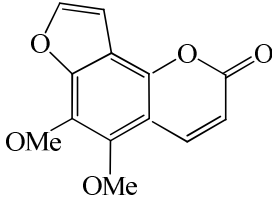
Psoralen



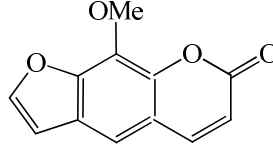
Anjelisin



Bergapten



Pimpinellin



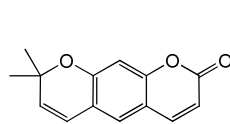
Xsantotoksin

Şekil II.9 Furanokumarinler

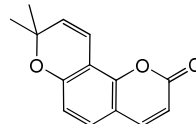
II.3.2.2 Piranokumarinler

Bu grubun üyeleri furanokumarinlerin analoglarıdır ve altı üyeli bir halka içerirler. Furanokumarinler gibi lineer ve açısall üyeleri mevcuttur.

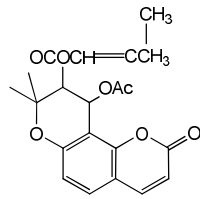
Kumarin halkasının Piron halkasına kondensasyonu sonucu meydana gelen kumarin türevleridirler [16].



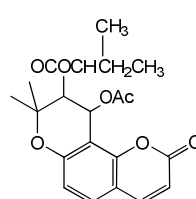
Xsantiletin



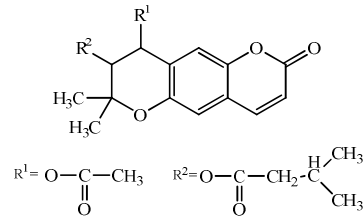
Seselin



Samidin



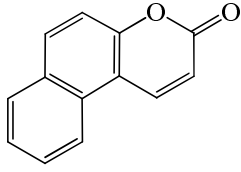
Visnadin



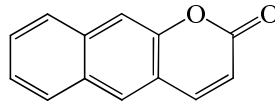
Dihydrosamidin

Şekil II.10 Piranokumarinler

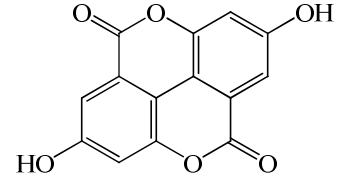
II.3.2.3 Benzokumarinler



5,6-Benzokumarin



6,7-Benzokumarin



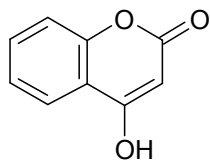
3,4-Benzokumarin
(Ellagik asit)

Şekil II.11 Bazı Benzokumarin Türevi Bileşikler

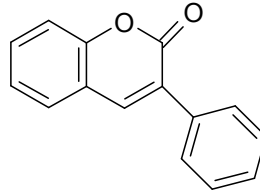
II.3.3 Piran Halkasına Süstitüe Olmuş Kumarinler

4-Hidroksikumarin ve 3-metil-4-hidroksikumarin (autumnariol gibi) bu gurubun üyeleridir [16].

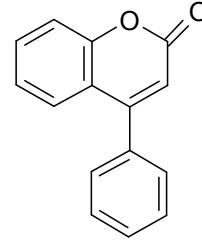
II.3.3.1 Mono-Süstitüe Kumarinler



4-Hidroksikumarin



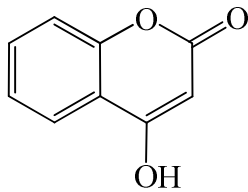
3-fenilkumarin



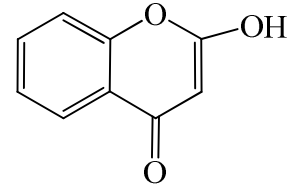
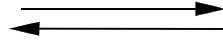
4-fenilkumarin

Şekil II.12 Piran Halkası Üzerinde Mono-Süstitüe Kumarinler

Hidroksi kumarinlerden 4-hidroksikumarinlere bitkilerde serbest olarak rastlanmaz. 4-Hidroksikumarin ile 2-hidroksikromon arasında bir tautomeri dengesi vardır [17].



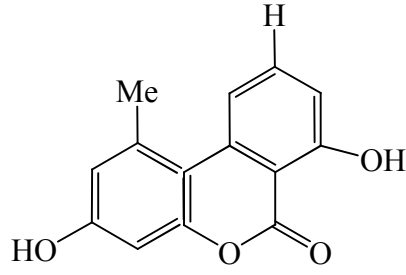
4-Hidroksikumarin



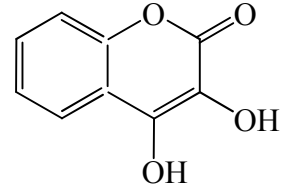
2-Hidroksikromon

Şekil II.13 4-Hidroksikumarin ile 2-Hidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi

II.3.3.2 Di-Süstitüe Kumarinler



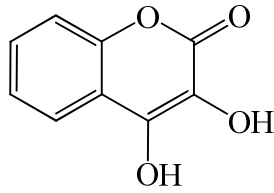
Autumnariol
(3-metil-4-hidroksikumarin)



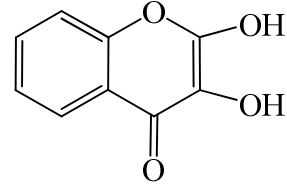
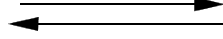
3,4-dihidroksikumarin

Şekil II.14 Piran Halkası Üzerinde Di-Süstitüe Kumarinler

3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon arasında bir tautomeri vardır [17].



3,4-Dihidroksikumarin



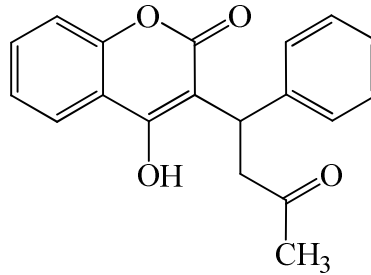
2,4-Dihidroksikromon

Şekil II.15 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi

II.3.3.3 Hidroksi Grubu İçeren Kumarinler

a) Warfarin

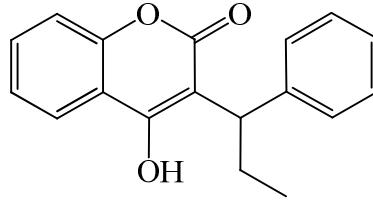
Sentetik bir bileşik olan warfarin 4-hidroksi grubu içeren bir kumarindir, oldukça geniş çapta oral bir antikoagülan olarak kullanılır [16].



Şekil II.16 Warfarinin Yapısı

b) Fenprokumon

4-Hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin olan fenprokumon'un AIDS'e (Immunodeficiency Syndrome) neden olan virüsün olgunlaşmasından sorumlu olan HIV-1 proteazı önemli derecede inhibe ettiği ve antiviral aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [16].

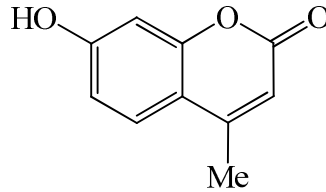


Şekil II.17 Fenprokumon'un Yapısı

II.3.4 Benzen ve Piran Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler

II.3.4.1 4-Metilumbelliferon (7-Hidroksi-4-metilkumarin)

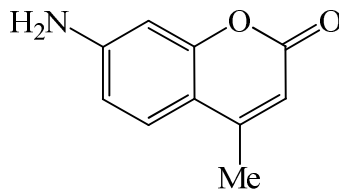
Kumarinlerin bu grubunun üyeleri fluorofor olarak kullanılırlar. 4-Metilumbelliferonlar genellikle su kaynaklarında bakteriyel kirlenmelerin belirlenmesi için uygulanan testlerde fluorensans sinyal oluşturmayı sağlarlar [16].



Şekil II.18 4-Metilumbelliferon (7-Hidroksi-4-metilkumarin)

II.3.4.2 7-Amino-4-metilkumarin

7-Amino-4-metilkumarin'in (AMC) peptid türevleri proteaz aktivitenin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [16].



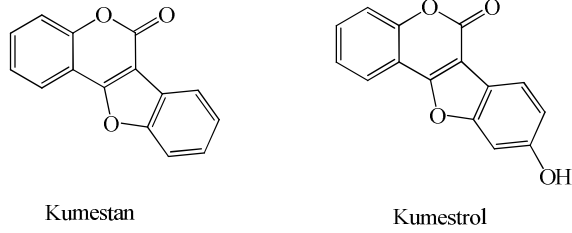
Şekil II.19 7-Amino-4-metilkumarin

II.3.5 Piran Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

II.3.5.1 Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

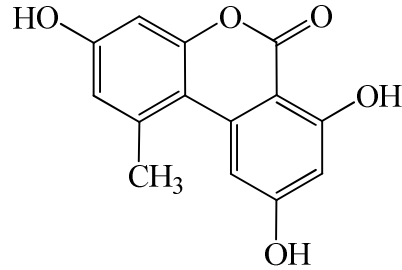
Bu grubun önemli bir üyesi olan kumestrol çok yüksek östrojenik aktiviteye sahip bir bileşiktir [15].

Kumestanlar ya da kromon kumarinler Alfafa ve Ladino yoncasında doğal olarak bulunmaktadır [16].



Şekil II.20 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

II.3.5.2 Altı Üyeli Halkanın Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarin

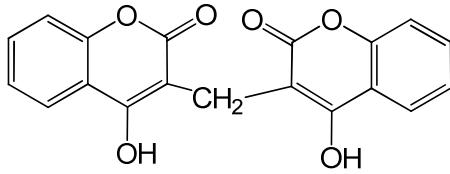


Aeterniyol

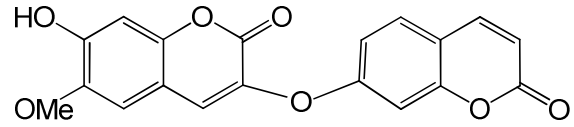
Şekil II.21 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarin

II.3.6 Dimerkumarinler

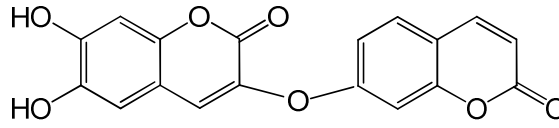
İki kumarinin piran halkalarının 3. pozisyonundaki aktif karbon atomlarının birleşmesiyle meydana gelen kumarin türevleridir [16]. Kumarin türevi olan dikumarol, melilotus yoncası ve diğer kuru bitkilerdeki mikrobiyolojik biotransformasyon ürünüdür. Hayvan yeminde 10 ppm den daha fazla bulunması sığırlarda iç kanama ile ölüme neden olmaktadır. Çünkü dikumarol karaciğerde vitamin K redüktazın görevini engellemektedir. Böylece karaciğer proteinleri bağlayacak vitamin K bulamamaktadır [3].



Bishidroksikumarin (Dikumarol)



Dafnoretin



Demetildafnoretin

Şekil II.22 Sentetik Yolla Elde Edilen 3,3' -Metilenbis-(4-hidroksikumarin) Yapısı

II.4 KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN

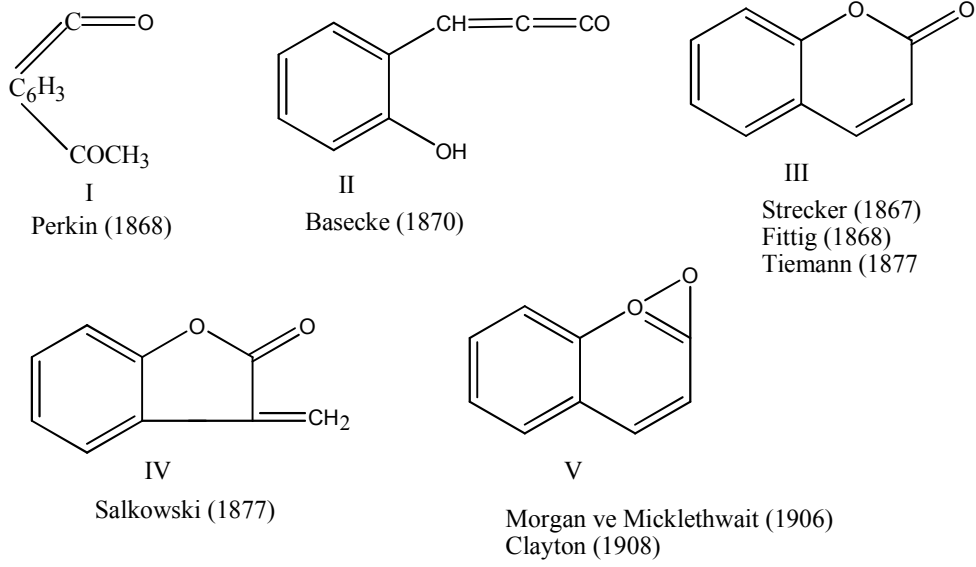
METODLAR

Literatürlerde kumarin türevleri için; Perkin, Pechmann, Knoevenagel, Reformatsky ve Wittig başta olmak üzere pek çok sentez metodu önerilmiştir [1].

Kumarin'in önceden bir benzoik asit türevi olduğu düşünülüyordu, fakat W. H. Perkin tarafından salisilaldehitden sentezi sırasındaki klasik reaksiyonda lakton halkası oluşmadan önce bir molekül su kaybı ile o-hidroksi sinamik asidin oluştuğu bildirilmiştir.

Bununla birlikte zaman zaman farklı yapısal formüller de önerilmiştir. Perkin (I), Basecke (II), Strecker, Fitting ve Tiemann (III), Salkowski (IV) ve Morgan, Mickleth Wait (V) ve formül (III) kumarin türevlerinin bilinen reaksiyonlarına göre bulunan evrensel olarak doğru kabul edilmiş formüllerdir. Öyleki kumarin ve kumarin

türevlerinin o-hidroksi sinnamik asitten türetilen lakton grubu kimyasal yapının belirleyici en önemli noktasıdır [9].

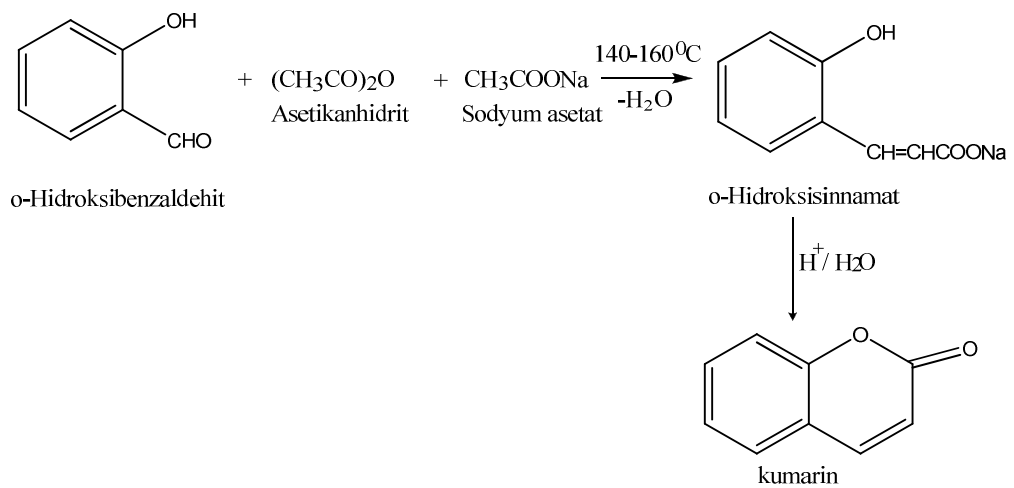


Şekil II.23 Kumarin İçin Önerilen Olası Yapılar

Kumarinlerin pek çok önemli sentetik metodları mevcuttur, tüm bu metodların merkezi bir benzen halkasının piran halkasıyla birleşmesi üzerine kurulmuştur.

II.4.1 Perkin Reaksiyonu

Bu klasik metod tüm organik kimya kitaplarında mevcuttur. Perkin tarafından salisilaldehidin asetik anhidrit ve susuz sodyum asetat ile ısıtılmasıyla sentezlenmiş ilk kumarindir.

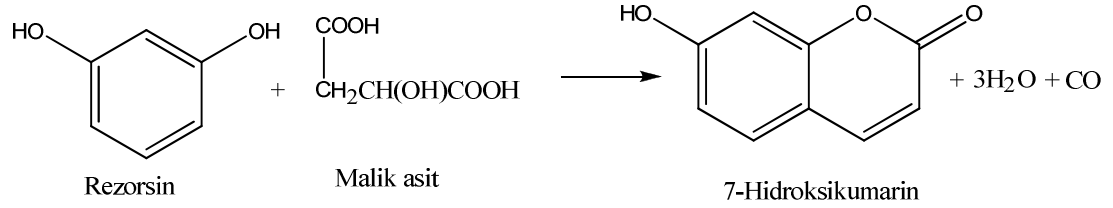


Şekil II.24 Perkin Kumarin Sentezi

Bu reaksiyonda ara ürün olarak o-hidroksi sinnamik asit türevi oluşur ve bunun sodyum tuzu kendiliğinden lakton halkasının oluşumu yönünde geçiş yapar. Bu metod Tiemann ve Herzfeld, Taage ve sayısız birçok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Ancak bu metodun bazı kısıtlayıcı dezavantajları vardır: o-hidroksi aldehytleri sübtitüe fenollerden elde etmek zordur; Bu metod piran halkasında sübtitüe olmayan kumarinleri verir, verimler ise genelde düşüktür. İyot kullanılarak yapılan katalizme reaksiyonu ile ürün verimlerinin artırılması hedeflemişlerdir.

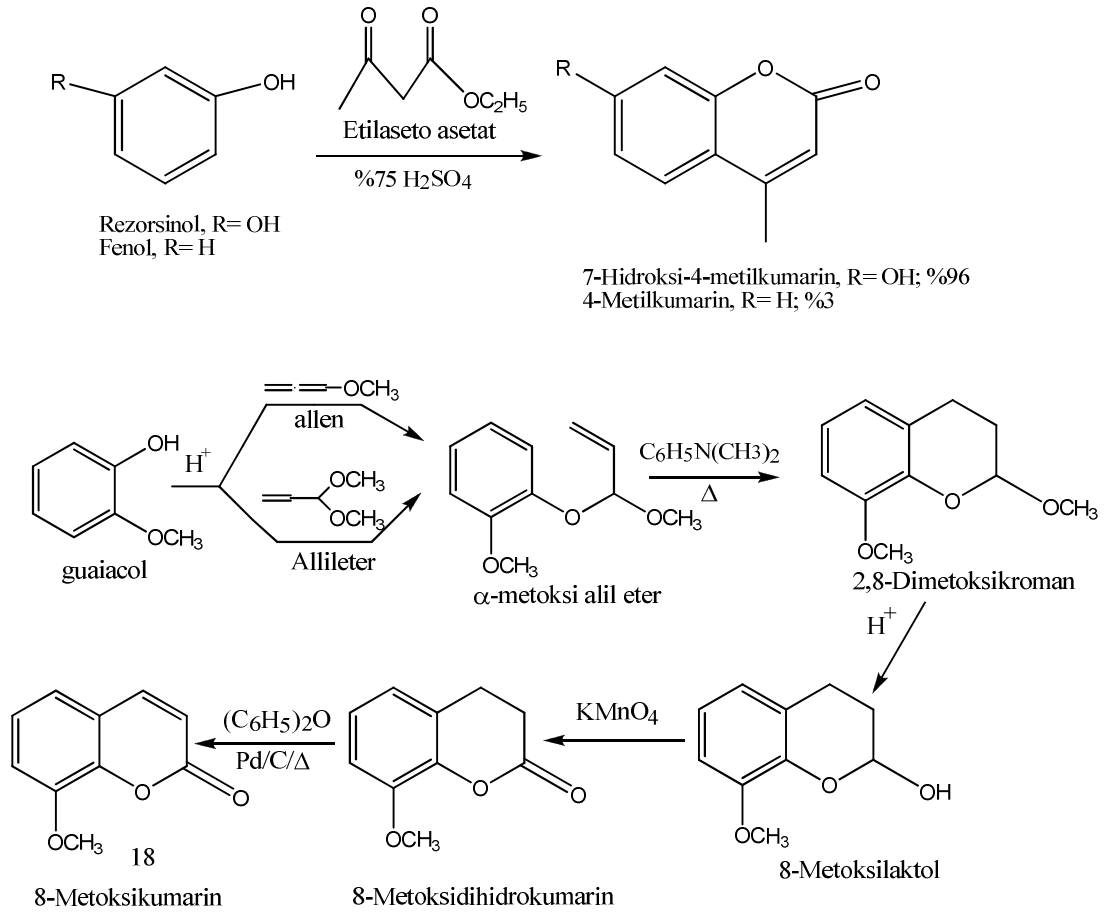
II.4.2 Pechmann Reaksiyonu

Pechmann derişik sülfürik asit varlığında fenol ve malik asit karışımını ısıtarak bir kumarin türevi elde etmiştir. Bu metodunda uygulanabilirliği kısıtlıdır çünkü pek çok sübtitüe fenol bu reaksiyonu vermemektedir [9].



Şekil II.25 Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksikumarin Sentezi

Bununla birlikte en çok uygulanabilir ve en basit metod Pechmann'dır. Bu yöntemle hem benzen hem de piran halkasında sübtitüent içeren kumarinler hazırlanabilir. Bununla birlikte reaksiyonun gidişatı fenol üzerindeki sübtitüentlere, kondensasyon ajanına ve β-keto ester'e bağlıdır. Örneğin; rezorsinol'ün %75'lik sülfürik asit ve etilasetoasetat ile muamelesinden %96 verimle 7-hidroksi4-metilkumarin sentezlenir. Fenol halindeyken aynı ester ve kondensasyon ajanı ile %2 verimle 4-metilkumarin oluşur. Pechmann reaksiyonunda sert asitler reaksiyonu ters yönlendirebilir [13].



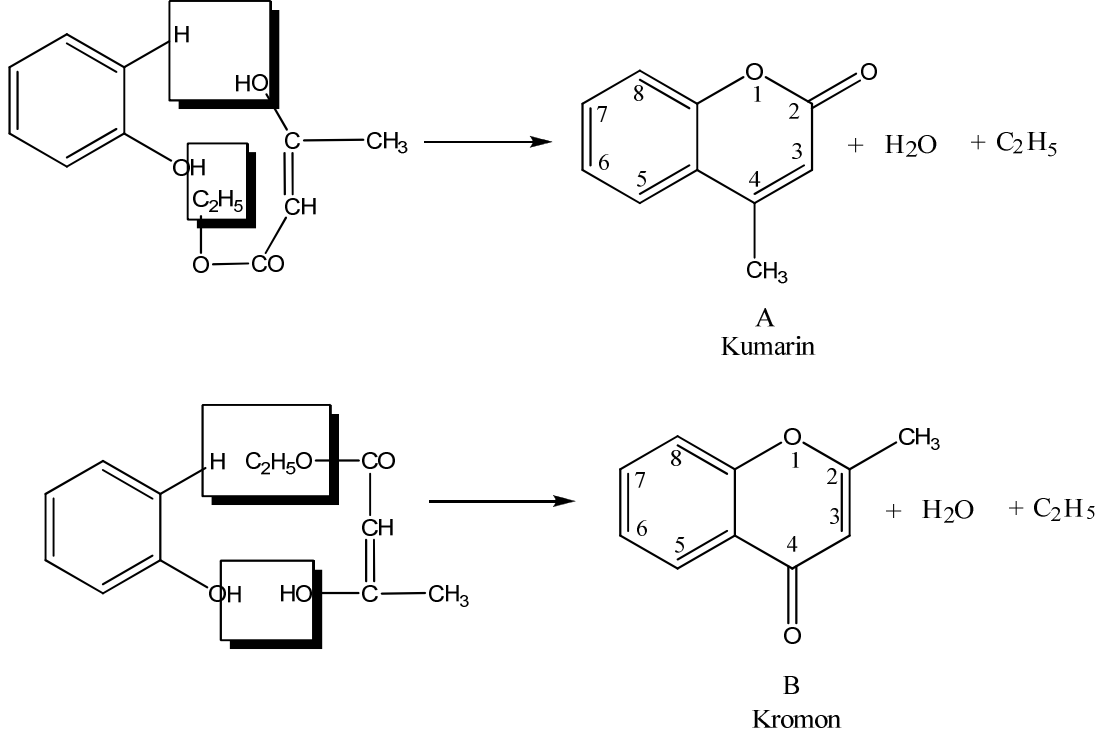
Şekil II.26 Pechmann Reaksiyonu ile 8-Metoksikumarin Sentezi

Oksijen içeren alilik ya da propargilik aril eterlerin kullanımı Clasiyen düzenlenmesi ile yeni kumarin sentez metodları geliştirilmiştir.

Fenolik substrat guaiacol'den metoksi allen ilavesiyle α -metoksi alil eter sentezlenmiştir. Metoksi allen'e fenollerin asit katalizli ilaveleri ile yüksek verimde akrolein asetaller oluşur. α -Metoksi alil aril eter akrolein'in metil guaiacyl asetalidir. Reaksiyon koşulları şöyle tanımlanmıştır: solvent etkisi (eter, metilen klorür), konsantrasyon (%0.5-20 mol), asit katalizörü (asetik, kloroasetik, dikloroasetik, p-toluen sülfonik asit), sıcaklık (0-40 °C), zaman (5dk-24h) ve konsantrasyon. Tüm durumlarda son ürün guaiacol ve α -metoksi alil aril eter'in karışımını içerir. En iyi koşullar asit konsantrasyonunun yüksek olduğu karışımın 1/1 durumudur. α -Metoksi alil aril eter kararsızdır; nemden etkilenerek çabucak fenolde dönebilir. Kararsızlık, çözelti ve inert atmosferle kontrol edilebilir. Diğer basamakta α -metoksi alil aril eter Clasiyen düzenlenmesi ile dimetil anilin içinde reflüks yapılır; böylece keten asetale fenolik grubun molekül içi katılması gerçekleşir. 2,8-Dimetoksikroman iki oksidasyon ve bir hidroliz basamağından geçerek 8-metoksikumarin'e dönüşür. Seyreltik asit 8-metoksilaktol'u verir, bu daha sonra potasyum permanganat ile 8-

metoksidihidrokumarin'e okside edilir. İkinci oksidasyon basamağında ise karbon-karbon çifte bağı oluşur (difenil eter içinde katalitik dehidrojenasyonla %80 verim). Guaiacol'den %48 verimle 8-metoksikumarin sentezlenmiştir [13].

β -keto esterler ile fenol arasındaki reaksiyonda iki durum söz konusudur: (A) kumarin türevinin oluşumu, (B) kromon türevinin oluşumu:

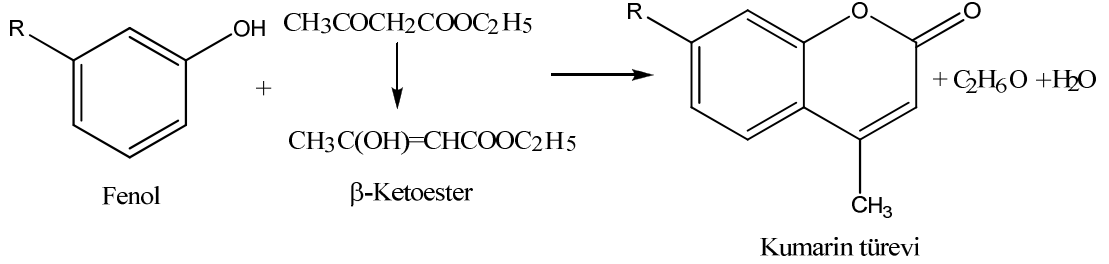


Şekil II.27 Pechmann Reaksiyonunda Kondensasyon Ajanı Olarak Fosfor pentaoksit ve Sülfürik Asit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi

Fenoller ile etil asetosetatın sülfürik asit varlığındaki kondensasyonu kumarin oluşumu yönünde, fosfor pentaoksit kullanımı ise kromon oluşumu yönünde reaksiyonu yönlendirmiştir [9].

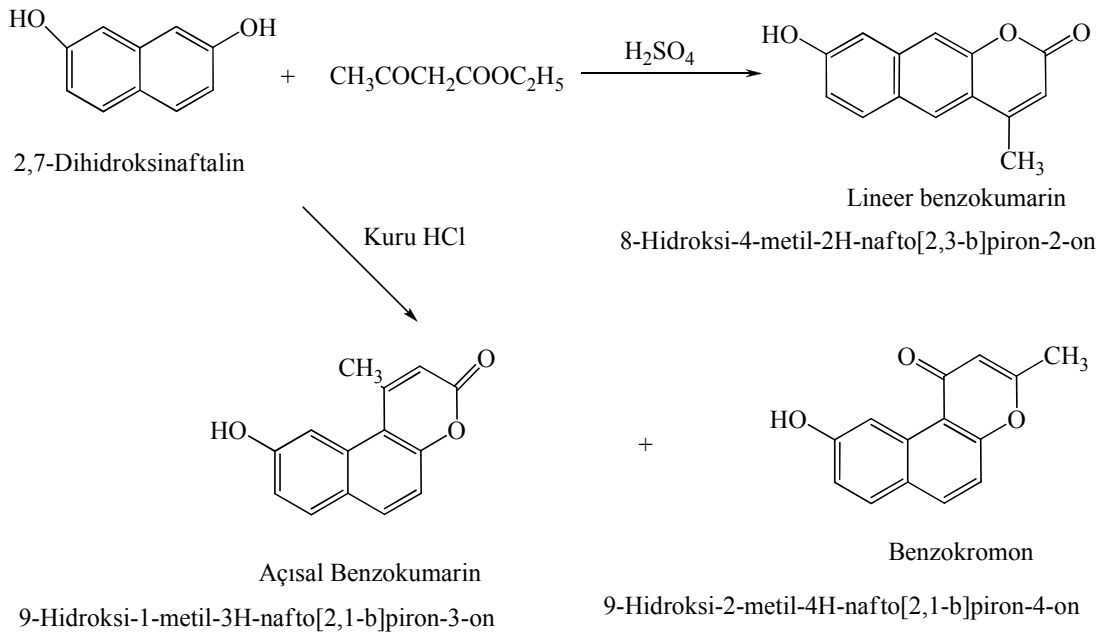
II.4.3 Pechmann-Duisberg Reaksiyonu

Pechmann ve Duisberg sülfürik asit varlığında β - keto esterler ile fenollerin kondanse olması sonucu kumarin türevlerini sentezlemişlerdir. Bu reaksiyonun çeşitli kumarin türevlerinin sentezinde genişçe uygulanabildiği tespit edilmiştir, bu metod piran halkasına sübtitüe olmuş kumarinleri vermektedir.



Şekil II.28 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi

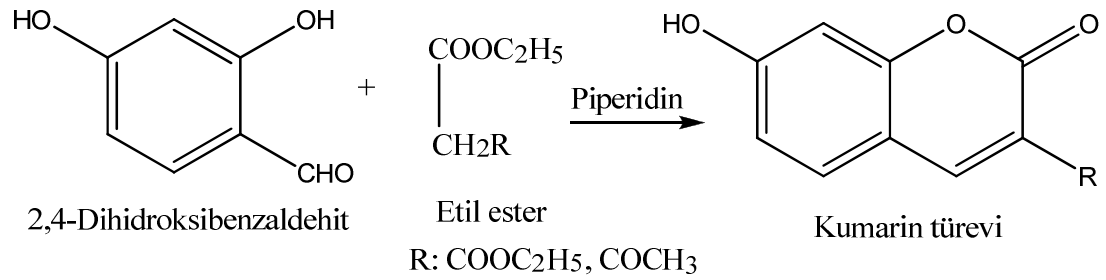
Bu reaksiyon piran halkasına sübtitüe olan çeşitli kumarin türevlerinin sentezinde kullanılmıştır. Örneklerin hepsinde sülfürik asit kondensasyon ajanı olarak davranmaktadır. Sülfürik asit çözeltisi varlığında 2,7-dihidroksinaftalin ve etilasetoasetat'ın Pechmann-Duisberg kondensasyonu birçok araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Buu-Hoi ve Lavit kondensasyon ajanı olarak kuru HCl kullandığında açıl benzokumarin sentezlemişlerdir. Pardanani ve Sethna %80 H₂SO₄ ile lineer benzokumarini sentezlemişler, benzer bir grupta difenileter ile reflüks sonucu benzokromon ve katalizör olarak kuru HCl kullanarak da açıl benzokumarini bulmuşlardır [18].



Şekil II.29 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyonu

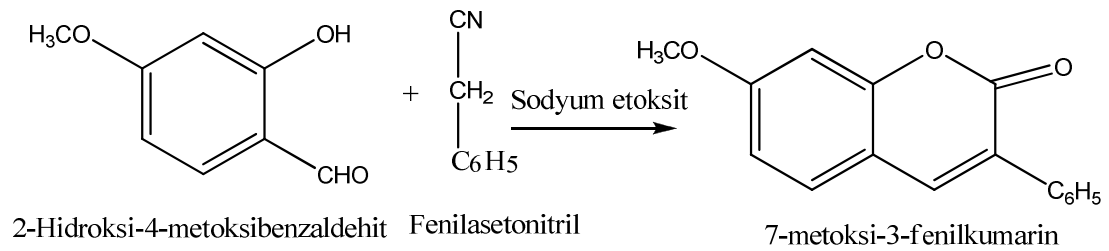
II.4.4 Knoevenagel reaksiyonu

Knoevenagel; etil molonat, etilasetoasetat, etilsiyano asetat ile o-hidroksi aldehyitlerin piperidin, piridin ve diğler organik bazlar varlığındaki kondensasyonundan kumarin türevlerinin oluştuğru bir metod geliştirmiştir. Bu metod pek çok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır; özellikle shah ve shah rezorsinol çekirdeğri kullanarak γ-sübtütüsyonu üzerindeki çalışmalarında hidroksil grubuna göre orto pozisyonundaki formil grubunu geliştirilmiştir. Bu metod ile formillenmiş 4-açıl rezorsinoller ve diğler di-, tri-hidroksi asetofenonlar ile malonik ester, asetoasetik ester ve siyanoasetik esterin kondensasyonu sonucu pek çok kumarin türevi sentezlenmiştir [9].



Şekil II.30 Knoevenagel Reaksiyonu ile Kumarin Türevlerinin Sentezi

o-Hidroksi aldehyitler ve fenilasetonitril sodyum etoksit yada potasyum etoksit varlığında kondanse olarak 3-fenil kumarinleri verir [9].

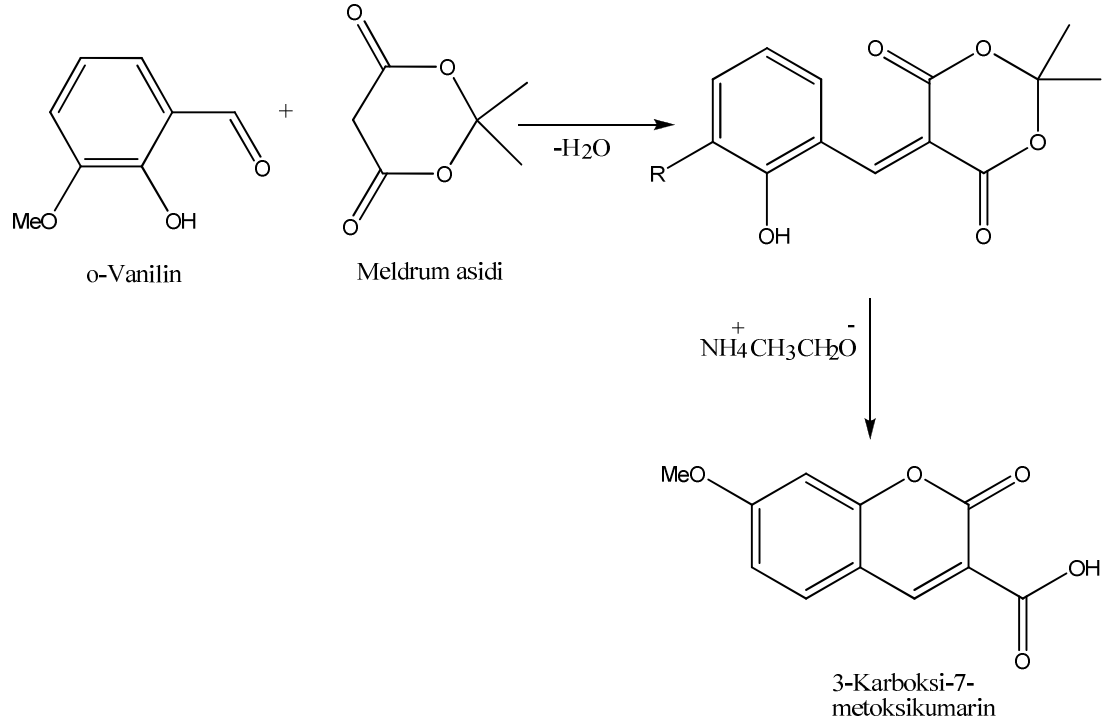


Şekil II.31 Knoevenagel Reaksiyonu ile 7-Metoksi-3-fenilkumarin Sentezi

Bandgar ve grubu tek basamakta, mikrodalga ile sübtütü 3-karboksi kumarinleri sentezlemiştir. Bu metod zehirli asitler, bazlar ve solventlerden kurtulmak için solventsiz ortamda katı katalizörler varlığında uygulanmıştır. Bu çalışmada 2-hidroksi benzaldehit ve meldrum asidinden oda sıcaklığında katalitik miktar amonyum asetat kullanılarak 3-karboksikumarinler sentezlenmiştir. Başlangıç

bileşiklerinin kantitatif dönüşümü ısıtma ve uçucu organik solvent olmadan gerçekleştirilmiştir. Ürün su ile yıkanarak amonyum asetat fazlası giderilmiştir.

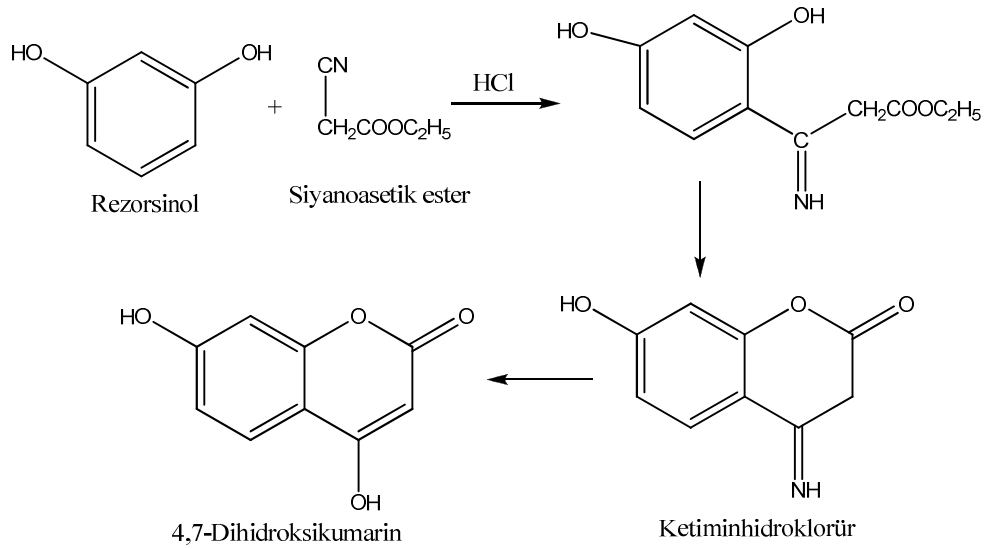
Katı *o*-vanilin ile meldrum's asidinden katalitik miktar amonyum asetat kullanılarak Knoevenagel Reaksiyonu ile 3-karboksi-7-metoksikumarin sentezlenmiştir [19].



Şekil II.32 Knoevenagel Reaksiyonu ile 3-Karboksi-7-metoksikumarin Sentezi

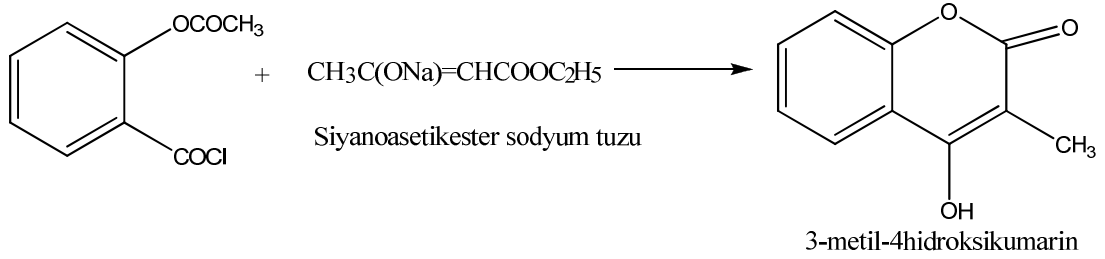
II.4.5 Hoesch reaksiyonu

Sonn Hoesch reaksiyon koşulları altında siyanoasetik ester ile rezorsinolün kondensasyonundan ketiminhidroklorür bulmuş, bunun hidrolizi ile de 4,7-dihidroksi kumarin sentezlemiştir. 4-Hidroksikumarinler için diğer bir metod da Anschütz tarafından bulunmuştur. Eter çözeltisi içinde, *o*-asetoksi benzoilklorür ile asetoasetik esterin sodyum türevinin kondanse olması sonucu 4-hidroksikumarin türevleri sentezlenmiştir.



Şekil II.33 Hoesch Reaksiyonu ile 4,7-Dihidroksikumarin Sentezi

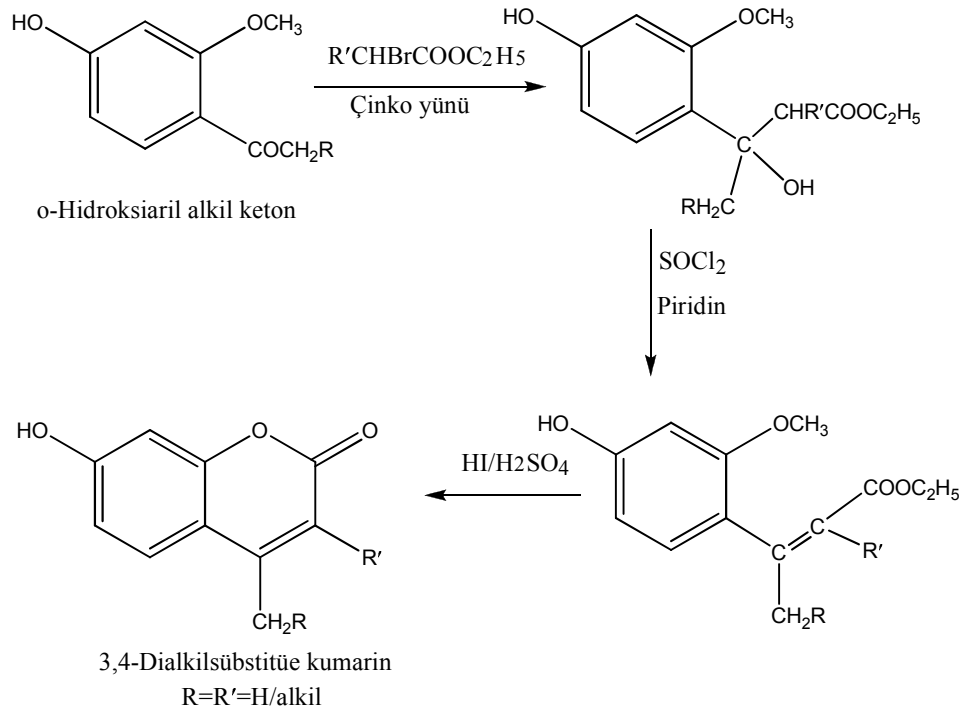
Pauly ve Lockemann erimiş estere metalik sodyum ilave ederek metilasetil salisilatdan 4-hidroksikumarin sentezlemişlerdir [9].



Şekil II.34 Hoesch Reaksiyonu ile 3-Metil-4-hidroksikumarin Sentezi

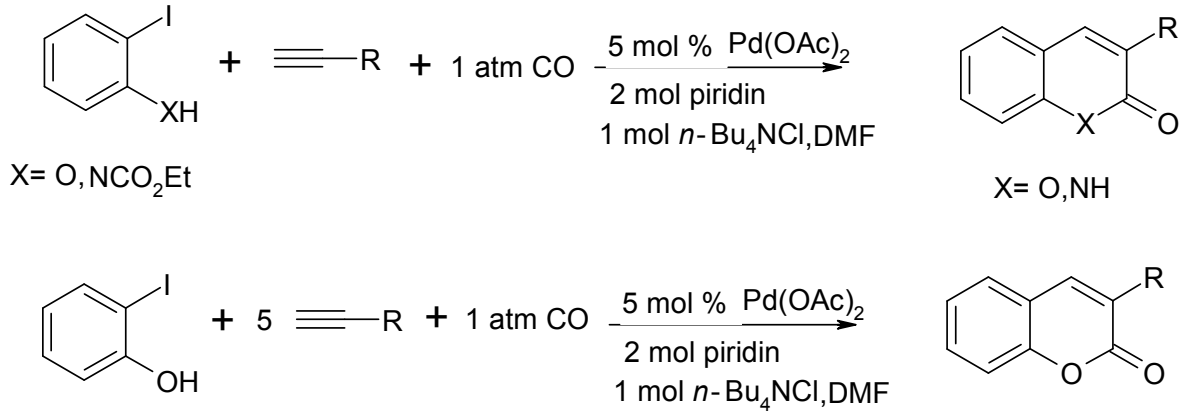
II.4.6 Reformatsky reaksiyonu

o-Hidroksi arilalkil ketonlar Reformatsky reaksiyon koşulları altında kumarin türevlerine dönüşebilmektedirler. Bu metod ile bazı kumarinlerin sentezi için çalışan araştırmacılar şunları tespit etmişlerdir. Beklenen sinnamik asidin α - ve β -pozisyonlarında iki alkil grubu varsa cis asit formu oluşur ve yüksek verimde kumarin türevine kolayca siklizasyon gerçekleşebilir; α - ya da β - pozisyonlarında sübstitüent yoksa ya da yalnızca α -pozisyonunda varsa beklenen sinnamik asit trans asittir ya da *o*-kumarik asit formu oluşur ve kumarin oluşumu için halka kapanması gerçekleşmez. Bundan başka trans- sinnamik asit veren yukarıdaki reaksiyonda *o*-hidroksi aldehitlerin metil eterleri kumarinlere dönüşemez [9].



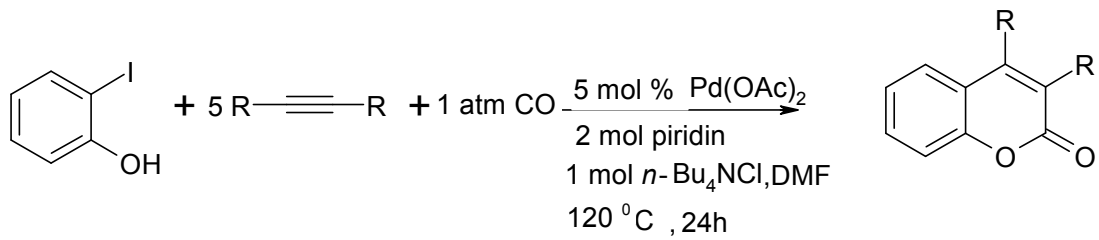
Şekil II.35 Reformatsky Reaksiyonu ile 3,4-Dialkilsüstitüe Kumarinlerin Sentezi

II.4.7 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarinlerin Sentezi



Şekil II.36 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

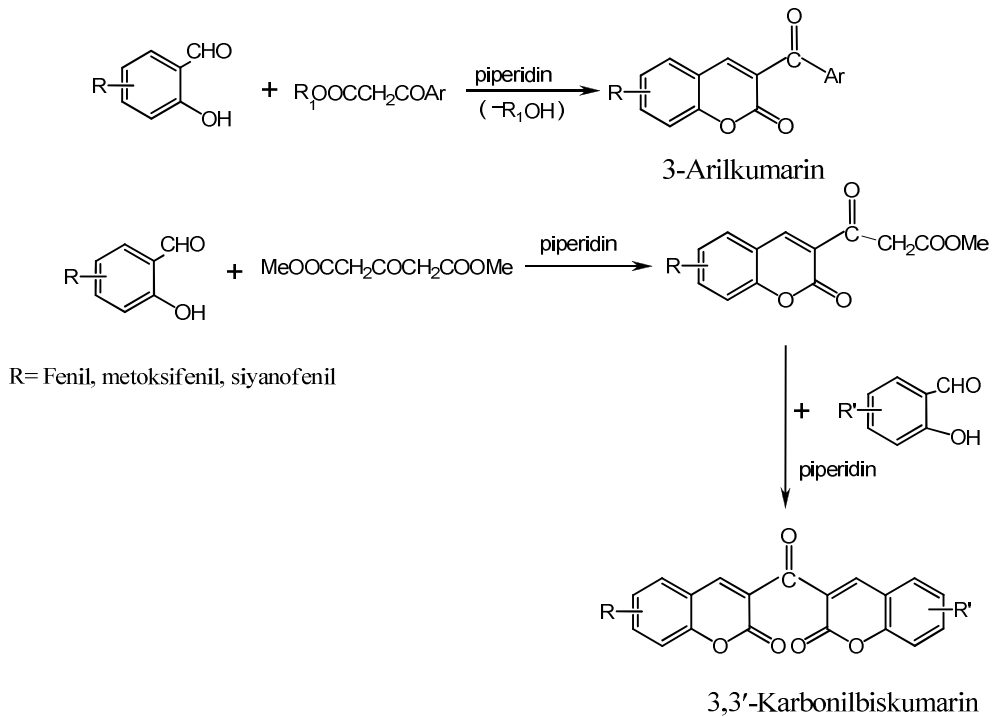
Yukarıdaki reaksiyona örnek olarak *o*-iyodofenol ile fenil asetilenin reaksiyonundan 3-fenilkumarinin sentezi verilebilir. İç alkinlerden kumarinlerin sentezi de yine aynı yöntemle gerçekleşmektedir [20].



Şekil II.37 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

II.4.8 Ketokumarinlerin Sentezi

Ketokumarinler salisilaldehit ile β -ketoesterlerin kondensasyonu sonucu oluşurlar. Triplet sensibilizatör olarak ince polimer filmler de kullanılırlar [21].



Şekil II.38 Ketokumarinlerin Sentezi

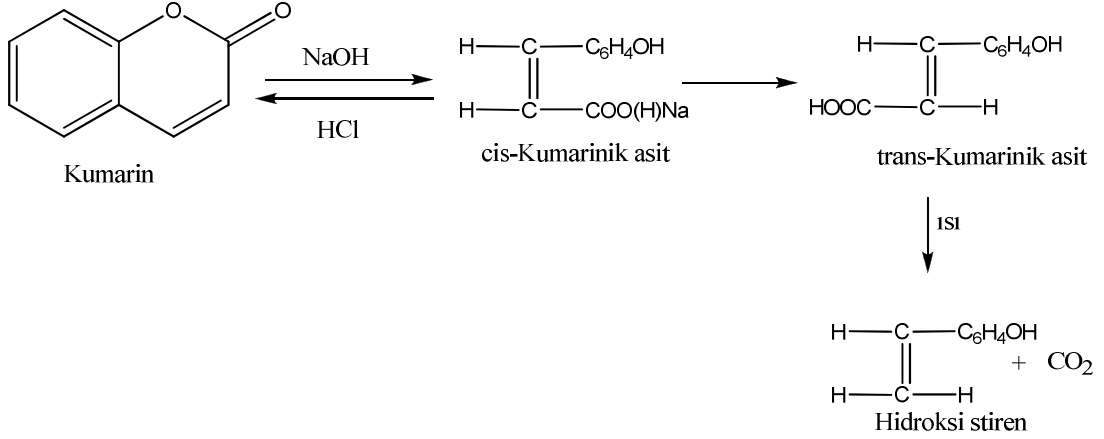
II.5 KUMARİN TÜREVLERİ ÜZERİNDEN GERÇEKLEŞEN REAKSİYONLAR

Benzen ve heterosiklik α -piran içeren kumarin halka sistemi çeşitli komponentler içeren süstitüentler ile kondanse edilerek türevlendirilebilir.

Kumarinlerin halojen, nitro, amino ve sülfonik asit türevleri bulunmuştur. Bununla birlikte kumarin serilerinin alkoller, aldehitler ve karboksilik asit türevlerini hazırlamak oldukça zordur. Kumarin halka sisteminin benzen bölümü basit benzen türevleri kadar reaktif değildir.

II.5.1 Kumarinlerden Asit Türevlerine Geometrik Dönüşüm

o-Hidroksi sinnamik asit laktonlarından oluşan kumarinler alkali tuzlar ile muamele edilince kumarinik asitleri verirler, tekrar asitleme ile de yeniden kumarinlere dönüşüm gerçekleşir. Bundan dolayı kumarinik asitler “cis” bileşiklerdir. Serbest halde bulunmazlar “cis” formu daha kararlı olarak bilinir.



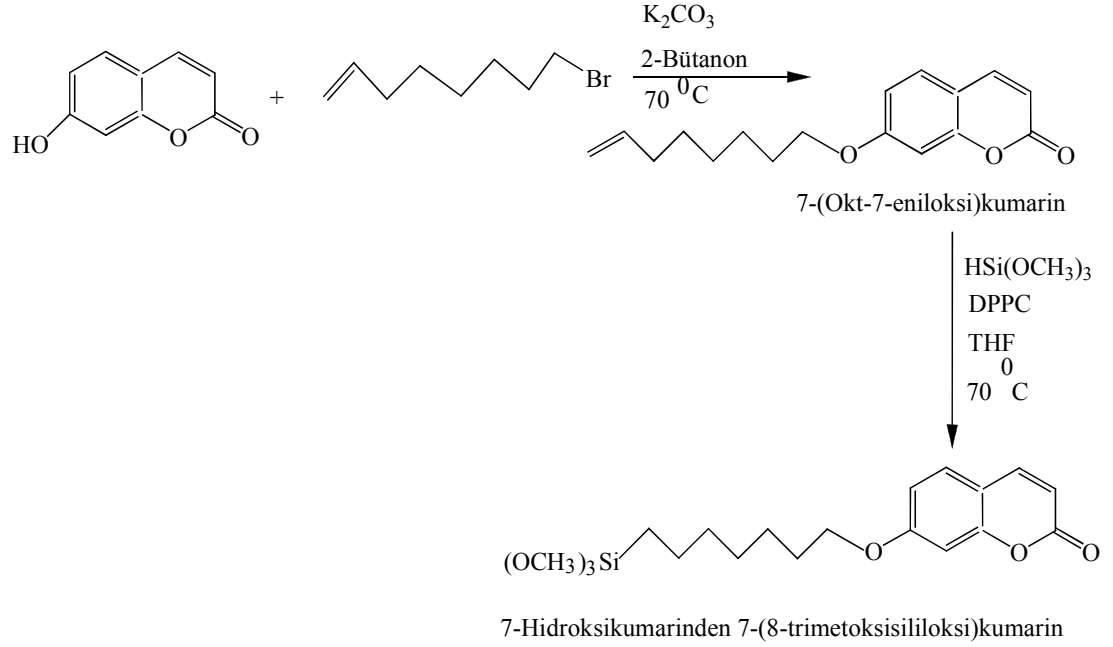
Şekil II.39 Kumarinik Asidin Alkali Tuzunun Oluşum Reaksiyonu

“Trans asit (kumarinik asit)” serbest halde bulunabilir ve ısıtma ile karbondioksit ve hidroksi stirene bozunabilir. Cis formunun kumarinlere dönüşümü gün ışığında bile kolayca gerçekleşmektedir, trans-cis dönüşümü ise 100 °C de derişik sülfürik asitte ısıtma ile olmaktadır [9].

II.5.2 7-Hidroksikumarinlerin Reaksiyonları

II.5.2.1 Alkil Grubu Takılarak Zincir Uzatma Reaksiyonu

Hidroksikumarinlere alkil grubu bağlanılarak kumarinlerin çeşitli solventlerdeki çözünürlükleri artırılabilir. Aşağıda 7-hidroksikumarinin 7-pozisyonuna alkil grubu bağlanılarak zincir uzatma reaksiyonuna ait bir örnek verilmiştir [22].

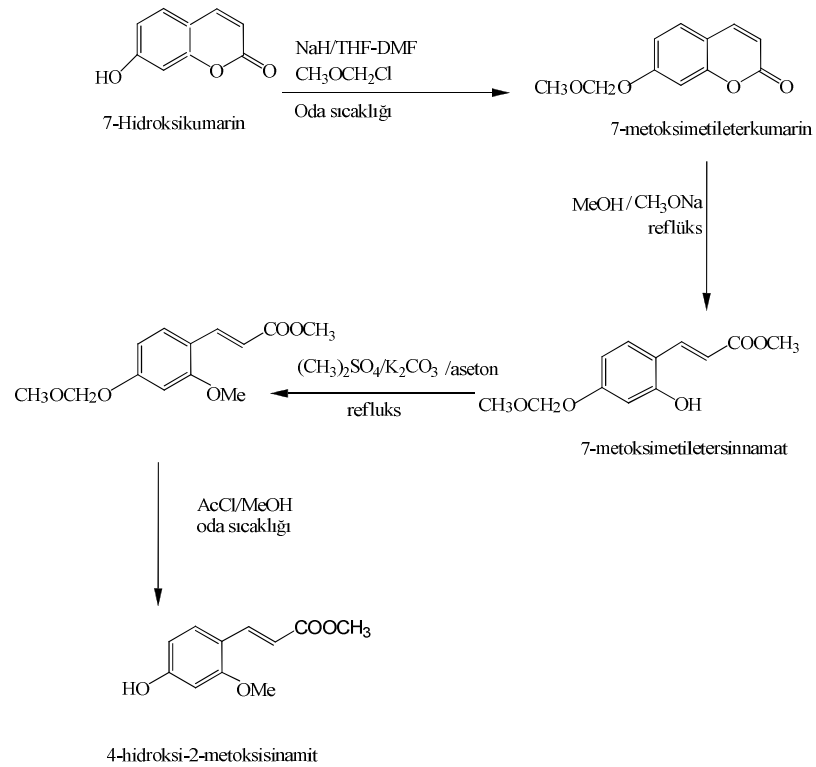


DPPC: Disiklopentadienilplatinyum(II)klorür

Şekil II.40 7-Hidroksikumarinden 7-(8-trimetoksisililoksi)kumarin Sentezi

II.5.2.2 Halka Açılma Reaksiyonu

7-Hidroksikumarin (umbelliferon) THF ve DMF içinde sodyum hidrür ve klorometil metileter ile muamele edildiğinde oksidatif birleştirme ile %88 verimle metoksi metil eterli ürün oluşur. Bu ürün üzerinden kuru metanol içinde sodyum metoksit kullanılarak kumarin lakton halkası açılır ve % 89 verimle metil esterli ürün oluşur. 7-Metoksimetiletersinnamat'daki fenolik hidroksi grubu dimetilsülfat ile metillenerek % 84 verimle metillenmiş ürünü verir. Bu ürün üzerindeki metoksimetil grubu katalitik miktar asit kullanılarak % 92 verimle 4-hidroksi-2-metoksisinamit bileşiğini oluşturur [23].

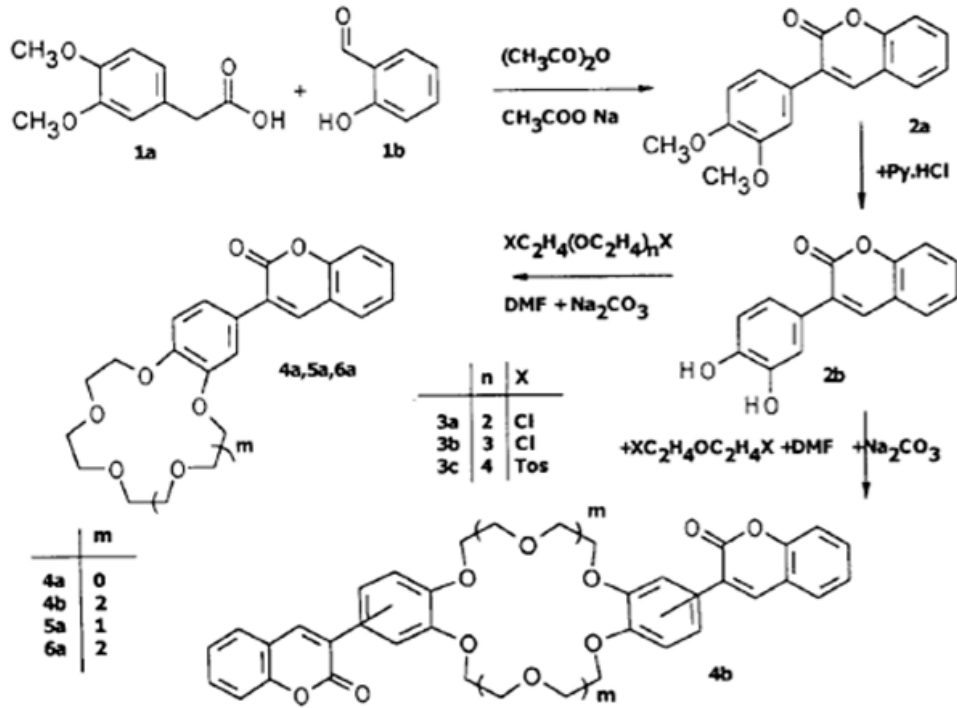


Şekil II.41 7-Hidroksikumarinlerin Halka Açılma Reaksiyonu

II.5.3 Dihidroksikumarin Türevlerinden Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi

Oksijen dipol içeren pek çok makrohalkalı eterler, potansiyometrik optik spektroskopi ve NMR spektroskopi metodlar kullanarak alkali ve toprak alkali kation membran taşıma ve bağlama özelliklerinin araştırılması amacıyla sentezlenmiştir.

Işığa duyarlı birimler içeren iyonoforda donör oksijen atomlarının elektronik katyonik etkileşimi sırasında moleküller arasında değişimler olabilir. Florojenik makrohalkaların floresans spektrumu katyon bağlama etkilerinin araştırılması için güvenilir bir metoddur. Florojenik kumarin [12]-taç-4, [15]-taç-5 ve [18]-taç-6 türevleri sentezlenerek ve floresans spektroskopi yardımıyla katyon bağlama etkisi incelenebilmektedir [24].

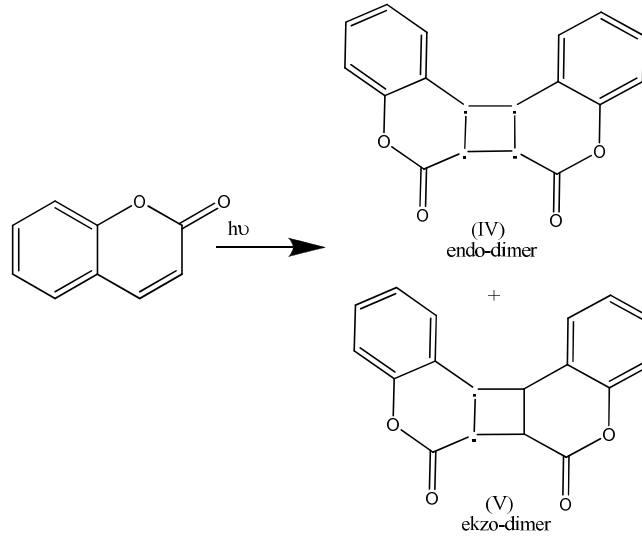


Şekil II.42 Kumarin Birimi İçeren Taç Eterlerin Sentezi [Çakıl Erk, Ayten Göçmen ve Mustafa Bulut, Supramolecular Chemistry, (1999), 11, 49-56.]

II.5.4 [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları

II.5.4.1 Fotodimerizasyon

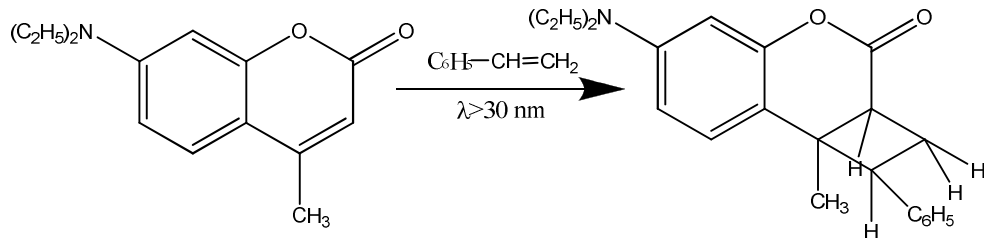
α,β -Doymamış karboksilik asitlerin halkalı esterleri olarak bilinen kumarinler piran halkasının 3,4-bağına fotosiklokatalıma reaksiyonuna uğrayarak siklobütan ürünü verirler. Böyle reaksiyonlar fotodimerizasyonu içermektedir. Kumarinlerin fotodimerizasyonu'nun sayısız örnekleri vardır [10].



Şekil II.43 Kumarinlerin Fotodimerizasyon Ürünleri

II.5.4.2 Olefinlerin Fotosiklokatalımları

Olefinlerin kumarinlere [2+2] siklokatalımları fotodimerizasyondan daha etkilidir. Olefinler fotodimerizasyonu inhibe edebilirler. 7-Aminokumarinlerin fotodimerizasyona eğilimleri yoktur. Olefinlerle reaksiyona girerek siklobütan ürünlerini verirler. Sonuçta reaksiyon regiospesifik olarak uyarılmış durumda [2+2] siklokatalıma ürününü verir. Örneğin; 7-N,N-dimetilamino-4-metilkumarin asetonitrilde stiren ile reaksiyona girerek “[2+2]” reaksiyonu verir [10].



Şekil II.44 Kumarinlerin Olefinlerle Fotosiklokatalıma Reaksiyonları

II.6 KUMARİNLERİN FİZİKOKİMYASAL ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Molekül formülü $C_9H_6O_2$, molekül ağırlığı 146.1g/mol, yoğunluğu 0.935g/ml, erime noktası 71 °C olan kumarin genelde renksiz ya da sarı kristaller şeklinde görülür, türevleri organik solventlerde iyi çözünür (kloroform, dietil eter, etil alkol, metil alkol). 100 °C de süblime olurlar. Yağlar ve yağlı yiyeceklerde bulunurlar [25].

Bazı hidroksikumarinler etkin floresans özelliği vermeleri ile bilinirler, 3-pozisyonunda farklı sübstitüentler içeren umbelliferon türevleri floresans özelliği gösterirler. 3-pozisyonunda karboetoksil, karbonil ya da asetil içeren 7-hidroksi ve 7-metoksikumarinlerin nötral alkolik çözeltilerde floresans özellikleri artmaktadır, ancak aynı grupların 4-pozisyonunda bulunması şiddeti etkilememektedir. 7-Hidroksikumarinler nötral ya da alkali ortamda parlak floresans verirler, fakat asidik ortamda bu etki azalır. 7-hidroksikumarinlerin floresansı mavidir, metoksi türevleri ise menekşe rengi floresans verirler, katı haldeyken de sıvı haldeyken de sarı renkli 3-benzoilkumarinler floresans vermezler. Dihidroumbelliferon ve türevleri etilenik çifte bağ içermediklerinden dolayı floresans vermezler. 5-Hidroksikumarinler alkali ortamda çözündüklerinde koyu sarı renklidirler ve floresans vermezler [9].

Kumarin'in 7-pozisyonuna elektron verici sübstitüentlerin girişi ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gerçekleşirken aromatik halkadaki elektron çekici sübstitüentlerin konjugasyonu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kayda değer bir azaltma gerçekleştirir, çünkü elektron verici sübstitüentden karbonil grubuna molekül içi yük transferi daha düşük enerjili durumun oluşmasını sağlamıştır.

Absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki batakmik kaymalar elektron veren sübstitüentün özelliklerine bağlıdır. Amino grubu hidroksi grubundan daha fazla elektron verir ve kumarinin uyarılma enerjisi daha fazladır. Alkillenmiş amino kumarinlerde elektron veren sübstitüentün özellikleri yoğunlaşmaktadır ve absorpsiyon floresans bantları daha uzun dalga boyuna kaymaktadır.

Moleküldeki piran halkasına elektron çeken sübstitüentlerin girmesiyle örneğin; triflorometil, etoksikarbonil, aril, heteroaril ve diğer gruplar vb. Absorpsiyon ve floresans maksimumu yük transfer derecesinin artmasına bağlı olarak kırmızı bölgeye kayar [10].

Kumarinler UV spektrofotometresinde 270-310 nm civarında maksimum absorpsiyon gösterirler. Kromonlardan 240-250 nm civarında minimum absorpsiyon

göstermeleriyle ayrılırlar. Ayrıca hidroksil grubu içerenlerde, alkali ilavesi ile batakmik kayma meydana gelmektedir.

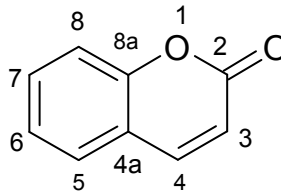
IR spektrumu ise kumarinlerin yapı tayininde değerli bilgiler vermektedir. Spektrumlarında 1700-1750 cm^{-1} de görülen bant α -pirandaki karbonil gerilmesine ait olup kumarinler için karakteristiktir. Kromonlar da bu gerilme (γ -piran) 1650 cm^{-1} dir.

NMR spektrumu ile halkaya bağlı grupların varlığı, cinsi ve konumu hakkında kesin sonuçlar elde edilmektedir. Örneğin; 6.1-6.4 ppm ve 7.5-7-8.3 ppm de görülen iki dublet piran halkasındaki C_3 -H ve C_4 -H deki iki hidrojene aittir. Bu nedenle diğer bileşiklerde olduğu gibi kumarinlerin yapı tayininde Proton Magnetik Rezonans ve ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometrelerinden yararlanılmaktadır.

^{13}C -NMR spektroskopisinde ise özellikle glikozit kumarinler ve bunların gerçek pozisyonları ile anomerik pozisyonları tanımlanmıştır. Bu spektroskopide yapılan çalışmalarda karbonil-karbon atomu kimyasal kayması, yaklaşık olarak 160 ppm olarak bulunmuştur. Kumarin için aşağıdaki kimyasal kaymalar gözlenmiştir [15].

Tablo II.2 Kumarin İçin Gözlenen ^{13}C -Kimyasal Kayma Değerleri

Kumarin Karbon no	^{13}C -NMR (ppm)
2	160.4
3	116.4
4	143.6
4a	118.8
5	128.1
6	124.4
7	131.8
8	116.4
8a	153.9



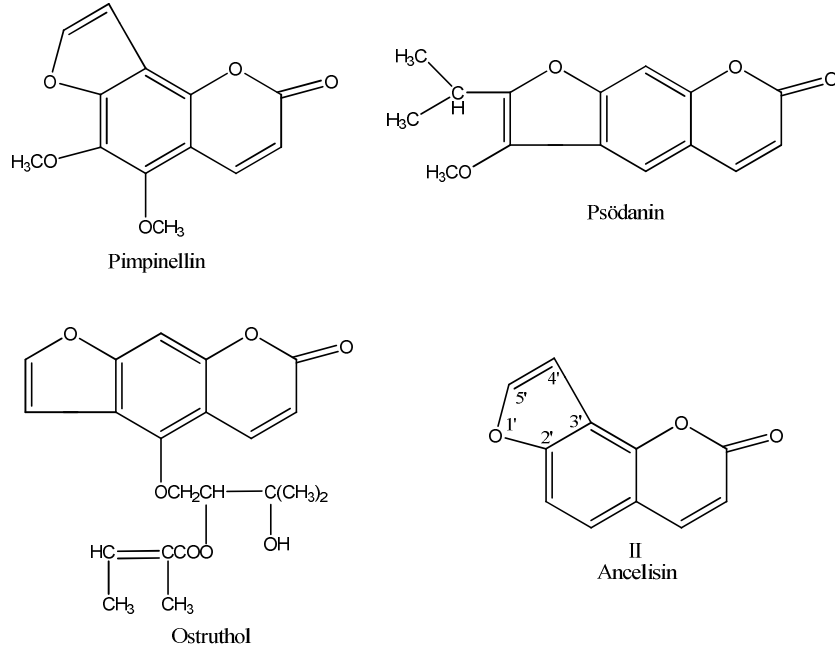
Hidroksi ve metoksi gruplarının benzen halkasına etkisi ile kumarindeki karbon atomları yaklaşık olarak 30 ppm düşük alanda gözlenir. Sübstitüentler orto ve para da olduğu zaman, karbonlar yaklaşık olarak 13 ppm ve 8 ppm yüksek alana çıkar [16].

II.7 KUMARİNLERİN FİZYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Kumarinler; tavşanlar, kurbağalar, toprak solucanı ve pek çok hayvanda uyuşturucu etkisi göstermektedirler. Fare için uyutucu ve yatıştırıcı etkisi vardır. Köpeklerde zehir etkisi fazladır, yaklaşık 5g'lık dozu bir koyunu öldürebilmektedir. Atlar ve sığırlar için ölümcül doz yaklaşık 40g'dır. Fareler üzerine pimpinellin, psödanin ve ostruthol gibi doğal kumarinlerin zehir etkisi çok düşüktür.

Kumarin, 3-klorokumarin ve özellikle anjelinin balıklar üzerinde uyuşturucu etkisi vardır.

İnsanlar üzerinde kumarinlerin zehir etkisi çok düşüktür, kalp üzerinde zararlı etkileri yoktur, düz kaslar ve sempatik sinirler üzerinde etkilidir. Düşük dozlarda yatıştırıcı, yüksek dozlarda uyutucu etkisi vardır [9].



Şekil II.45 Fizyolojik Aktivite Gösteren Bazı Kumarin Türevleri

Kumarin mide ve bağırsakla ilgili sistemden (gastrointestinal sistem) hızlıca absorbe olduktan sonra vücuda dağılır. Kumarin'in yiyecekler yoluyla alınan günlük miktarı 0.02mg/kg vücut ağırlığı, kozmetik ürünlerinden alınan miktarı ise 0.04mg/kg vücut ağırlığıdır.

Kumarin'in biyotransformasyon yapan türleri olduğu bilinmektedir. 7-Hidroksikumarin sitokrom P450 izoenzim CYP2A6 tarafından katalizlenmiş insan hücrelerinin çoğunda önemli bir faktöre sahiptir. Biyotransformasyon fazında 7-Hidroksikumarin glukronid ya da sülfat konjugatlarına dönüştürülür. 7-Hidroksikumarin ve onun glukronidi ya da sülfatı insan üriner sisteminin yaklaşık %80'inde gözlenmektedir. Bununla birlikte insandaki metabolik sistemde 2-

[illegible]

II.8 KUMARİN ve TÜREVLERİ’NİN ANALİZİ İÇİN KULLANILAN METODLAR

Kumarin türevlerinin kantitatif tayininin titrimetrik metodu alkali ortam varlığında lakton (α -piran) halkasının açılması esaslıdır. Alkali fazlası hidroklorik ya da sülfürik asit ile titre edilmiştir.

Kumarinlerin kantitatif analizinin kalorimetrik metodu diazonyum tuzları ile renkli bileşikler (açık kahveden hafif kiraz rengine) verebilme yeteneklerini içermektedir. Bu metod bergapten, psoralen ve ksantatoksin'den izole edilen kumarinlerin analizleri için başarılı sonuçlar vermiştir [4].

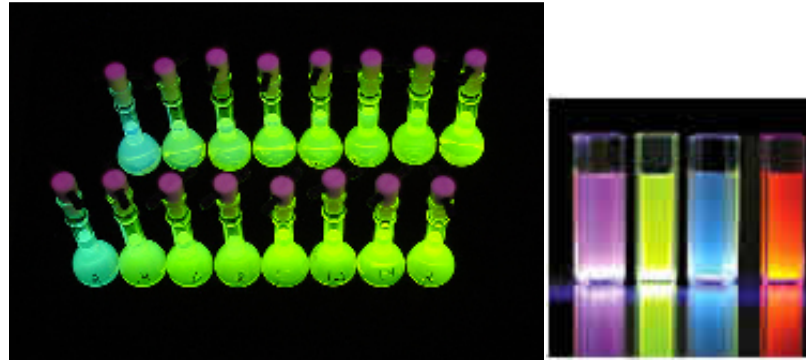
Spektrofotometrik metod UV spektral bölgede absorpsiyon veren kumarinlerin tespit edilmesi esastır. Bu metod bağ yapmış moleküler orbitallerden bağ

yapmamış orbitallere olan π -elektron geçişine sahip kumarinler ve furokumarinlerin spektrumundaki ana absorpsiyon bantlarını tespit eder. 220-350 nm aralığındaki yüksek şiddetteki birkaç karakteristik bandın varlığı kumarinlerin kantitatif tayini için UV spektrofotometrisi'nin kullanımını mümkün kılmaktadır.

II.8.4 Polarografik Metod

Polarografik metod, furokumarin içeren hazır ilaçların analizi için kullanılmıştır. Bu teknik α -piran halkasının civa elektrot üzerinde indirgenmesi esaslıdır (3,4-pozisyonundaki çifte bağ). Polarografik metodun avantajı kumarinlerin herhangi bir ön ayırma işlemine tabi olmadan hızlı ve güvenilir bir şekilde tespit edilmesine olanak sunmaktadır. Bununla birlikte bu teknik, hazırlanan çözelti örneklerindeki elektrokimyasal olarak aktif, kirliliklere karşı çok hassastır. Maalesef şu anda polarografik metod kumarinlerin tayini için pek pratik olarak kullanılmamaktadır.

Floresans analizleri kumarin ve furokumarinlerin tayininde kullanılabilir, çünkü pek çoğu nötral alkol çözeltileri, alkali çözeltiler ve UV eksitasyonu altında konsantre H_2SO_4 içinde, görünür ve UV spektral bölgede karakteristik Floresans gösterirler (sarı, yeşil, mavi ya da mor). Floresans asidik ortamda daha az göze çarpmıştır, fakat alkali ortamda kuinoid yapısının oluşumuna bağlı olarak artmıştır. Floresans piklerinin yerleri ve stokes kayması bitki kimyası örneklerindeki kumarinlerin tanımlanmasını sağlamaktadır.



Şekil II.47 Kumarinlerin UV Spektral Bölgedeki Karakteristik Floresansları
(sarı, yeşil, mavi ya da mor)

II.8.5 Kağıt Kromatografisi

Kâğıt kromatografisi çoğunlukla diğer fotokimyasal analitik tekniklerle birlikte kullanılmıştır. Örneğin kâğıt kromatografisi ile kumarinlerin ayrılması (petrol eteri, DMF, aseton) polarografik tayinle izlenmiştir [4].

II.8.6 Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi (GC) işlenmemiş bitki materyalleri ve örneklerindeki furokumarinlerin kantitatif analizi ve tayini için kullanılan en üstün metoddur. Sübstitüe furokumarinlerin kromatografik davranışlarıyla ilgili araştırmalar (alıkonma zamanı) bazı genel kuralları ortaya koymaktadır: I) hidroksi kumarinlerden metoksi kumarinlere doğru alıkonma zamanı azalır (çünkü hidrojen bağları aracılığıyla yüzeye tutulma, adsorpsiyon azalır). II) *o*-alkil sübstitüentli furokumarinler 8-hidroksi izomerden sonra elue edilirler. III) logaritmik bağlı alıkonma zamanı moleküler ağırlığın lineer bir fonksiyonudur. GC data kumarinlerin yapılarının ve alıkonma zamanının hesaplanması için kullanılmaktadır.

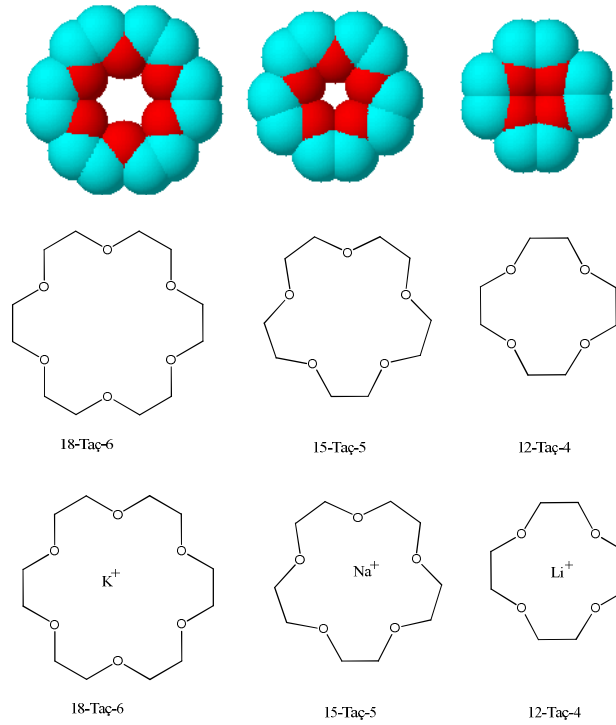
II.8.7 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC, kumarin ve furokumarin türevlerinin analizi için kullanılan en yaygın metoddur. HPLC herhangi bir ön saflaştırmaya gerek kalmadan kumarinlerin kalitatif ve kantitatif tayinini sağlar. Floresans dedektörlü gradient moddaki HPLC ayçiçeğinin köklerinde bulunan biyolojik fraksiyonlu kumarinlerin ayrılmasında kullanılmıştır.

Geleceği parlak en iyi metod kütle spektrometreli (MS) HPLC'dir. HPLC/MS tekniği toksikolojik analizlerde kan plazmasındaki kumarin serilerinin (4-hidroksi kumarin türevleri) doğrudan antikoagülant özelliklerinin belirlenmesi için geliştirilmiştir [4].

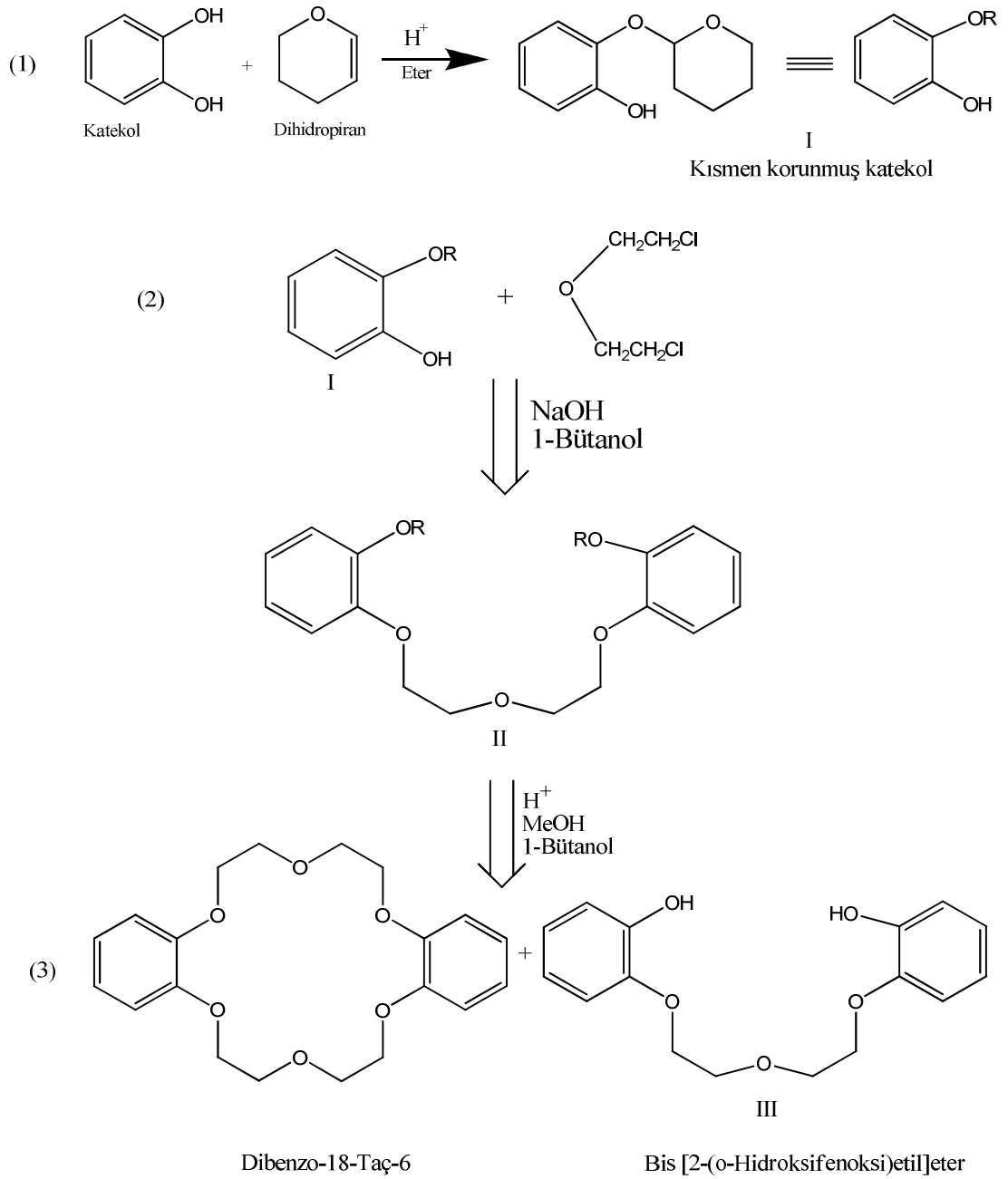
II.9. TAÇ ETERLER

II.9.1 Genel Bilgiler



Şekil II.48 Bazı Taç Eterlerin Üç Boyutlu ve İskelet Yapısının Gösterimi

Sodyum, potasyum ve benzeri katyonların nötral moleküller ile kompleks meydana getirmeleri, makrohalkalı eterlerin ortaya çıkışlarına kadar fazla bilinen bir konu değildi. Ancak 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen altmışa yakın yeni tür halkalı eterin kimyasal özellikleri ve bilhassa alkali ve toprak alkali katyonlara gösterdikleri karakteristik duyarlıklarından dolayı, bu yeni tür makrohalkalı eterler çok kısa zamanda hızla uygulama ve araştırma alanına girmiş ve bu alanda birçok makale yayınlanmıştır [26]. Makrohalkalı eterler, etilen glikolün halkalı polimerleri olarak tanımlanabilirler. Pedersen, bis(2-kloretil)eter ile tek OH grubu korunmuş katekol'den bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter hazırlama düşüncesiyle, tam saf olmayan katekol örneği kullanmış ve beklediği ürünün yanında az miktarda, alkali ve toprak alkali metallerin birçok tuzu ile kararlı kompleksler yapabilen bir halkalı polieter elde etmiştir. Böylece ilk taç (crown) eter bir nevi şans eseri bulunmuştur [7].



Şekil II.49 Bis [2-(o-Hidroksifenoksi)etil]eter ve Dibenzo-18-Taç-6'nın Sentezi

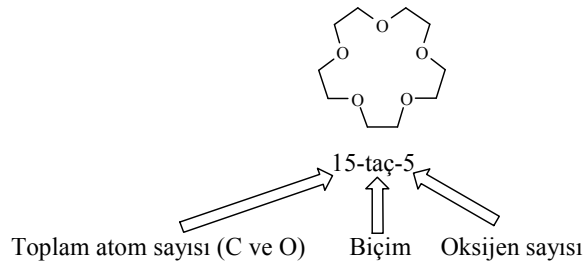
Bazı makrohalkalı eterlerin sentezlenmesinden sonraki yapılan kompleksleşme çalışmaları, farklı büyüklükteki makrohalkalı eterlerin, farklı büyüklükteki metal iyonları ile seçimli kompleks oluşturdıklarını ortaya çıkarmıştır. Bu özellikleri dolayısıyla makrohalkalı eterler son zamanlarda geniş araştırmalara konu olmuştur [7].

II.9.2 Taç Eterlerin Adlandırılması

Pedersen, sentezini yaptığı altmışa yakın eterin adlandırılmasının kolay olmayacağını ve IUPAC isimlendirme kurallarına göre verilen isimlerin kurallar gereğince çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesi ile, bu sınıf bileşikler için keyfi de olsa bir adlandırma yöntemi önermiştir. Bu bileşiklerin konformasyonları göz önüne alındığında, moleküllerin “taç”a benzer şekiller meydana getirmelerinden dolayı, Pedersen bu tür bileşiklere İngilizce “taç” anlamına gelen “crown” bileşikleri adını vermiş ve böylece kimya, “crown eter” denilen yeni tür bileşiklerle tanışmıştır. Ayrıca katyonlu komplekslerinin yapılarında, kompleksleşmiş katyonun makrohalkalı eter tarafından taçlandırılmış bir durumda bulunduğu ileri sürüldüğünden, bu isimlendirme yolu özellikle tekrarlanan kullanılma hallerinde literatürde çokça kullanılır olmuştur. Taç eterler isimlendirilirken şu sıra takip edilmektedir:

1. Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü (benzo, nafto, siklohekzil v.b. gibi) belirtilir.
2. Polieter halkasındaki atomların toplam sayısı yazılır.
3. Sınıfın adı “crown” belirtilir.
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı yazılır [7].

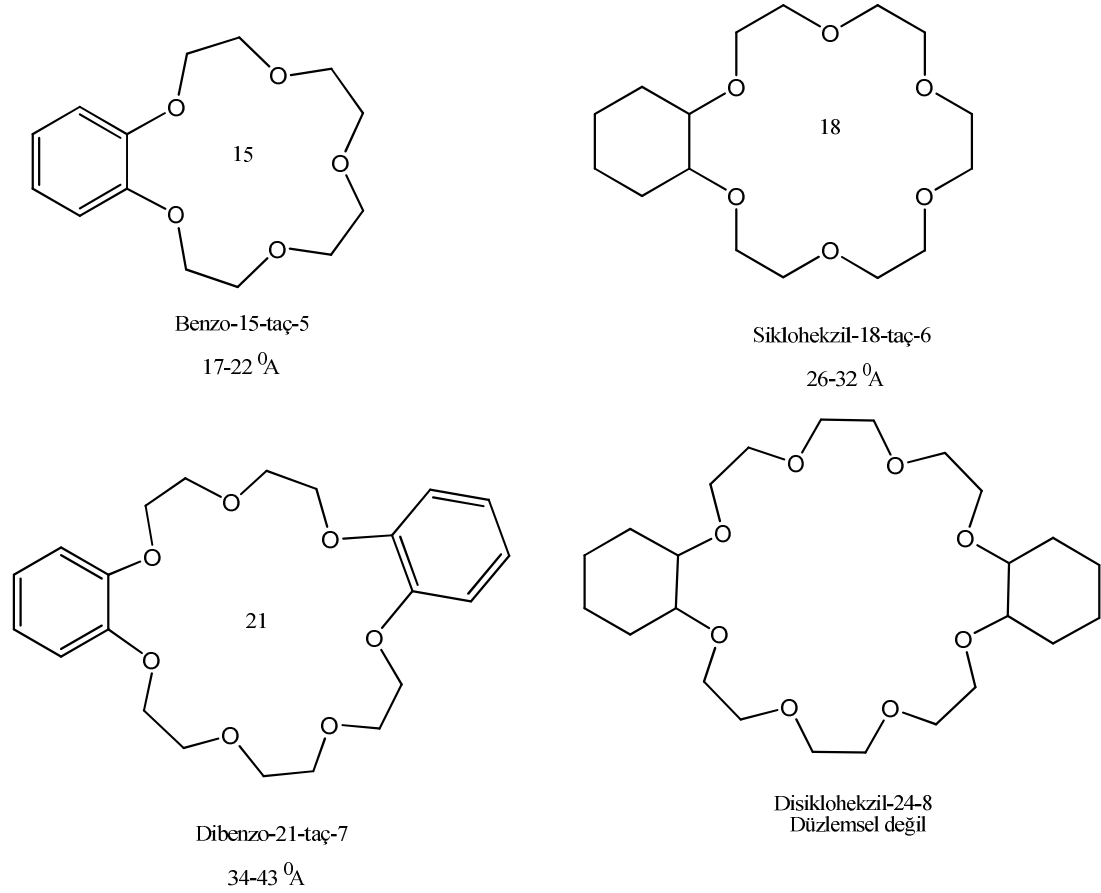
Sonuç olarak, karmaşık olan IUPAC adlandırma sistemi yerine özel bir adlandırma sistemi genel olarak kabul edildi (tablo II.3). Atomik düzenlenme taça benzediğinden bu bileşikler taç eter olarak adlandırıldı. Ortak taç eterler için kısaltmalar kullanıldı. Örneğin; tablo II.3'deki 2 numaralı bileşik, halkada 5 tanesi endosiklik oksijen atomu olmak üzere toplam 15 tane atom içermektedir. Bu halka 15-taç-5 veya [15]taç-5 olarak adlandırılır. Sübstitüentlerin eklenmesi veya kondensasyon yapıları gibi durumlarda benzo- ve disiklohekzano- önekleri kullanılır [27].



Tablo II.3. Taç Eterlerin Adlandırılması

Bileşik No	IUPAC Adı	Basit Adı	Kısa Adı
1	1,4,7,10-Tetraoksasiklododekan	12-taç-4	12C4
2	1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan	15-taç-5	15C5
3	1,4,7,10,13,16-Hekzaoksasiklooktadekan	18-taç-6	18C6
4	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoksasikloheptadekan	21-taç-7	21C7
5	2,3,5,6,8,9,11,12-Oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadecin	Benzo-15-taç-5	B15C5
6	6,7,9,10,17,18,20,21-Oktahidrodibenzo [b,k]-[1,4,7,10,13,16]hekzaoksasiklooksadecin	Dibenzo-18-taç-6	DB18C6
7	6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodekahidro-dibenzo [b,n]-[1,4,7,10,13,16,19,22]oktaoksa-siklotetrakosin	Dibenzo-24-taç-8	DB24C8
8	2,5,8,15,18,21-Hekzaoksatisiklo[20.4.0.0 ^{9,14}]-heksakosan	Disikloheksano-18-taç-6	DCH18C6
9	2,5,8,11,18,21,24,27-Oktaoksatisiklo[26.4.0.0 ^{12,17}]dotriakontan	Disikloheksano-24-taç-8	DCH24C8
10	1,4,10-Trioksa-7,13-diazasiklopentadekan	Diaza-15-taç-5	DA15C5
11	1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan	Diaza-18-taç-6	DA18C6
12	1,4,7,13,16-Pentaoksa-10,19-diazasikloheptadekan	Diaza-21-taç-7	DA21C7
13	1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-ditiosiklooktadekan	Ditio-18-taç-6	DT18C6

Yan zincir süstitüentleri, ana halkadaki toplam oksijen sayısı ve halka boyutuna göre taç eterlerin isimlendirilmesi gösterilmiştir [7].



Şekil II.50 Bazı Taç Eter Türevleri

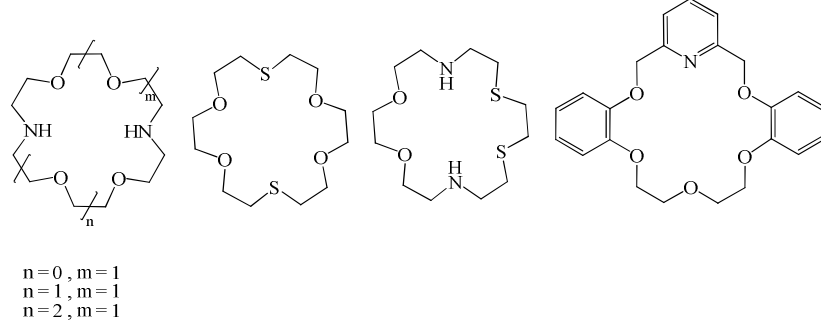
II.9.3 Taç Eterlerin Sınıflandırılması

Günümüzde geçerliliğini koruyan taç eter tanımı, en az bir makrosiklik halka içeren sistemler şeklindedir. Bir taç eterin oluşumu için bileşiminin siklik olması ve oksijen gibi verici gruplar içermesi gerekir. Taç eterlerin yapılarında bulunan oksijenlerin her ikisinin veya birinin diğer heteroatomlarla veya heterosiklik yapılarla yer değiştirmesi sonucu farklı taç eter ve türevleri bulunmuştur [27]:

1. Koronandlar veya Korondlar
2. Podandlar
3. Kriptandlar

II.9.3.1 Koronandlar veya Korondlar

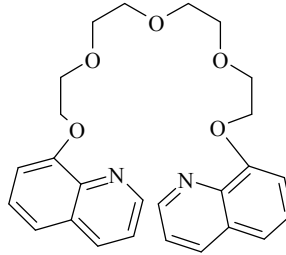
Taç eterlerin yapısında bulunan oksijenlerin kısmen veya tamamen heteroatomlarla veya heterosiklik yapılarla yer değiştirmesi sonucu oluşan hetero taç eterler koronandlar veya korondlar olarak adlandırılırlar.



Şekil II.51 Koronandların Yapısı

II.9.3.2 Podandlar

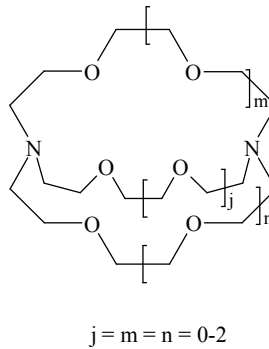
Taç eterlerin açık zincir analogları olan podandlar da taç eterler olarak sınıflandırılırlar [27].



Şekil II.52 Podand Yapısı

II.9.3.3 Kriptandlar

Kriptandlar; üç boyutlu katyon bağlayıcı bi- veya oligosiklik bileşikler olarak taç eterlerin bir başka sınıfını oluşturmaktadırlar.



Şekil II.53 Kriptand Yapısı

II.9.4 Taç Eterlerin Özellikleri ve Katyonik Tuzlarla Olan Etkileşimleri

Aromatik makro halkalı polietelerlerin genel özellikleri şöyledir:

- Nötraldirlir.
- Keskin erime noktalı renkli birleşiklerdir.
- Su ve alkolde az çözünürler, aromatik solventlerde tamamen çözünürler. Metilenklorür ve kloroformda çok çözünürler.
- Aromatik eterlerin karakteristik süstitüsyon reaksiyonlarını verirler (halojenleme, nitrolama).
- Asidik koşullarda paraformaldehit ile muamele edildiklerinde formaldehit reçineleri oluşur.
- Eterlerin bölünme reaksiyonları ile bozulurlar.
- Doymuş makro halkalı polieteler rutenyum katalizi kullanılarak katalitik hidrojenlenmiş aromatik birleşiklerden basit bir şekilde elde edilir.
- Bridge-bond izomerler iki yada daha fazla aromatik yan zincir süstitüenti içeren birleşiklerden elde edilir; örneğin dibenzo-18-taç-6, disiklohekzil-18-taç-6'nın stereoizomerinin bir karışımı verir.
- Doymuş polieteler renklidir.
- Düşük erime noktaları katı ya da viskozdur [7].
- Isı karşısında kararlıdır. Fakat yüksek sıcaklıkta oksijen tarafından korunan aromatik birleşiklere benzerler.
- Tüm solventlerde aromatik birleşiklerden daha fazla çözünürler, pek çoğu petrol eterinde çözünebilir.

Tuz komplekslerinin kararlılığında; taç eter bağıl oyuk ve metal boyutu, polietter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı ve simetrik dizilimi önemli rol oynar. Polietter halkasında toplam 12 atom ve 4 oksijen içeren taç eter birleşikleri ile toplam 60 atom ve 10 oksijen atomu içeren taç eterler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin çoğunda kompleks yapıcı ajanların işe yaramadığı tespit edilmiştir, fakat bu ajanların 5 ve 10 oksijen atomu içeren halkalarda kesinlikle etkili olduğu bulunmuştur. Tiyoüre gibi bazı moleküller taç eter bileşikleri ile kompleks oluşturmuşlardır.

Taç eter bileşikleri kararlı kristal yapıda komplekslerdir ve komplekslerinin çözeltileri alkali, toprak alkali metaller ile amonyum iyonlarını içerir. Bunlardan bazıları, örneğin disiklohekzil-18-taç-6 Co(II) ve diğer geçiş metalleri ile kompleks

oluşturur. Doymuş bileşikler aromatik bileşiklerden daha iyi kompleks yapan ajanlardır

Makrohalkalı polieterler ile tuzlar arasındaki komplekslerin oluşumunda üç kriter vardır [7]:

- (a) Kristal olarak komplekslerin izolasyonu
- (b) Aromatik bileşiklerin ultraviole spektrumundaki karakteristik değişimleri
- (c) Farklı solventlerde polieterler ve tuzların çözünürlüklerindeki değişim

Tablo II.4 Makrosiklik Polieterler ve Oyuk Çapları

Makrosiklik polieterler	Oyuk çapı
14-taç-4	1.2-1.5
15-taç-5	1.7-2.2
18-taç-6	2.6-3.2
21-taç-7	3.4-4.3

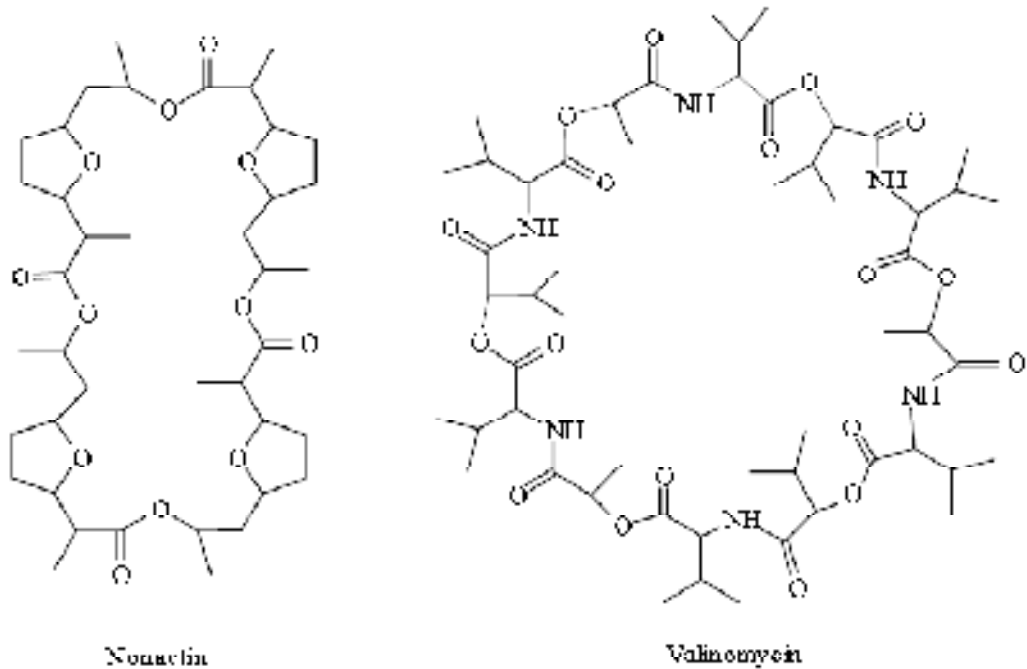
Tablo II.5 Kompleks oluşturabilen farklı boyutlardaki katyonlar

Grup I		Grup II		Grup III		Grup IV	
Li	1.36						
Na	1.94						
K	2.66	Ca	1.98				
Cu(I)	1.92	Zn	1.48				
Rb	2.94	Sr	2.26				
Ag	2.52	Cd	1.94				
Cs	3.34	Ba	2.68	La	2.30		
Au(I)	2.88	Hg(II)	2.20	Tl(I)	2.80	Pb(II)	2.40
Fr	3.52	Ra	2.80				
NH ₄	2.86						

Taç eterler, katyonun oksidasyon basamağına bağlı olmaksızın katyonlar ile 1:1, 2:1, 1:2, 3:2 metal: ligand (M:L) kompleksleri meydana getirmektedirler.

Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile katyon arasındaki elektrostatik iyon-dipol etkileşmesi sonucu oluşur. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiyometrisi, halka boşluğu ile katyonun bağıl büyüklüğüne bağlıdır. Eğer katyonun çapı halkaya tam uyacak büyüklükteyse kararlı 1:1 (M:L) stokiyometrisine sahip kompleks meydana gelir. 1:1 (M:L) komplekslerinde katyon, halkalı eter tarafından tamamen çevrelenmektedir. Halka boşluğu, metale göre çok büyükse bunun sonucunda tamamlanmamış bir kompleksleşme olur ve 2:1 veya 3:2 (M:L) kararlı kompleksi oluşur. Benzer şekilde, metal iyonu halka boşluğundan büyükse bunun sonucunda 1:2 veya 2:3 (M:L) kompleksleri oluşur. Oluşan kompleksler aprotik organik çözücülerde çözünmektedir. Örneğin 18-taç-6 ile kompleks oluşturan KMnO_4 benzende çözünür [28].

Taç eter ile katyon arasındaki etkileşmeler “ev sahibi-konuk (host-guest)” ilişkisi olarak ifade edilmektedir. Burada taç eter ev sahibi, alkali katyon ise konuk olarak davranmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı taç eterler birçok reaksiyonda faz-transfer katalizörü olarak kullanılmaktadırlar. Doğal olarak meydana gelen ve iyonofor antibiyotikler olarak sınıflandırılan nonactin ve valinomycin bileşikler, halkalarında ester grupları içermekle birlikte, taç eterlere benzer şekilde Na^+ , K^+ gibi alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaktadırlar.



Şekil II.54 Bazı Taç Eter Benzeri Doğal Makrohalkalı Bileşikler

Bu doğal bileşiklerin Na^+ ve K^+ ile ev sahibi-konuk ilişkisi neticesinde hücre zarı içinden bu iyonları biyolojik sistemlere taşıyabilirliği ortaya çıkmıştır. Bu durum

özellikle sinir zarlarının uyarımı açısından önemlidir. Son zamanlarda valinomycin benzeri yeni makrohalkalı bileşikler sentezlenmekte ve bunların halkalı antibiyotiklerle olan benzer yanları araştırılmaktadır. Bu tip bileşiklerin sentezi özellikle biyolojik olarak katyon taşıma ve seçicilik proseslerinin araştırılması için fayda sağlayacaktır [28].

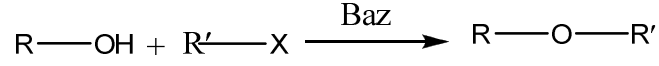
II.9.5 Taç Eterlerin Sentezi

İlk sentezlenen makrohalkalı polieter, dibenzo-18-taç-6'nın Pedersen tarafından, bis(2-kloretil)eter ile tek OH grubu korunmuş katekol'den bis[2-(o-hidroksifenoksi) etil]eter hazırlamak için tam saf olmayan katekol örneği kullandığında, beklediği ürünün yanında az miktarda halkalı bir polieter elde etmiş olduğu Şekil II.46'da açıklanmıştı. Pedersen, oluşan bu yan ürünün alkali ve toprak alkali metallerin birçok tuzu ile kararlı kompleksler yaptığını açıklamıştır. Taç eterler meydana gelirken, karbon atomları üzerinde ardarda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Sentez sonucu elde edilen halkalı ürünler, oksijenler arasında uzun veya kısa metilen köprüleri olan yapılara göre çok daha kararlı iyon-metal kompleksleri oluşturma eğilimindedir. Taç eterlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi ve template etki yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin asıl amacı polimerleşmeye gitmeksizin istenilen makrohalkayı elde edebilmektir. Seyreltik çalışma yönteminde, istenen ürünü verecek olan çıkış reaktifleri, çok seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve mümkünse aynı hızda reaksiyon ortamına aktarılır. Seyreltik çalışma yönteminin dezavantajı son derece küçük miktarda ürün elde etmek için çok miktarda çözücünün kullanılmasıdır. Kalıp etkisi olarak da bilinen template etki yönteminde ise özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için, reaksiyon ortamına çapı halka büyüklüğüne eşit ve 'template' etki yapabilen bir metal iyonu ilave edilir.

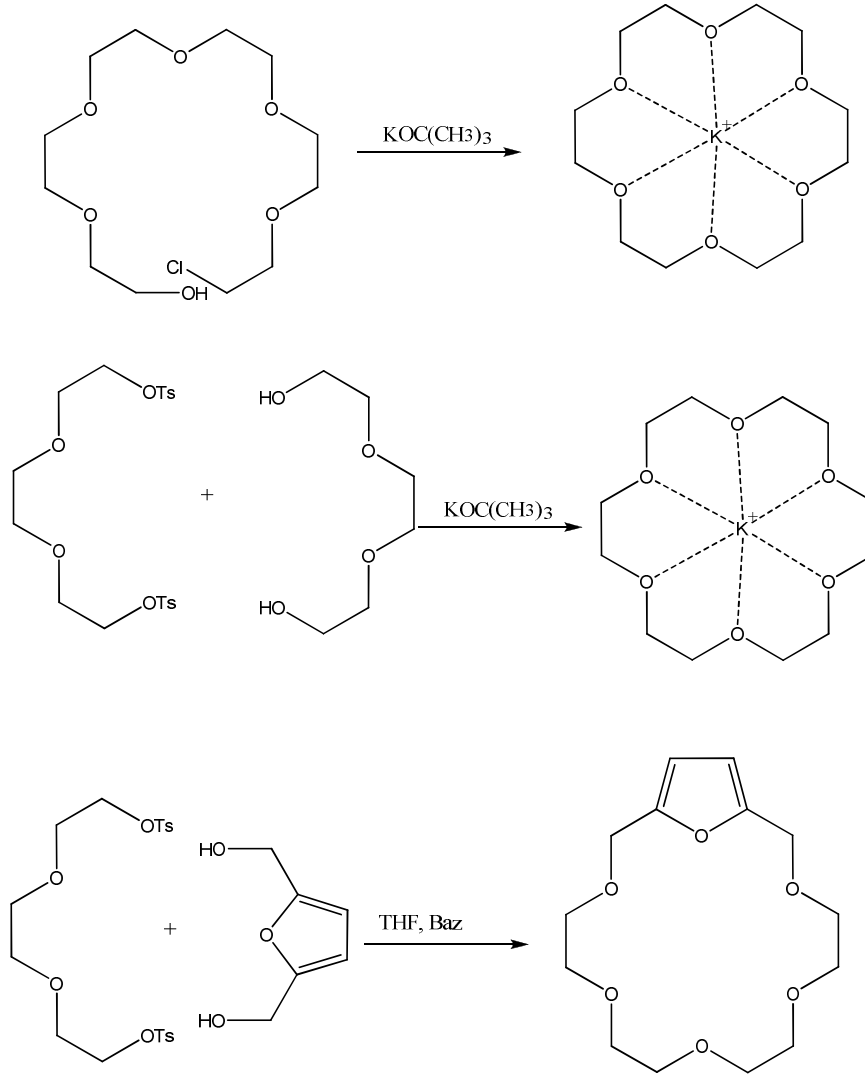
Taç eterlerin sentez yöntemlerini birkaç ana başlık altında toplayabiliriz:

II.9.5.1 Diol ve Ditosilatlardan Taç Eter Sentezi

Halka oluşum reaksiyonları, genelde yavaş yürüyen bir yer değiştirme reaksiyonudur. Bir alkilhalojenür veya tosilat ile alkoksit ya da fenoksinin nükleofilik süstitüsü ile olur (Williamson Eter Sentezi) [29].



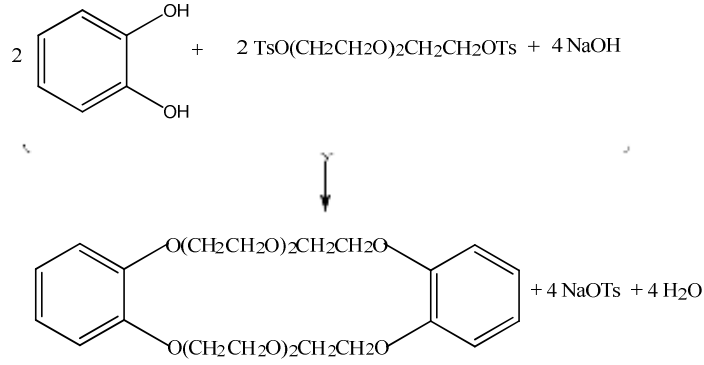
Şekil II.55 Williamson Eter Sentezinin Genel Gösterimi



Şekil II.56 Diol ve ditosilat kullanılarak sentezlenen taç eter örnekleri

II.9.5.2 Katekol ve Dihalojenürlerden Taç Eter Sentezi

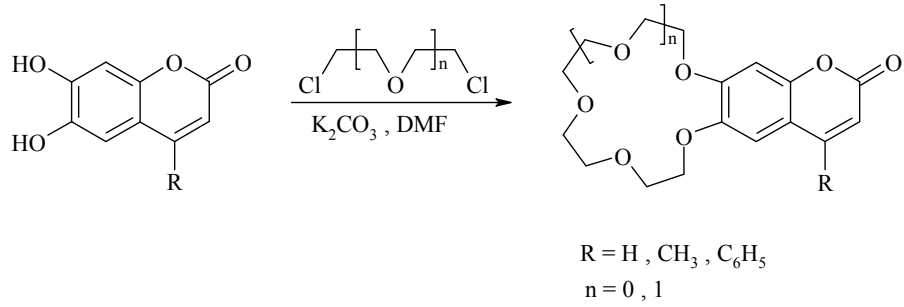
Fenolik –OH grupları da uygun dihalojenürlerle bazik ortamda halkalaşma reaksiyonu verirler. Benzo ya da dibenzo grubu bağlı taç eterler katekolün uygun dihalojenürler ile bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonundan elde edilmektedir [29].



Şekil II.57 Aromatik Halkaya Sahip Taç Eter Sentezine Bir Örnek

II.9.5.3 Kumarinlerden Taç Eter Sentezi

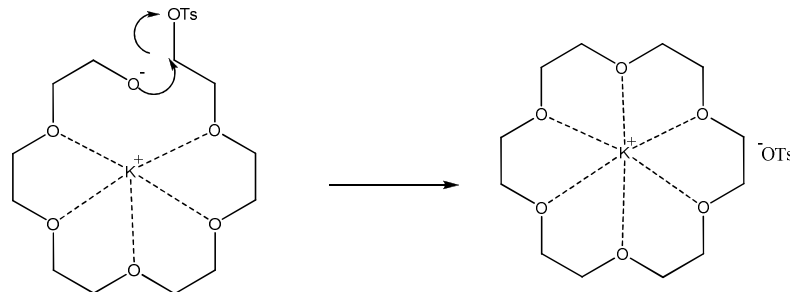
Kumarin türevi taç eterler, o-dihidroksi kumarin türevlerinin polietilenglikolditosilatlar ile reaksiyonu sonucu elde edilir [24].



Şekil II.58 Kumarin Türevi Taç Eter Sentezi

II.9.6 Taç Eterlerin Katyon-Template Etkisi

Alkali metal iyonlarının makrohalkalı eterlerin sentezinde template rol oynadığı tespit edilmiştir. 18-Taç-6'nın sentezinde ortamda K⁺ iyonunun varlığı, bu sentezi daha da kolaylaştırmaktadır. Bu ürünün oluşumunda reaksiyon büyük bir olasılıkla aşağıda görülen kademeden geçer [29].



Şekil II.59 18-Taç-6 sentezinde K⁺ İyonunun Template Etkisi

Tosil grupları, bağlı olduğu karbon atomunu kısmen pozitifleştirir ve diğer molekülün negatif oksijeni ile bağlanma gerçekleşir. Ortamda K^+ olmasaydı, tosilat grupları, ilgili etilenglikol zincirine bağlanarak polimerik yapılar oluşturacaktı. Bu örnekte belirtildiği gibi ideal template-metal ilişkisi oluşması için, halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak uygun çapta katyonlar kullanılmalıdır. Halka büyüklüğünü belirlemede en önemli faktörlerden birisi kullanılan iyonun çapıdır. Uygun iyon ile halka çapının orantılı olduğu, çalışmalarla ispat edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-taç-5 veya benzo-15-taç-5) iyon çapı daha büyük olan Na^+ kullanılırken, 12 üyeli halka için (12-taç-4) iyon çapı daha küçük olan Li^+ kullanılır. 12-14 üyeli halka için Na^+ daha uygundur. Template reaksiyonların belli avantaj ve dezavantajları vardır. Avantajları şunlardır:

- 1) Makrohalkalı ligandların metal komplekslerinin doğrudan doğruya reaksiyon ortamında elde edilmiş olmasıdır. Template etki olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan pek çok reaksiyon bu şekilde mümkün hale gelmektedir.
- 2) Seyreltik çalışma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır. Verimler genellikle çok yüksektir.
- 3) Elde edilecek makrohalka üzerinde sterik ve konformasyonel açıdan istenilen kontrol yapılabilmektedir.

Template etkinin dezavantajları ise şunlardır:

- 1) Bütün metal iyonlarının template etki göstermesi beklenemez. Bu nedenle, istenilen bir reaksiyon için uygun bir metal iyonunun bulunması her zaman mümkün olmayabilir.
- 2) Bazı durumlarda metal kompleksi halinde elde edilen ürünü, metalsiz makrohalkalı hale dönüştürmek mümkün olamamaktadır.
- 3) Template reaksiyon sonucunda elde edilen ürün istenilen halka büyüklüğünün dışına çıkabilmekte veya oligomerleşmeler meydana gelebilmektedir [29].

II.9.7 Taç Eterlerin Kullanım Alanları

Taç eterler organik sentezlerde faz-transfer katalizi olarak ve kompleksleşme ajanları olarak kullanılırlar. İnorganik tuzların organik çözücülerde çözünmesinde taç eterlere ihtiyaç duyulur. İhtiyaç duyulan miktar; anyonların harekete geçmesini yani ayrılmasını sağlayacak kadardır. Nötral olan taç eterler kuaterner amonyum tuzlarıyla karşılaştırıldıklarında faz-transfer katalizi olarak asıl avantajları, anyonları (çıplak iyonlar) mükemmel olarak harekete geçirmeleri ve yabancı iyonların

bulunmamasıdır. İlavelerinde faz transferi genellikle doğrudan kristal yapıdan organik fazın (katı-sıvı faz transferi) içine doğru gerçekleşir.

Endüstride özellikle polimerlerin imalatında kullanılmaktadır. Prensip, iyonların katılmasını gerektiren herhangi bir reaksiyona taç eterler etki edebilir.

Taç eter uygulamalarının diğer önemli bir alanı da kimyasal analizdir. Taç eterlerin iyon seçiciliği; iyonların toplanmasına izin vermesi, ayırması ve iyonları maskelenmesi ve iyonların konsantrasyonlarının tayinidir. Uygun metotlar, iyon ekstraksiyonu, iyon kromatografisi, membran taşıması ve iyon-seçici elektrotları içine alır.

Taç eterler, AIDS 'de, deterjan endüstrisinde, elektro organik sentezlerde, galvanizlemede ve organik iletkenlerin imalatında, sıvı-kristalin fazlarda ve antikorosiflerde kullanılabilir. Özel yapıların özellikleri ile örneğin, bükülmez halkalar veya fonksiyonel gruplar, yüksek seçiciliğe sahip komplekslerde ve iyon ekstraksiyonları için kullanılabilir. Polimerik veya polimer bağlı taç eterler katyonlar için kromatografi materyali olarak kullanılabilir [27].

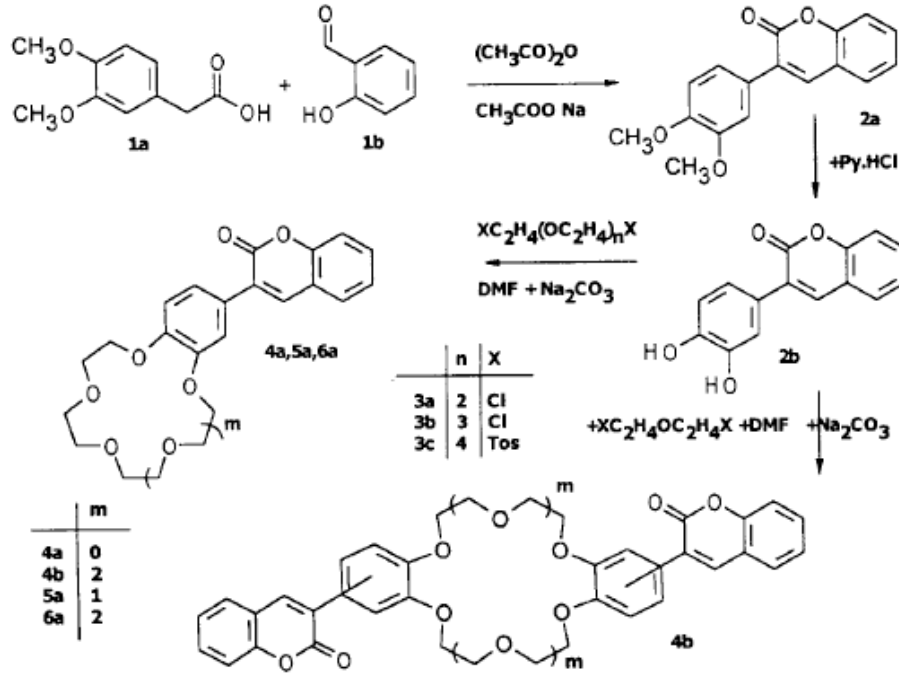
II.9.8 Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında

Sentezlenen Kumarin Taç Eter bileşikleri

Florojenik kumarin [12]-taç-4, [15]-taç-5 ve [18]-taç-6 türevleri sentezlenmiş ve floresans spektroskopisi kullanılarak katyon bağlama etkisi incelenmiştir. Makrosiklik halkada benzo ve benzopiran birimli çiftli kromofor yapılarının katyon bağlama sonuçları irdelenmiştir.

Floresans spektroskopik değişimler iyonofor makro halkanın, misafir–ev sahibi (host- guest) etkileşimi ile incelenmiştir.

Yeni kumarin ev sahiplerinin (host) floresans emisyon ve uyarma spektrumları kuru asetonitrilde alkali katyonlar varlığında katyon bağlama etkilerindeki değişimle ölçülmüştür [30].

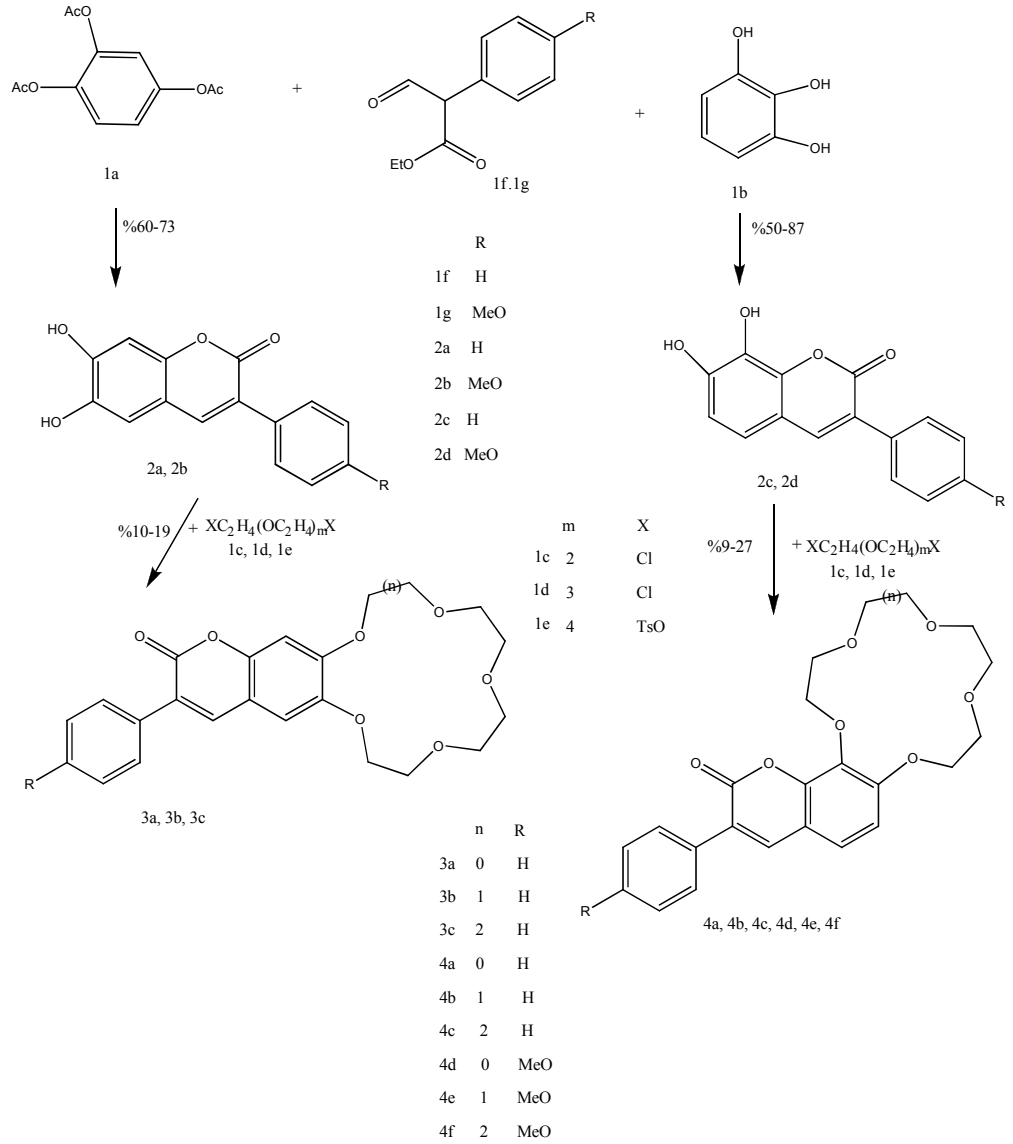


Şekil II.60 Benzotaç Eterlerin Kumarin Türevlerinin Sentezi ve Floresans Spektrumunda Katyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi [Çakıl Erk, Mustafa Bulut, Ayten Göçmen, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, (2000), 37, 441-450]

Farklı kromofor birimli çeşitli taç eterler sentezlenmiş. Floresans emisyon spektrumunda taç eterlerin 4H, 4-metil-6,7-dihidroksi ve 7,8-dihidroksi kumarin türevlerinin alkali katyon bağlama etkisi incelenmiştir. Kromofor eterler π -elektron akışındaki azalmadan dolayı UV-VIS spektrumuyla katyon bağlama özellikleri incelenebilir.

Diğer bir çalışmada 3-fenilkromenon birimi içeren yeni taç eterlerin floresans spektroskopisi ile Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ perkloratlar kullanarak katyon kompleks oluşumu incelenmiştir.

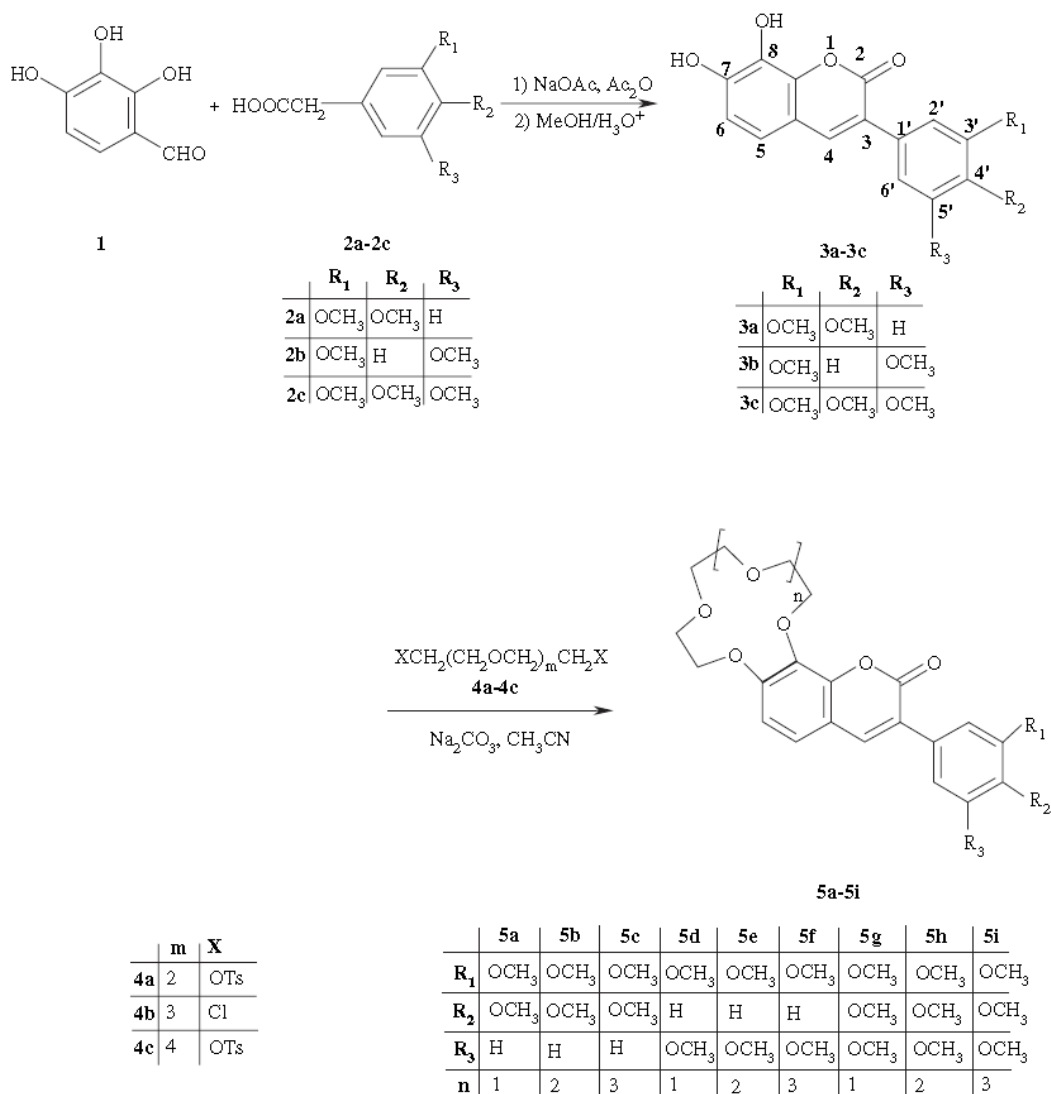
3-Fenilkromenonlar yüksek kuantum verimlerinden dolayı güçlü floresans emisyon spektrumu verirler [31].



Şekil II.61 3-Fenilkromenon Birimi İçeren Yeni Taç Eterlerin Sentezi [Mustafa Bulut, Çakıl Erk, J. Heterocyclic Chem., (2001), 38, 1291]

Farklı kromofor birimli çeşitli kromenon taç eterler sentezlenerek asetonitrildeki katyonik etkileşimleri incelenmiştir. Bununla birlikte kumarin birimindeki fenil üzerinde bulunan oksijen atomu taç eterdeki diğer oksijenlerle 1:1 misafir iyonlu kompleks oluşturulmuştur.

Makrosiklik halka boyutu [12]-taç-4 , [18]-taç-6 olan kumarin birimi içeren 3-metoksi fenil kromenon taç eterler sentezlenmiştir [32].

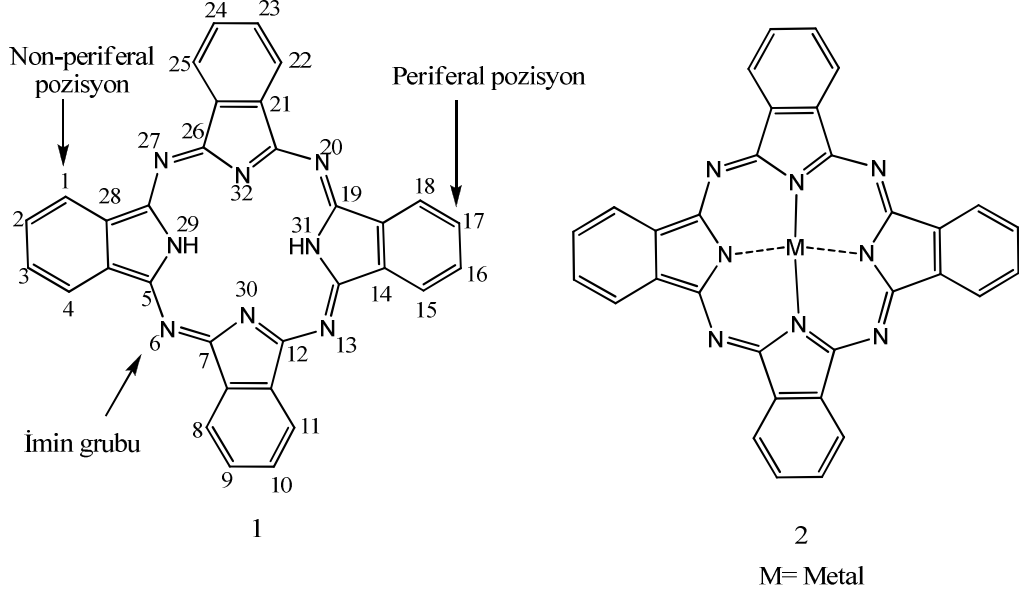


Şekil II.62 3-Metoksifenil Kromenon Taç Eterlerin Sentezi [Cihan Gündüz, Ümit Salan, Nalan Özkul, İsmet Başaran, Ümit Çakır, Mustafa Bulut, Dyes and Pigments, (2006), 71, 161-167]

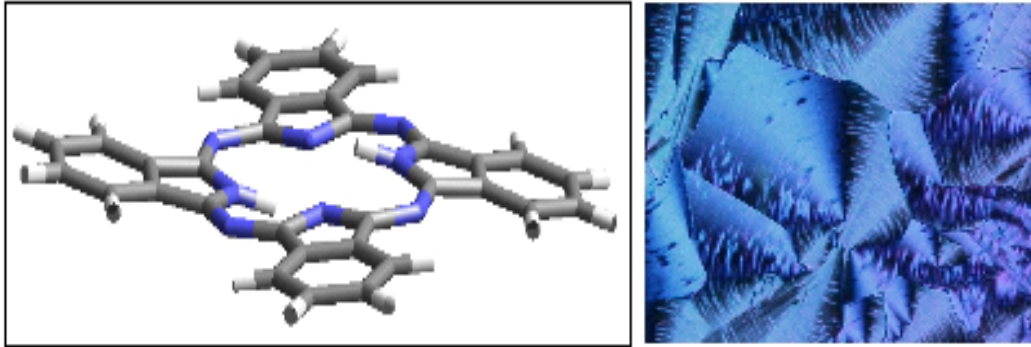
II.10. FTALOSİYANİNLER

II.10.1 Genel Bilgi ve Tarihçe

Ftalosiyanın yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimesinden türetilmiştir. “Ftalosiyanın” kelimesi organik birleşiklerin bir sınıfı olarak ilk kez 1933 de profesör “Reginald P. Linstead” tarafından kullanılmıştır. Ftalosiyanınler metallsiz (iki hidrojenli) ve metalli olmak üzere iki çeşittir. Ftalosiyanın molekülünün şekli aşağıdaki gibidir [33]:



Şekil II.63 Metallsiz (1) ve Metalli Ftalosiyanın (2)’nin Moleküler Yapısı ve Numaralandırılmış Sistem [34]



Şekil II.64 Metallsiz Ftalosiyanın’ın Moleküler Modelleme ile Üç Boyutlu Konfigürasyonu ve Sıvı Kristal Fotoğrafı [34]

Metallsiz fталosiyanın merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki bir metalle yer değiştirerek metalli fталosiyanınler sentezlenmiştir. En az 70 çeşit metal ile metalli fталosiyanınler hazırlanmıştır. Tablo 6 fталosiyanın merkezine yerleşebilecek metalleri göstermektedir.

Tablo II.6 Ftalosiyanin Merkezine Yerleşebilecek Metaller

Periodic Table of the Elements																		He													
H																															
Li	Be	hydrogen alkali metals alkali earth metals transition metals										poor metals nonmetals noble gases rare earth metals					B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn																						
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ftalosiyanimler düzlemsel aromatik makro halkalardır, karbon ve azot atomları boyunca 18π -elektron aromatik bulutu ile delokalize olmuş dört izoindol birimi içeren porfirinlerin analogudurlar. Ftalosiyanimlerin sanayideki uygulaması doğal koyu yeşil-mavi renklerinin bir sonucu olarak başlamıştır.

İtaloziyaninler 1907 de tesadüfen keşfedilmiştir. Londra da kuzey metropoliten gaz şirketinde “ Braun ve “ Tcherniac” o-siyanobenzamidi ısıttıktan sonra mavi bir madde bulmuşlardır. Bu madde muhtemelen italoziyanindi. 1927’de Fribourg Üniversitesinde “ Diesbach ve Von Der Weid” o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonundan benzeni nitrilemeyi denemişlerdir. Bunun sonunda mavi bir ürün elde etmişler, bu da muhtemelen bakır italoziyanindi.

1928 de Scottish Dyes Ltd. Grangemouth çalışanları ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimidin hazırlanması sırasında reaksiyon ortamında mavi bir safsızlığın olduğu tespit ettiler. Bu mavi madde demir ftalosiyanindi, cam bir reaksiyon kabı yerine demir reaksiyon kabının kullanımı sonucu demir ve ftalimidin reaksiyonundan oluşmuştur [33].

Ftalosiyanin bileşiklerine ait ilk patent 1929 yılında British Patent 322,169, Scottish Dyes şirketinden Dandridge, Drescher ve Thomas'a aittir.

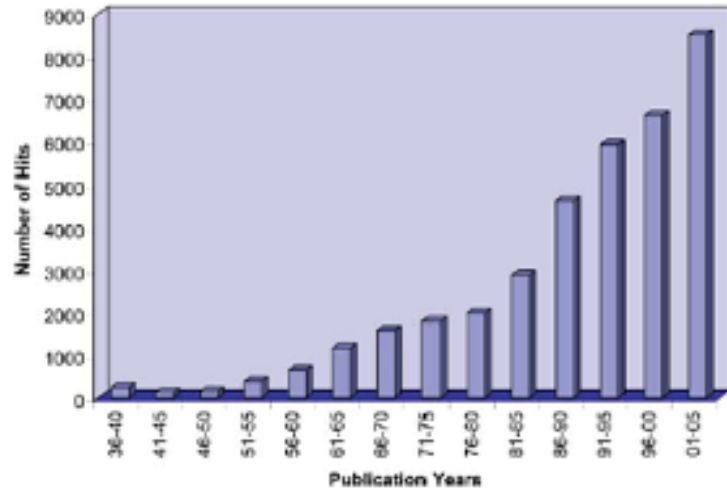
Ayrıca 1929'un başlarında Londra Üniversitesinde profesör Linstead ve çalışma

grubu ftalosiyenin yapısının karakterizasyonu için İngiliz kimya sanayisinden maddi destek almışlar, başarıları ise 1933-1934 yılları arasında yayınlanmıştır.

Ftalosiyanine merkezi metal atomunun bağlanması ile merkezdeki metal atomunun yaptığı koordine kovalent bağ ve azot benzen yapıları boyunca yüksek derecedeki aromatiklik ftalosiyaninlerin beklenmeyen bir kararlılığa sahip olmasını sağlamaktadır. Ftalosiyaninler asitlere, bazlara, neme, ısıya, ışığa her çeşit solvente karşı kararlıdırlar. Genellikle 500 °C'nin üzerinde piroliz ile dekompoze (bozulurlar) olurlar. Bakır ftalosiyanin ve diğerleri derişik sülfürik asitte çözünebilir ve seyreltik sülfürik asitte çöker.

Ftalosiyaninler kararlıdırlar ancak çözünlükleri azdır özellikle bakır ftalosiyaninin diğerlerine göre daha fazla oranda göze çarpan mavilikte olmasından dolayı “blue pigment” olarak kabul edilmiş, 1935 de The New York Times’da yüz yılın keşfi mavi pigment (“blue pigment”) olarak yayınlanmıştır. 1985 yılından bu yana ftalosiyanin pigment ve boyar maddelerinin üretimi devam etmekte ve her geçen gün artmaktadır [33]. Ftalosiyaninlerle ilgili yapılan çalışmaların 2005 yılına kadar yıllara göre dağılımı tablo II.7 de verilmiştir [35].

Tablo II.7 Ftalosiyaninler Üzerine Bilimsel Doküman



- Vücuda enjekte edilerek kanserli hücreler tarafından seçici olarak adsorbe olan bazı boyar maddeler yani ftalosiyeninler, kanser hastalıklarının fotodinamik terapisinde (PDT) kullanılmaya adaydır. Kanserli doku lazer etkisi altında bir toksin (zehir) formundaki boya ile etkileşmekte ve toksin kanserli hücreleri öldürmektedir. Beckman Laser Enstitüsü ve diğer bazı merkezler bu araştırmada aktif olarak görev almışlardır. PDT de fotouyarıcı olarak kullanılmalarının nedeni optik spektrumun kırmızı bölgesinde şiddetli absorpsiyon (~700 nm) vermeleridir [33,43,44,45,47,48,49,52,54,61].
- Fotovoltaik cihaz olarak [33,49],
- Hidrojene suyun indirgenmesi için fotokatalizör olarak [33],
- Yarı iletkenlik, elektriksel iletkenlik, optik-magnetik kayıt cihazları [34,50,53,58],
- Temel ve uygulamalı bilimlerde genişçe bir çalışma alanı olan non-lineer optik gibi pek çok özelliği vardır [34,38,46,47,51].
- Langmuir-Blodgett filmlerinin kullanımı için sentezlenmişlerdir [8,34,38,41,42,43,44,48,55,59,62].
- Genişletilmiş π -elektron sistemleri optik elektronik cihaz alanında çeşitli uygulamaları olan düşük enerjili görünür bölgede çok etkili absorplayıcıları oluştururlar [37].
- Ftalosiyenin kimyasının en önemli özelliği gelişmekte olan kimyasal reaksiyonların geniş bir alanında homojen ve heterojen katalizör olarak kullanılmalarıdır [37,45,51,54].
- Ftalosiyeninler iletken polimerlerde sensör olarak [37,45,46],
- Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında kullanılırlar [8,35,38,41,42,43,44,47,48,50,62].
- Bilgi depolama sistemlerinde kullanılmaktadırlar [35,36,40,41,42,44,51,53,58].
- Ftalosiyeninlerin önemli ve hassas uygulamalarından biri de renklendirici olarak kullanılmalarıdır [37,51].
- Elektrokromik cihazlar olarak [37,41,43,48,53,56],
- Gaz sensörler ve fotouyarıcı gibi daha pek çok alanda kullanılmaktadır [8,37,44,47,48,50,56,59,62].
- Elektrografide [8,38,49,52],
- Yakıt pillerinde, foto elektrokimyasal pillerde,

- Kimyasal ve ısı direnci özelliklerinden dolayı tercih edilen bakır ftalosiyanın; boyalarda, plastikte, tekstilde, yazıcı mürekkeplerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyanın'ın temelindeki yeşil pigment klor ve brom tarafından hidrojenin yer değiştirmesiyle oluşmaktadır. Klorlama ile mavi-yeşil ftalosiyanınler bromlama ile açık yeşil ftalosiyanınler oluşur [38].
- Fotovoltaik güneş pili uygulamalarında [8,39,40,45,46,49,51,56,57,59],
- Fotokopi makinelerinde [40,43,55,56,57,61] ,
- Şarj transferinde [40],
- Lazer yazıcılarda boya olarak [40,45],
- Elektrolüminesans kayıt cihazları [41,45],
- Yazdırılabilir kompakt diskler (CDs), dijital çok yönlü diskler (DVDs) için genişçe uygulama alanı olan organik birleşiklerdir [8,41,52,55,56,61].
- Yakın-IR cihazlarında taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadırlar [42,44,46,53,55].
- Işık emisyonu yapan diyotlar olarak [47],
- Moleküler elektronik olarak [8,47],
- Virüslerin fotoinaktivasyonunda, mikrop öldürücü ve antibakteriyel ajanlarda kullanılmaktadır [52,62].
- Ham petrolden sülfürün geri kazanılmasında katalizör olarak,
- Kserografide şarj malzemesi olarak,
- Deodorantlarda,
- Bitkilerin büyümesine yardımcı ajan olarak kullanılmaktadırlar [52].
- Plastik ve metal yüzeyleri renklendirmede kullanılmakta [55,57]
- Petrolün oktan oranının arttırılmasında kullanılmaktadırlar [55,59].
- Lazer malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar [58].

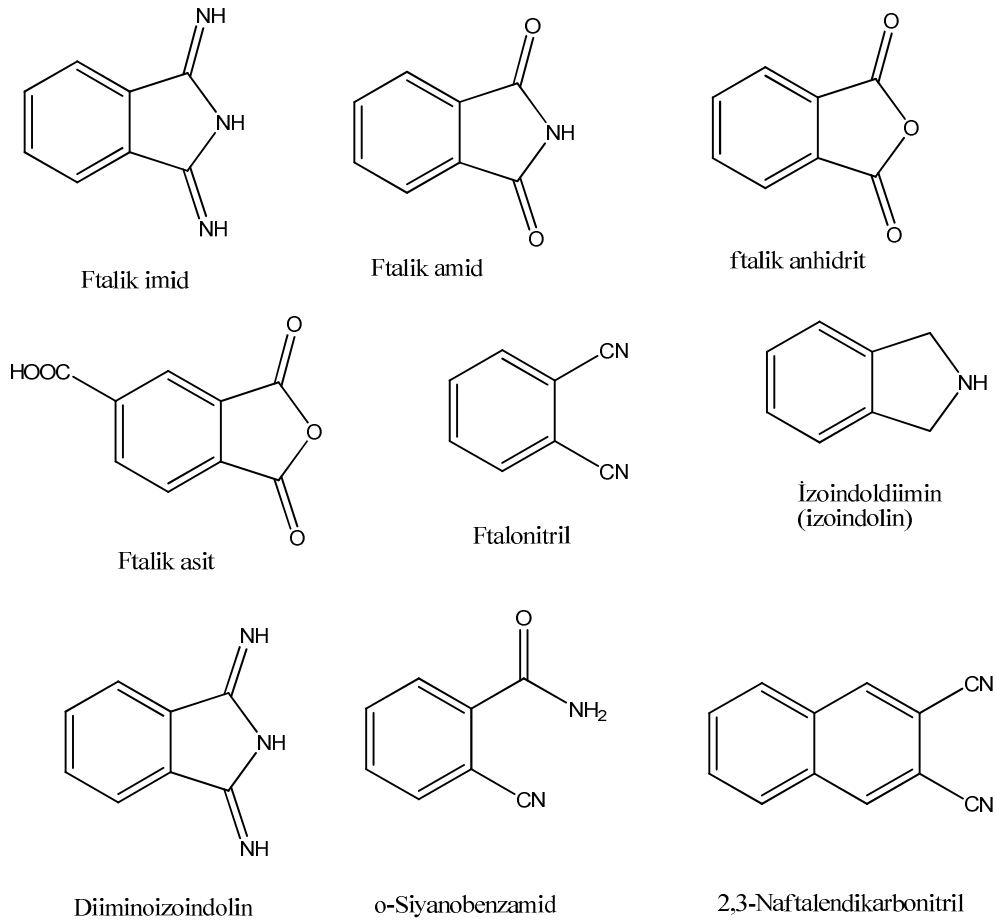
II.10.4 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri ve Oluşum

Mekanizmaları

II.10.4.1 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin komplekslerinin zengin koordinasyon kimyası yüksek teknolojik uygulamalar için spesifik ürünlere yeni biçimler vermek isteyen araştırmacıları teşvik etmektedir. Çok sayıdaki farklı metal iyonlarını içine alan ftalosiyanin halkası sınırsız sayıda çeşitli halkalar ve aksiyel süstitüentler ile sonsuz yeni örnekler vermek için kombine olmuştur [34].

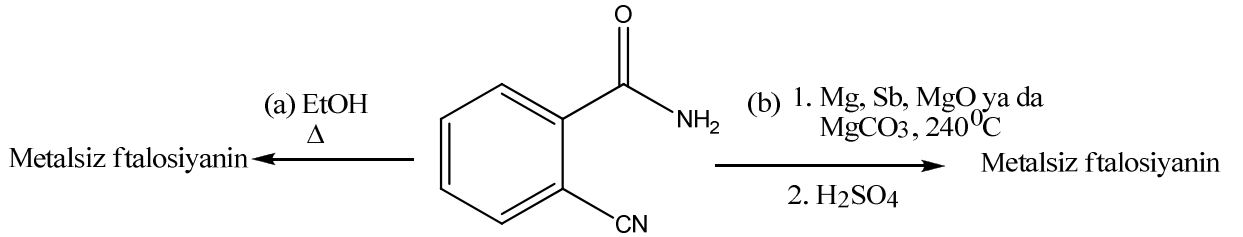
Ftalosiyaninler; ftalik imid, ftalik amid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril izoindoldiimin (izoindolin), diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid ve 2,3-naftalendikarbonitril başlangıç bileşikler kullanılarak sentezlenmişlerdir [38,41,52].



Şekil II.66 Ftalosiyaninlerin Sentezi İçin Başlangıç Bileşiklerinin Gösterimi

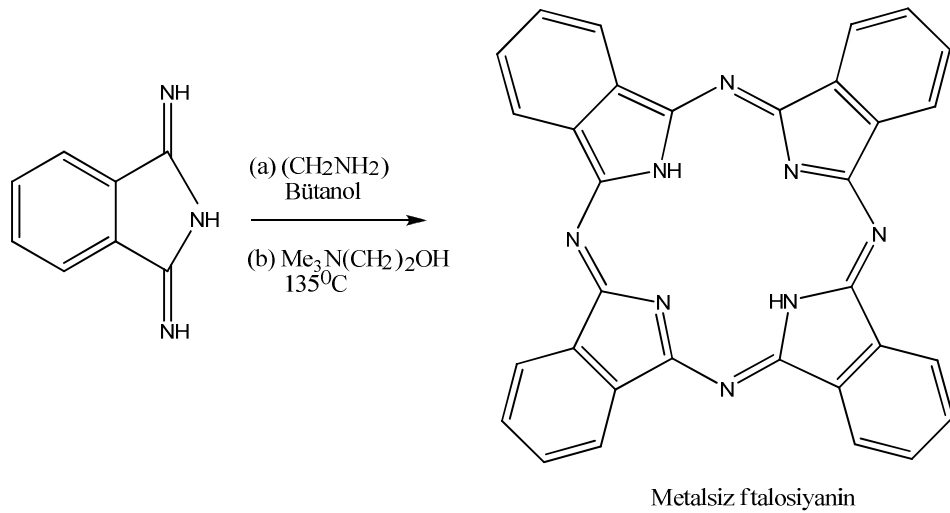
a) Metallsiz ftalosiyanin sentezi

Düşük verimde geri dönüşümlü etil alkollü reflüks ortamında *o*-siyanobenzamidin reaksiyonunu içermektedir (şekil II.67 a). Linstead ve grubu 230 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid ile magnezyum, antimon ya da magnezyum oksit, magnezyum karbonat gibi tuzlar kullanılırsa yüksek verimli metallsiz ftalosiyaninler sentezlenebileceğini, daha sonra bunların derişik H₂SO₄'lü ortamda soğukta metallsiz ftalosiyaninlere geçilebileceğini rapor etmişlerdir (şekil II.67 b). Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde *o*-siyanobenzamid'in analogları da kullanılabilmektedir.



Şekil II.67 Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi 1

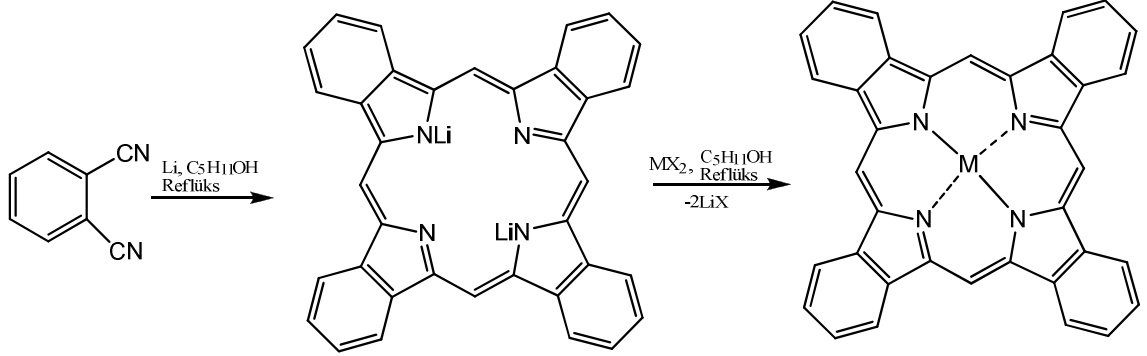
Elvidge ve Linstead kaynayan tetralin ya da bir hidrojen donör olan süksinonitril varlığında 1,3-diiminoizoidolinin ısıtılması ile orta verimde metallsiz ftalosiyanin elde etmişlerdir (şekil II.68 a). Daha yüksek verime ise izoidolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflüks edilmesi sonucu ulaşılmıştır (şekil II.68 b) [34].



Şekil II.68 Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi 2

b) Metalli Ftalosiyanin sentezi

Ftalosiyaninler ftalik asit türevlerinden tek basamakta sentezlenirler. Bu sırada çözelti içine çeşitli metal tuzları eklenerek metalli ftalosiyaninler hazırlanabilir (MPc) [38].

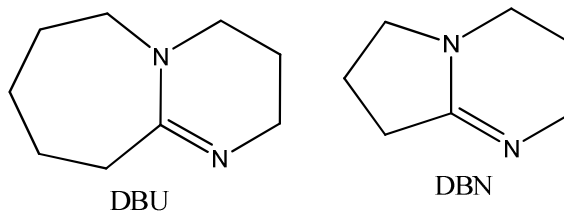


Şekil II.69 Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Benzer ya da benzer olmayan süstitüe ftalosiyaninlerin verimleri çeşitlilik göstermektedir. Maalesef non-periferel pozisyonlardaki benzer olmayan süstitüentler ile ftalosiyaninlerin sentezinin çoğu kromatografik metodlarla ayrılamayan bileşik karışımını vermektedir.

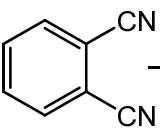
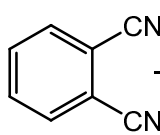
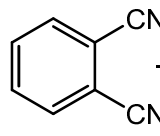
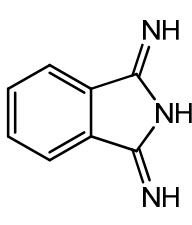
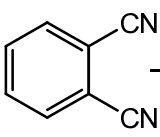
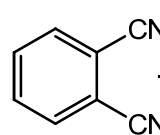
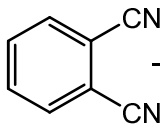
Saf süstitüe metalsız ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi süstitüe 1,2-disiyanobenzen ya da 1,3-diimino-1H-izoindollerin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır.

Ayrıca Wöhrle ve grubu nükleofilik olmayan güçlü bazların varlığında [(1,8-diazabisiklo(5.4.0)undek-7-en) (DBU)] ya da (1,5-diazabisiklo(4.3.0)non-5-en) (DBN) gibi] çeşitli süstitüe dinitrillerin 1-pentanol içinde yüksek verimde ftalosiyaninleri verdiğini bulmuştur. Bu metod ılıman koşullarda, yüksek verimde saf ftalosiyaninler verdiğinden kolay ve uygulanabilir. Periferel yüzeylerde çeşitli alkil tiyo gruplu oktasüstitüe metalsız ve metalli ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [34]. Tablo II.8 ftalosiyaninler için önerilen sentez yöntemlerini özetlemektedir [63].

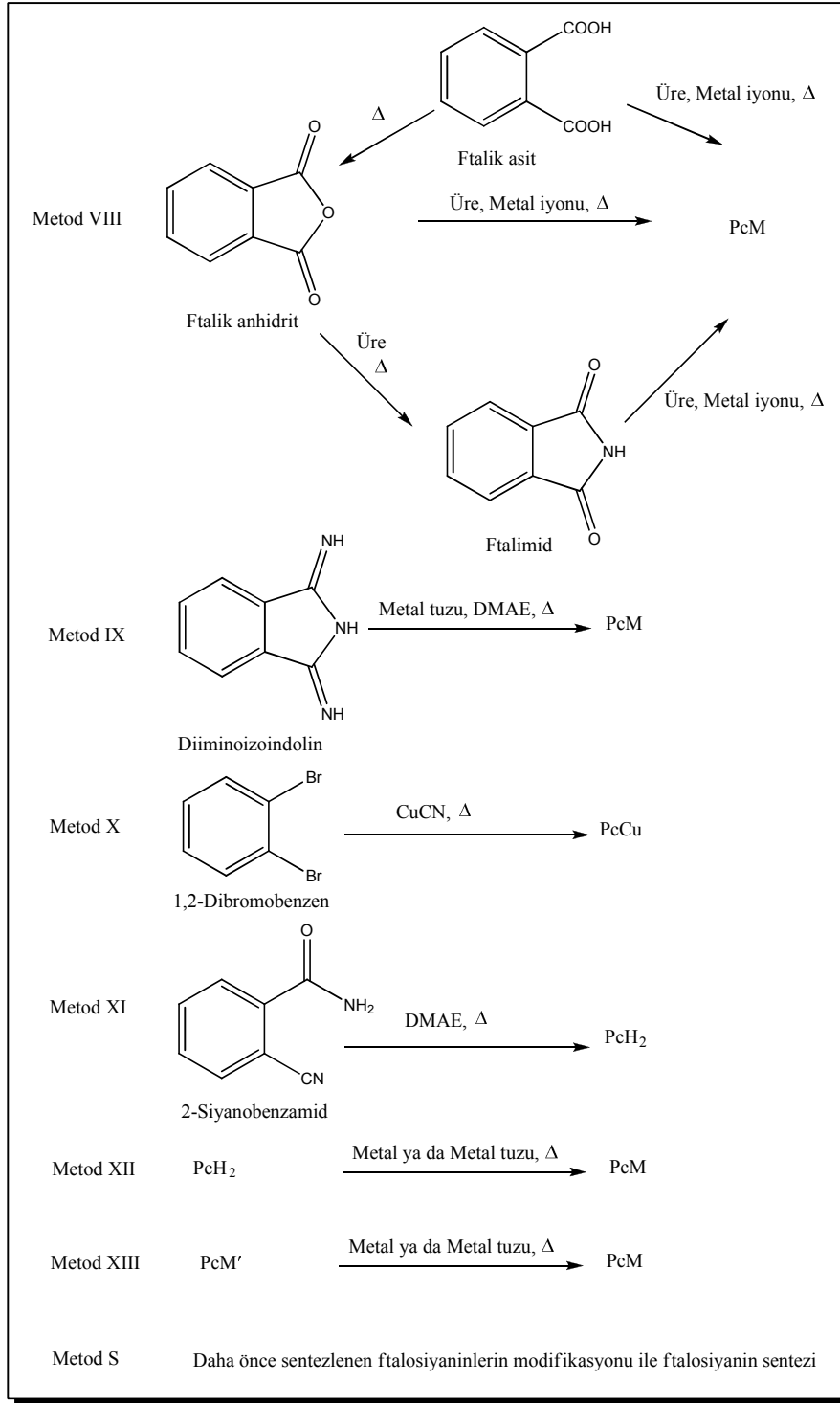


Şekil II.70 DBU ve DBN Yapısı

Tablo II.8 Ftalosiyenin Genel Sentez Metodları

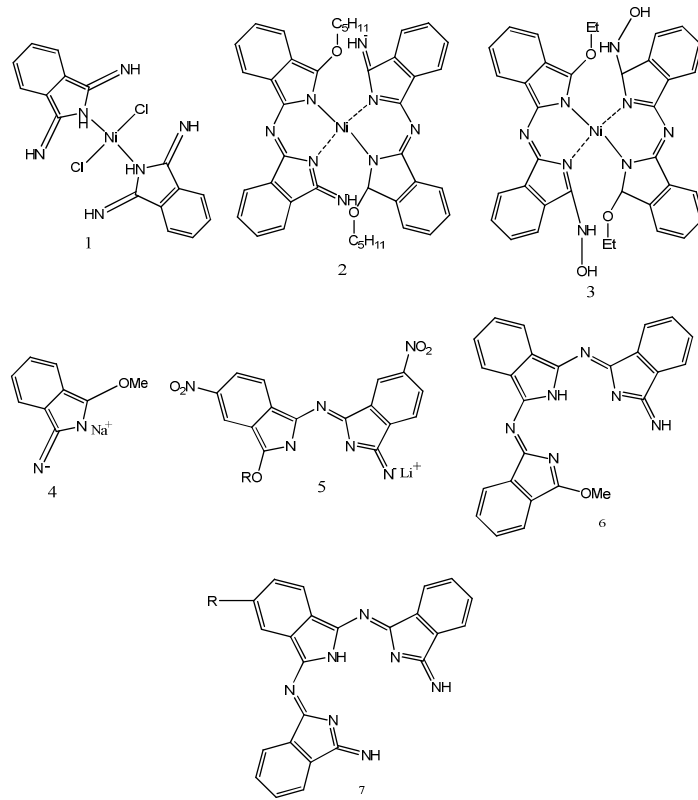
Metod I	 Ftalonitril	$\xrightarrow{\text{Baz, } \Delta}$	PcH ₂
Metod II	 Ftalonitril	$\xrightarrow[\text{ii. H}]{\text{i. Li (Na, Mg), Alkol, } \Delta}$	PcH ₂
Metod III	 Ftalonitril	$\xrightarrow{\text{Hidrokinon, } \Delta}$	PcH ₂
Metod IV	 Diiminoizoindolin	$\xrightarrow{\text{DMAE, } \Delta}$	PcH ₂
Metod V	 Ftalonitril	$\xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta}$	PcM
Metod VI	 Ftalonitril	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, solvent, } \Delta}$	PcM
Metod VII	 Ftalonitril	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, Baz, Solvent, } \Delta}$	PcM

Tablo II.8 Devam Ftalosiyenin Genel Sentez Metodları



II.10.4.2 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları

Reaksiyon mekanizmasının detaylı analizine ulaşmak başlangıç maddelerinin çokluğu ve yüksek sıcaklığa bağlı olarak çok zordur. Buna rağmen ftalosiyanin için bir oluşum mekanizması önerilmiştir. Ftalonitril benzeri ftalik asit türevleri elde etmek için üre ile birlikte ftalikanhidritin transformasyonu açıklanmıştır, ancak mekanizma tamamen anlaşılamamıştır. Örneğin ara ürün 1 ve 2'nin oluşumu izoindolindiimin ve nikel (II) klorür'ün pentanol içindeki reaksiyonundan gerçekleşmiştir, ara ürün 3 için ise mukayese edilebilir bir elektrokimyasal metod geliştirilememiştir. Metalsiz ftalosiyaninler için template etkiye ihtiyaç yoktur, reaksiyon 4,5,6 ve 7 izole ara ürünler üzerinden gerçekleşir [38].

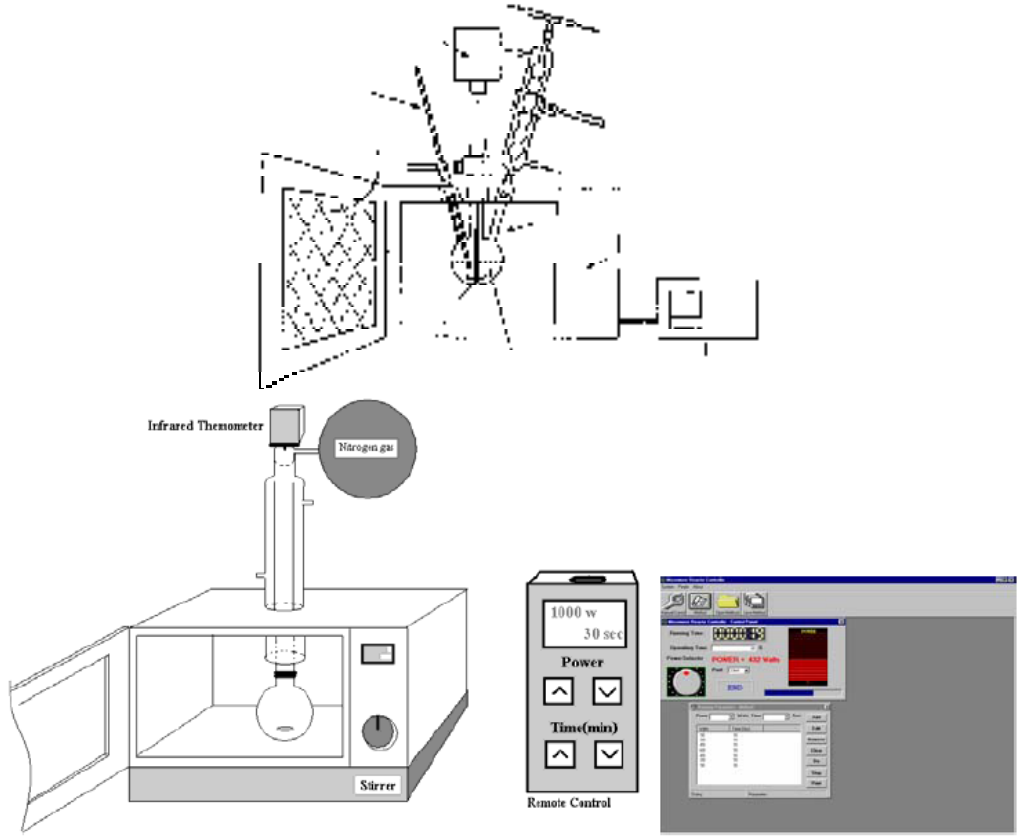


Şekil II.71 Ftalosiyanin Oluşumu Sırasında Meydana Gelen Ara Ürünler

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin oluşumu için farklı mekanizmalar aynı reaksiyon koşulları boyunca tartışılmıştır. Ftalosiyaninlerin oluşumu bir baz olan alkoksit varlığında çözelti içinde ftalonitril türevleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Template etki simetrik olmayan kalabalık gruplar içeren süstitüe ftalonitrillerden ftalosiyaninlerin oluşumunda farklı ürün karışımlarını en aza indirmek için kullanılmıştır [38].

II.10.4.3 Ftalosiyeninler İçin Önerilen Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyenin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980’li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlamıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [64,65].

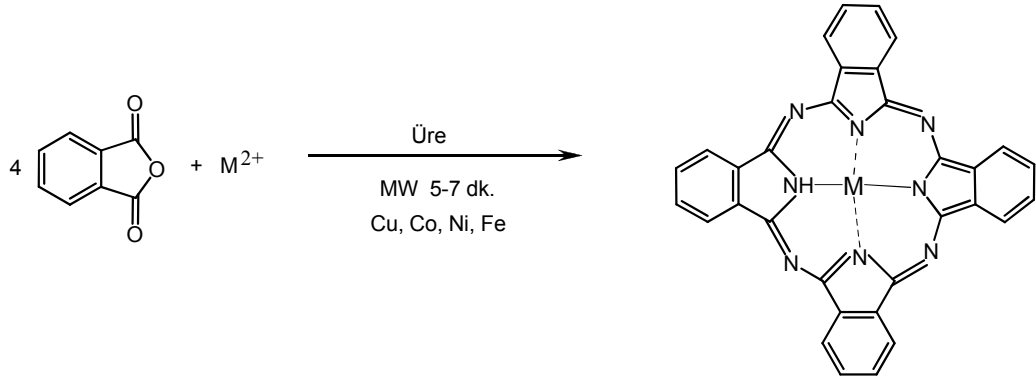


Şekil II.72 Mikrodalga ile Ftalosiyeninlerin Sentezi

Mikrodalga enerjisi kullanılarak ftalosiyeninlerin sentezi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda sürat kazanmaktadır.

1998 yılında A.Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzlarının üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi

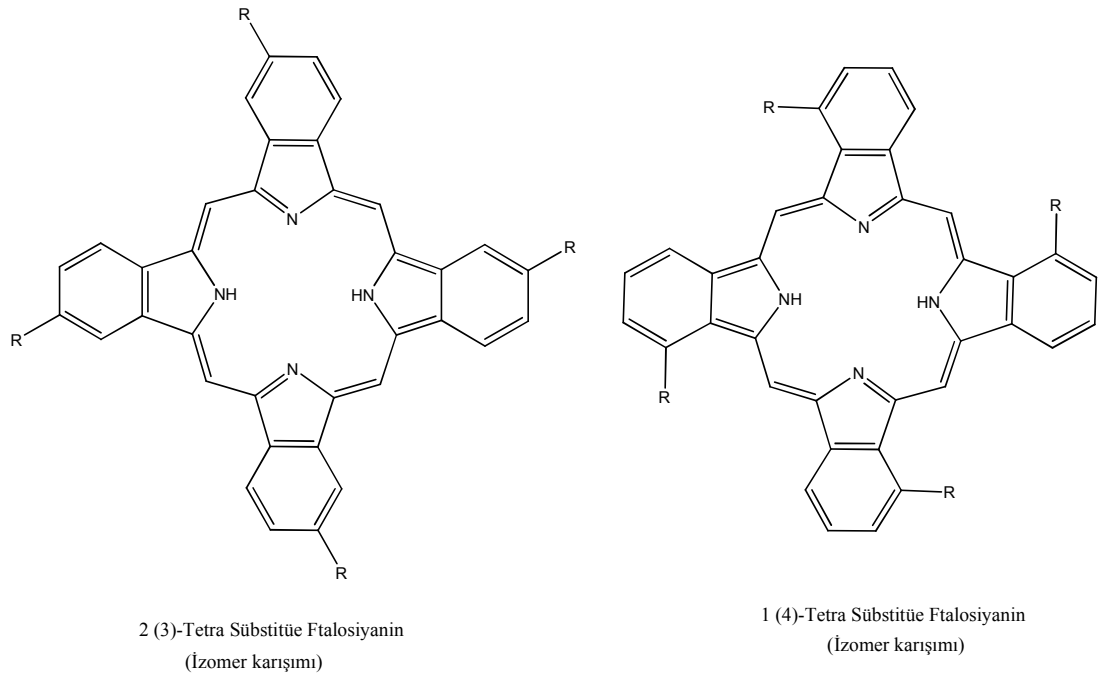
uygulayarak reaksiyona sokulması klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada süstitüe olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır (şekil II.73) [66].



Şekil II.73 Mikrodalga Enerjisi ile Ftalik anhidritten Ftalosiyanın Sentezi

II.10.5 Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar

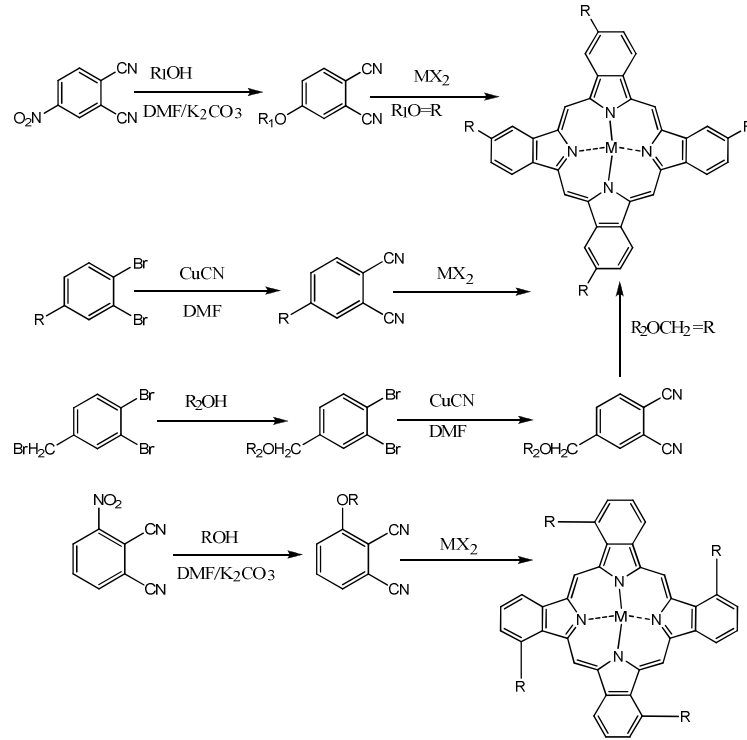
Tetra süstitüe ftalosiyanınlar süstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (şekil II.74).



Şekil II.74 Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar

Okta süstitüe ftalosiyanınların aksine tetra süstitüe ftalosiyanınlar dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler. Tetra süstitüe ftalosiyanınlar makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması, diğeri

ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [67-71]. 2,3-Tetrasübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (şekil II.75). Bu iki türev tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-Tetrasübstitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları 12,5% C_{4h} , 25% C_{2v} , 50% C_s ve 12,5% D_{2h} iken 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde bu oran merkez metal iyonuna ve periferel sübstitüentlerin yapısına bağlıdır.

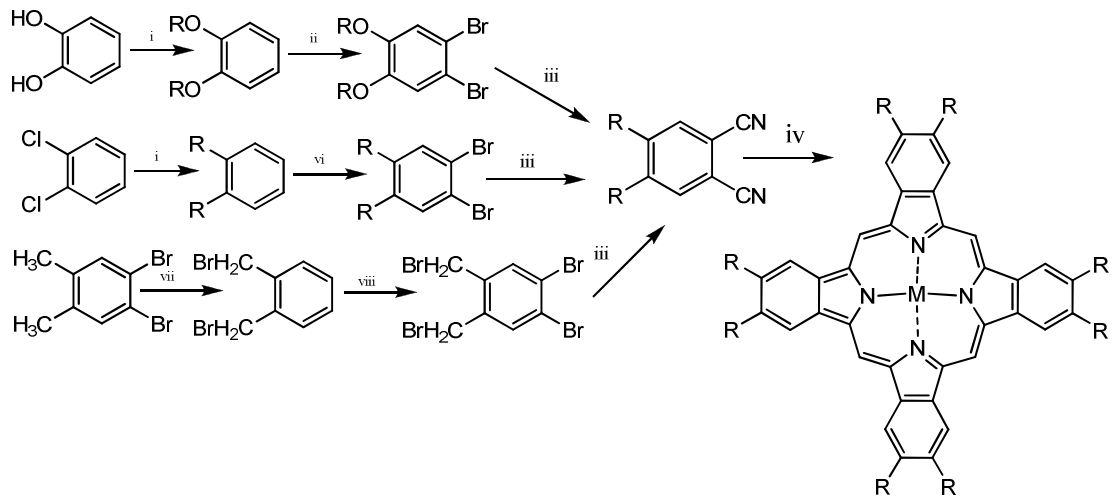


Şekil II.75 Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

II.10.6 Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler

II.10.6.1 Periferal okta(*op*)-sübstitüe ftalosiyeninler

Bu tek-izomerli ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (şekil II.76) [71].

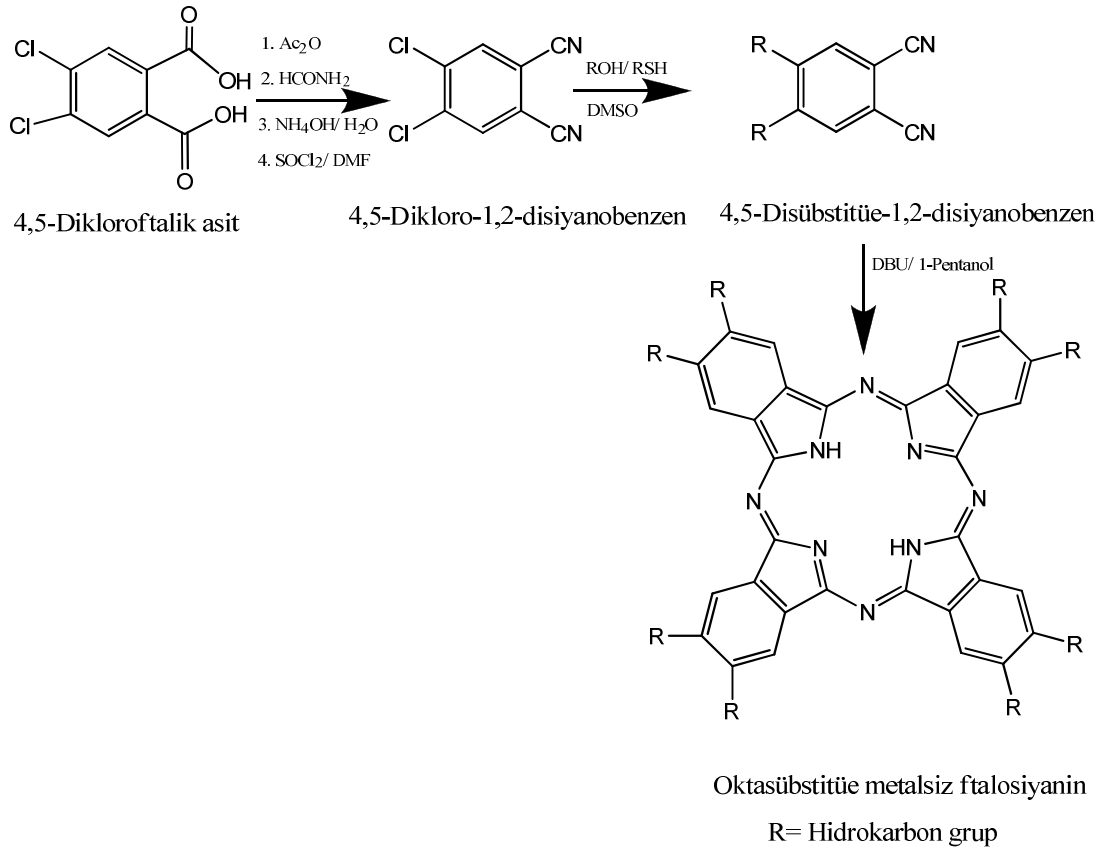


Şekil II.76 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklorometan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil Grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklorometan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.

II.10.6.2 Non-periferal okta(*onp*)-süstitüe Ftalosiyaninler

Non-periferal süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ise 2,3-disiyanohidrokinon'un alkollerle alkilenmesi sonucu oluşan 3,6-dialkiloksi-1,2-disiyanobenzenlerin ftalosiyaninlere dönüşümü ile gerçekleşmektedir.

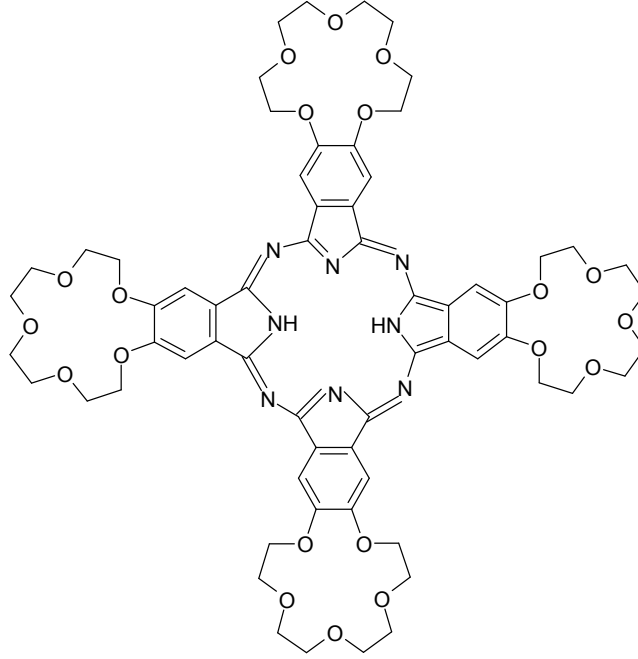
Wöhrle ve grubu benzer bir sentez olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyaninleri tasarlamışlardır (şekil II.77). Bu prosedür 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile O- ve S-nükleofillerin 4,5-disüstitüe-1,2-disiyanobenzen gibi oktasüstitüe ftalosiyaninleri veren reaksiyonunu içermektedir [34].



Şekil II.77 Okta Süstitüe Metalsız Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.10.7 Taç Eter Süstitüe Ftalosiyaninler

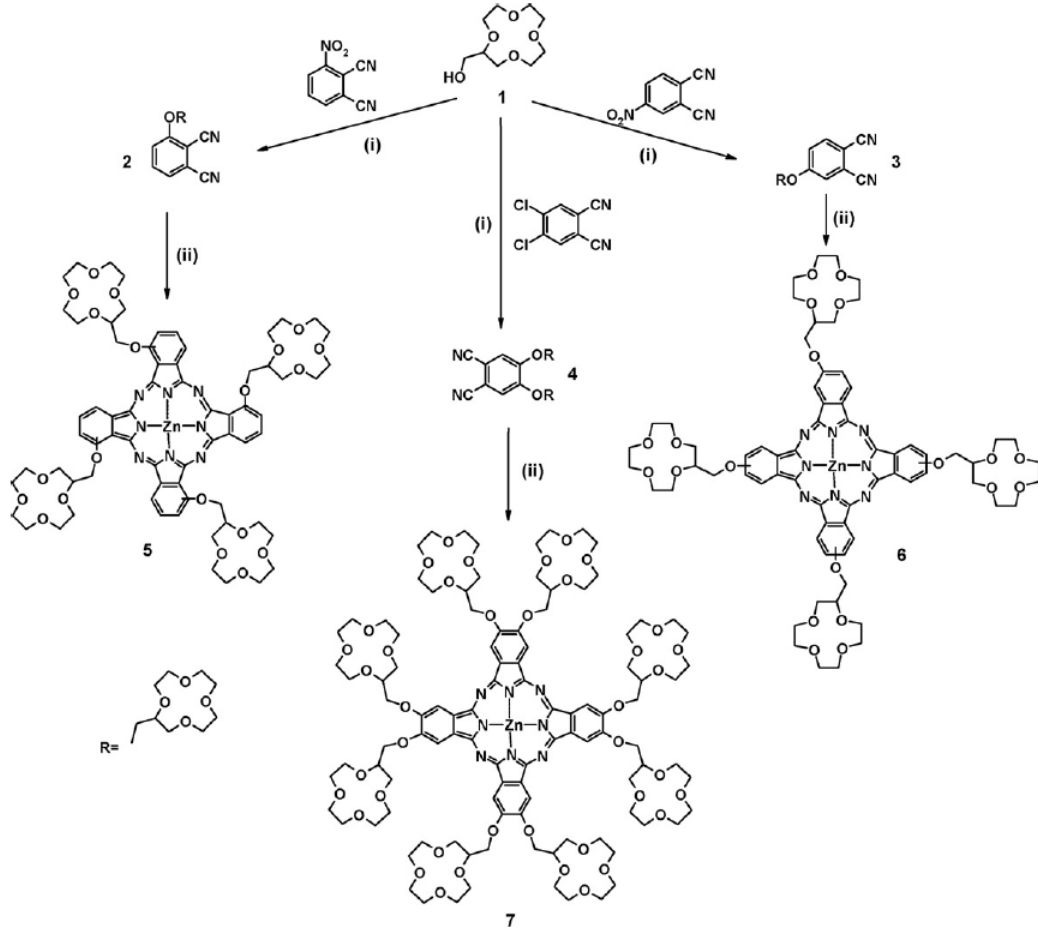
Periferal pozisyonlarında süstitüent içermeyen ftalosiyaninler güç çözünen bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyaninlerin özelliklerini inceleyebilmek için değişik süstitüent içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu nedenle taç eter süstitüe ftalosiyaninlerin sentezine ağırlık verilmiş ve 1986 yılında ilk taç eter ftalosiyanin sentezlenmiştir [33,72].



Şekil II.78 İlk Taç Eter Süstitüe Ftalosiyanin

Taç eterler çok dişli makrosiklik bileşiklerdir, “taç”ın katyonlara olan ilgisinden dolayı böyle isimlendirilmişlerdir. Karakteristik özellikleri organik solventlerde çözünebilir inorganik bileşiklerdir ve çözünürlüklerinin artmasıyla reaktiviteleri de artmaktadır. Her bir taç eter türü için katyonun gireceği boşluğun bir boyutu vardır. İlk kullanımları inorganik bileşikleri çözmek, taç eterlerin seçiciliğine bağlı olarak inorganik tuzları ayırmak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-membran ayrımı, hassas iyon elektrodlar ve faz transfer katalizi olarak sentezlerde kullanılmışlardır, taç eter süstitüe ftalosiyaninler solvent ve katyonla birlikte agregasyona karşı yüksek bir eğilim göstermektedirler. Bu tür taç eter süstitüe ftalosiyanin bileşikleri alkali katyonların kalorimetrik analizi için, seçici ekstraksiyon reaktifi olarak ve sıvı kristallerde kullanılırlar. Beşli taç eter halkalarının yığın halinde dizilmesiyle iyon kanalları oluşabilir ve iyonlar taşınabilir. Ftalosiyanin halkasında süstitüent olarak taç eter gruplarının seçilmesinin nedeni hücre içine kolaylıkla girebileceğinin

düşünülmektedir. Ayrıca taç eter süstitüe ftalosiyeninlerin potansiyel PDT ajanı olarak kullanılmaları hedeflenmektedir. Bu tür ftalosiyenin kompleksleri kanserin fotodinamik terapisi için gerekli olan yüksek singlet oksijen oluşturabilme kapasitesine sahiptirler [47]. Şekil II.79 da taç eter süstitüe çinko ftalosiyeninlere örnek verilmiştir.



Şekil II.79: Taç Eter Süstitüe Çinko Ftalosiyeninler (i) kuru K_2CO_3 , DMF, $50\text{ }^\circ\text{C}$, (ii) $175\text{ }^\circ\text{C}$, 350W, N,N-dimetilaminoetanol, $Zn(CH_3COO)_2$ [Mahmut Durmuş, Zekeriya Bıyıklıoğlu, Halit Kantekin, Synthetic Metals, (2009),159,1563-1571].

II.10.8 Ftalosiyeninlerin Özellikleri

II.10.8.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler düzlemsel aromatik makro halkalardır, karbon ve azot atomları boyunca 18π -elektron aromatik bulutu ile delokalize olmuşlardır. Ftalosiyeninlerin sanayideki uygulaması doğal koyu yeşil-mavi renklerinin bir sonucu olarak başlamıştır. Bunun sonucu olarak ftalosiyeninler uzun yıllardır tekstil ve mürekkeplerde boyar madde olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyeninler termal ve kimyasal olarak kararlıdır ve şiddetli elektromagnetik radyasyona dayanabilirler. Merkezi boşluktaki iki hidrojen atomu 70°'den fazla metalle yer değiştirebilir. Makro halka çevresine ve aksiyel pozisyonlara çeşitli süstituentler bağlanabilir. Ftalosiyeninlerdeki çoğu yapısal değişimler π -sisteminin varlığının bir sonucudur [35].

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin dezavantajları organik çözücülerde ya da sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte ftalosiyenin iskeletinin periferik ve non-periferik pozisyonlarına alkil ya da alkiloksi gruplarının bağlanmasıyla çözünürlük artmaktadır. Tetra süstitüe ftalosiyeninler oktasüstitüe ftalosiyeninlerden daha fazla çözünmektedir. Oktasüstitüe sistemlerin tersine, tetrasüstitüe ftalosiyeninler monosüstitüe ftalonitriller ya da diiminoizindolin başlangıç maddelerinden sentezleri sırasında yapısal izomelerin bir karışımı olarak bulunurlar. Tetrasüstitüe makro halkaların süstituent pozisyonu iki çeşittir (non periferik ve periferik) bunlar farklı fiziksel ve kimyasal davranışlarından dolayı ayırt edilebilirler.

Çinko ftalosiyenin kompleksleri çok ilgi çekicidir, çünkü takdir edilebilir derecede yüksek triplet yarılanma ömrü ve kuantum verimine sahiptir. Uzun yarılanma ömrü bir çok avantajlar sunmaktadır. Metalli ftalosiyenin halkasındaki periferik ve non- periferik süstituentlerin triplet kuantum verimi ve yarılanma ömrünü etkilemesi beklenmektedir [37].

4-Süstitüe ftalonitrilden 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra süstitüe ftalosiyeninler sentezlenirken, 3-süstitüe analogundan 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetra süstitüe ftalosiyeninler sentezlenmiştir. 4,5- Dikloroftalonitrilden okta süstitüe ftalosiyeninler sentezlenmiştir her iki durumda da tetra süstitüe ftalosiyeninler için dört yapısal izomer karışımı bulunmuştur. İzomer karışımları C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h} moleküler simetrisi olarak dizayn edilmiştir. 2(3)-Süstitüe bileşikler için beklenen izomer karışım miktarları %12,5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12,5 D_{2h} 'dir. 1(4) süstitüe kompleksler için kompozisyon merkezdeki metal iyonuna ve periferik süstituentin yapısına bağlıdır [42].

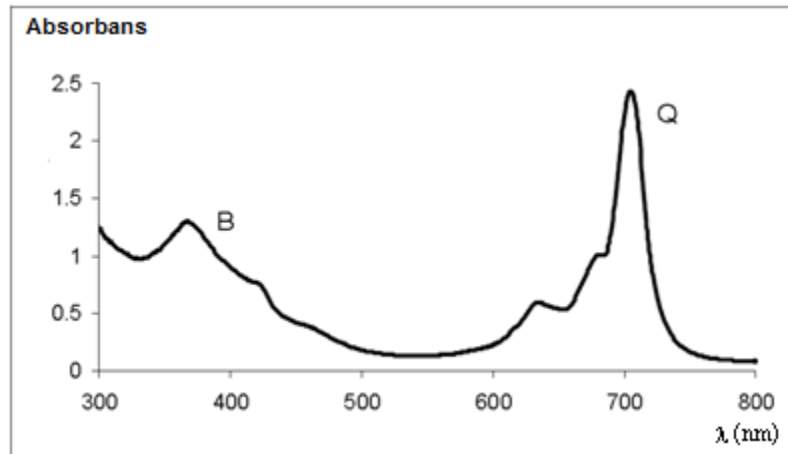
- ❖ 3- Nitroftalonitrilden sentezde → non-periferik süstitüe ftalosiyenin (α -Süstitüe Pc) oluşur.
- ❖ 4-Nitroftalonitrilden sentezde→ periferik süstitüe ftalosiyenin (β -Süstitüe Pc) oluşur [42].

Ftalosiyenin çözünürlüğü fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinin incelenmesi için çok önemlidir. Ftalosiyenin özellikleri sadece ligand üzerindeki süstitüentin doğasından etkilenmez (elektron veren ya da çeken grup), ligand merkezindeki metal iyonundan da etkilenir. Çözünürlük Pc halkasının çevresindeki makrosiklik gruplar ve alkil, alkoksil, fenoksil gibi çözünürlüğü artırıcı farklı süstitüentlerin ilavesiyle değiştirilebilir [45]. Uzun alkil, alkiloksi ya da alkiltiyo zincirli periferel süstitüsyon apolar solventlerde çözünür ftalosiyenin ürünleri verir. Tersine karboksi ya da kuaterner amonyum grupları geniş pH aralığında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü artırırlar. Ayrıca periferel konumda tetraaza-, tetraoksa-monoaza- ve diazadioksa- makro halkaları ile birleşen ftalosiyeninler çeşitli metal kompleksleriyle multinükleer kompleksler oluştururlar [53]. Elektronik sistemlerinden dolayı Pc halkası klasik yer değiştirme reaksiyonları vermez, fakat çeşitli fonksiyonel gruplarla süstitüe olabilir [58].

Ftalosiyenin halkası üzerindeki süstitüent pozisyonları erime noktasını etkilemektedir. Genellikle non-periferel alfa (α) süstitüe ftalosiyeninler periferel β -süstitüe ftalosiyeninlerden daha düşük erime noktasına sahiptirler. Bundan dolayı sentezlenen non-periferel alfa (α) okta süstitüe bileşikler oda sıcaklığında çoğunlukla sıvıdırlar [60].

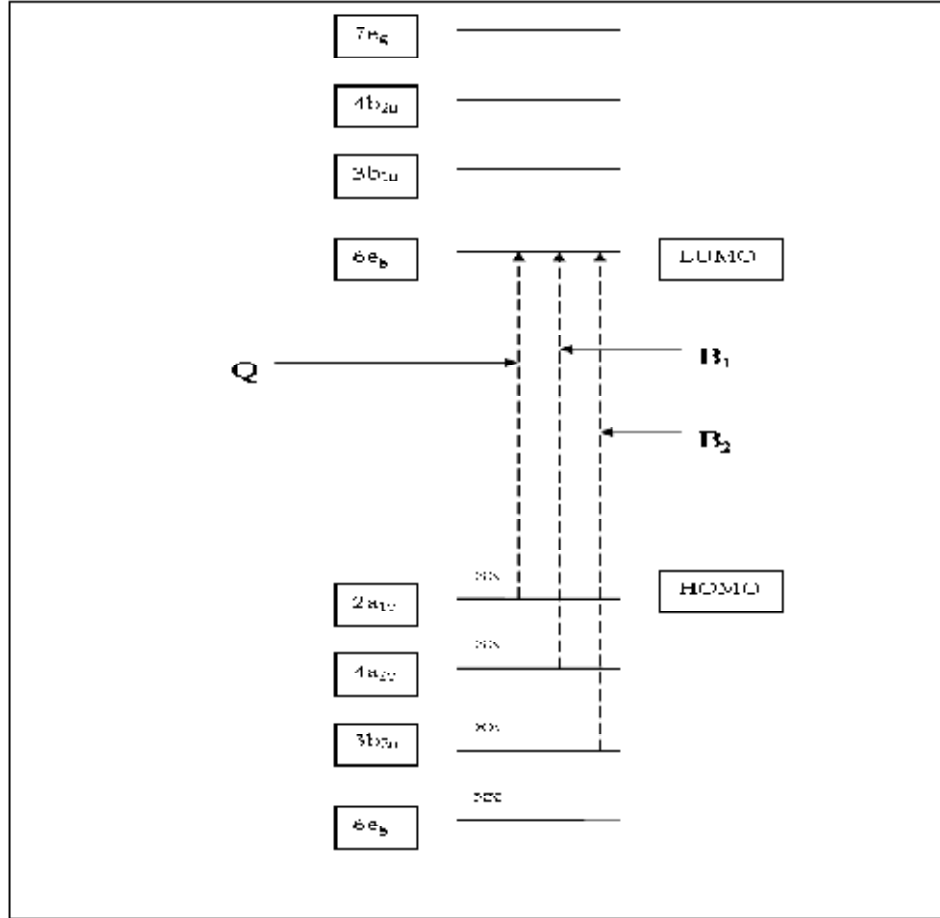
II.10.8.2 Spektroskopik Özellikleri

Tipik metalli ftalosiyeninlerin ultraviole visible (UV-VIS) absorpsiyon spektrumu delokalize olmuş halka sistemi içindeki geçişlerden kaynaklanan farklı bantlar olarak gösterilmiştir (şekil II.80) [34].



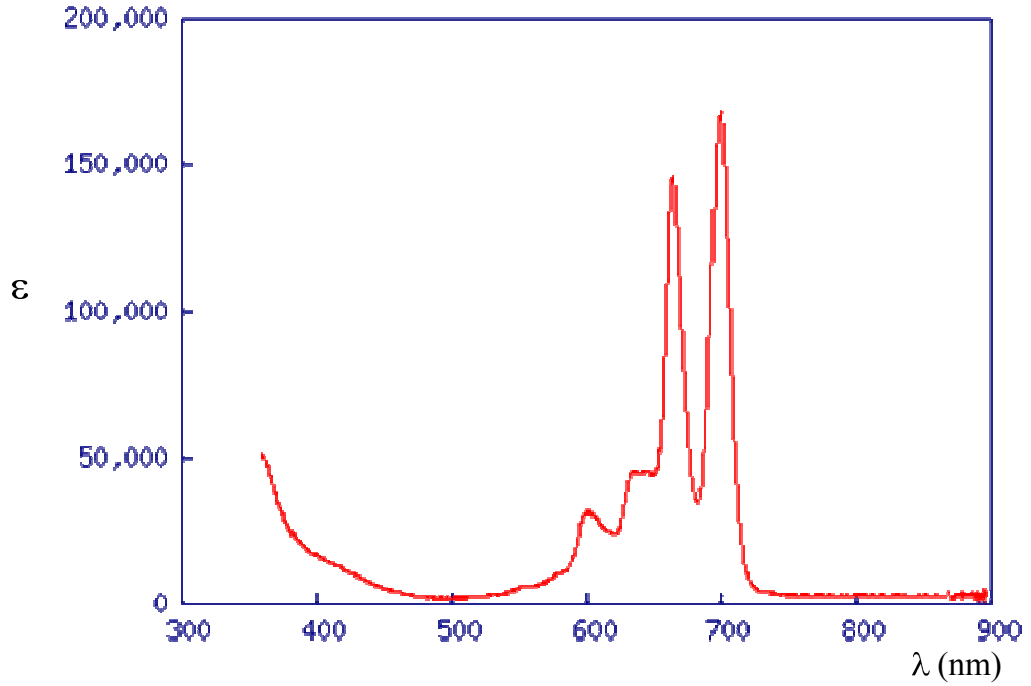
Şekil II.80 B ve Q Bantları Gösterilen Metalli Ftalosiyeninlerin Klasik Absorpsiyon Spektrumu

Metalli ftalosiyaninlerde aşağı yukarı 650-750 nm de görünür bölgenin sonunda yer alan Q bandı D_{4h} simetrisine sahiptir. Bu simetri ftalosiyanin halkasındaki (Pc^{2-}) HOMO orbitalinden (en yüksek enerjili moleküler orbital) LUMO orbitaline (en düşük enerjili moleküler orbital) yapılan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinin bir sonucudur. UV bölgesinin en sonundaki (300-350 nm de) mavi dalga boyundaki daha az şiddetli bantlar B bantları (soret) olarak adlandırılır. B bantları $\pi \rightarrow LUMO$ geçişlerinin bir sonucudur. Bu iki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kaynağı şekil II.81 de gösterilmiştir [34].



Şekil II.81 Ftalosiyanin Komplekslerindeki B ve Q Bantlarının Oluşumunun Gösterildiği Elektronik Geçiş Spektrumu, (x bir elektronu simgelemektedir).

Metalsiz ftalosiyanin durumunda ise orbitaller dejenere olmuştur. İndirgenmiş D_{2h} moleküler simetrisine sahiptir. Bundan dolayı Q-bandı ikiye yarılr. Molekülün spektrumunda ilave bantlar görülebilir, bunlar metalden liganda ya da liganddan metale doğru olan yük geçişleri veya dimerik komplekslerin π -sistemleri arasındaki eşleşmeden doğmaktadır [38].



Şekil II.82 Süstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

Ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumu genellikle çözücüye ve konsantrasyona bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlar ya da yüksek protik karakterli çözücülerde agregatlar oluşturur. Ayrıca elektron verici bir grubun varlığı Q-bandında batakmik kaymaya ve çevredeki hacimli süstitüentler ise agrege olmuş türlerin oluşumunun engellenmesiyle keskin Q-bandı'nın oluşmasına neden olur.

Kobalt ve çinko ftalosiyaninler yüksek enerjili alanda keskin absorpsiyon piki verirler ve omuz hemen hemen hiç oluşmaz [40].

Agregasyon genellikle monomerden dimere doğru eş düzlemde halkaların birleşmesi olarak tanımlanır ve konsantrasyona (artan konsantrasyonlarla birlikte agregasyon da artar), çözücünün doğasına, süstitüentlerin doğasına, kompleks yapan metal iyonlarına ve sıcaklığına bağlıdır. Agrege olmuş durumda kompleksleşmiş ftalosiyanin halkalarının elektronik yapısı temel ve uyarılmış durumdaki elektronik yapılarının bozulmasına neden olmuştur.

Genellikle metalli ftalosiyanin komplekslerinde agregasyona bağlı pik maviye kaymaktadır. Bununla birlikte agregasyonun çözeltideki daha az genel çeşidi (j tipi agregasyon) kırmızıya kayan pik olarak görülmektedir. Protonlanmaya bağlı olarak simetrideki azalma Q-bandının ikiye yarılmasına neden olur, protonlanmamış Pc'ler D_{4h} simetrisine sahiptirler [42].

Azot atomlarının mono protonlanması; mono, di-, tri-protonlanmış formlar için simetriyi düşürür, Q bandı ikiye yarılr ve batakrmik kayma gözlenir. Tetra protonlanmış türler yeniden D_{4h} simetrisine dönmektedir. Diklorometan (DCM) ve kloroform gibi solventler az bir miktar HCl içerdğinde içteki azot atomlarının protonlanmasıyla protonlanmış metalli ftalosiyanin türevleri oluşur. Bunlar normal Pc molekülünden daha düşük simetriye sahiptir ve Q bandı ikiye yarılr. Gerçekte pik Q-bandına göre kırmızıya kayar [42].

Oksijen ya da sülfür köprülü tetra süstitüsyon, süstitüe olmamış türevleriyle karşılaştırıldığında ~10-15 nm daha yüksek dalga boyuna kaydığı görünür. Süstitüe olmamış ZnPc'nin 673 nm de absorpsiyon bandı verdiği tespit edilmiştir [55].

Sterik olarak hacimli alfa (α)- pozisyonundaki süstitüsyonda β -pozisyonundaki süstitüsyona göre agregasyona eğilim en aza indirgenmiştir [60].

Ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumlarının ise makro halkalı π -sistemine bağlı olarak geniş diamagnetik halka oluşturdukları bilinmektedir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Aksiyel bağlı ligandların sinyalleri yüksek alana doğru genişçe bir kayma gösterirler. Yüksek alana kaymalar makrosiklik halkadaki protonların çevresine bağlıdır. Bu özellik NMR kaymalarının belirteci olarak kullanılır. Düzlemsel ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumu agregasyon olgusuna bağlı olarak farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda aromatik ve merkezi halka protonlarının kaymalarını göstermektedir. Agregasyon aksiyel ligandların ya da 1,4-pozisyonuna uzun alkil zincirlerinin eklenmesiyle azaltılabilir [38].

II.10.9 Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri ve Karakterizasyonları

II.10.9.1 Genel Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyaninler süblimasyon ya da derişik sülfürik asitte çözüp su ile çöktürerek saflaştırılabilir. Bu klasik saflaştırma metodu ısıya ve aside karşı yüksek kararlılığa sahip ftalosiyaninler için kullanılabilir, su ya da organik solventler kullanarak basit yıkama teknikleri ya da ekstraksiyon prosesleri kullanılabilir.

Çözünürlüğü fazla olan süstitüe ftalosiyaninleri genel saflaştırma metodlarıyla ayırmak mümkündür, saflaştırma genelde alümina ya da silikajel dolgu maddesi kullanarak kolonda yapılır. Kristallendirme ve ekstraksiyon prosedürleri kullanılabilir. Molekül ağırlığının artması termal kararlılığın azalmasına ve süblimasyonun zorlaşmasına neden olur. Bununla birlikte süstitüe ftalosiyaninler

için termal kararlılık asitlere doğru azalabilir, bunun için saflaştırma işleminde sülfürik asitle muamele tavsiye edilmemektedir [38].

II.10.9.2 Karakterizasyonları

Ftalosiyanın optik ve elektrokimyasal özellikleri kimyasal yapısının doğasına bağlıdır. Örneğin ftalosiyanın uyarılmış halleri düzlemsel π -yapılarından etkilenmiştir. Ftalosiyanın karakterizasyonunda modern analitik metodlar kullanılmıştır. Kütle spektroskopisi, infrared spektroskopisi ve elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi.

a) Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi (MS) doğrudan kompleksin molekül ağırlığını ölçer. 1960'lardan 1980'lere kadar elektron impact (EI) metodu kullanılmıştır. EI-MS ftalosiyanın çok kısıtlı bir bölgesinde kullanılmaktadır. Daha sonra FAB ve ikinci iyon kütle spektrometrik (SIMS) teknikleri geliştirilmiştir. Pek çok periferik ve aksiyel süstitüe ftalosiyanın bu tekniklerle karakterize edilmişlerdir. Şuanda ise elektro sprey iyonizasyon (ESI) ya da matrix- assisted laser desorption ionization (MALDI) soft iyonizasyon teknikleri geliştirilmiştir [52].

b) FAB ve SIMS Metodları

FAB ve SIMS teknikleri genellikle yüksek molekül ağırlıklı türlerin tayininde kullanılmaktadır. Örnek matrix ile muamele edilir ve ksenon, argon ya da sezyum atomlarıyla bombardıman sonucu iyonize hale geçer. FAB ve SIMS teknikleri, soft iyonizasyon metodlarından daha basit parçalara ayrılmaktadır. Süstitüe olmamış metalli ftalosiyanın FAB analiz sonuçları tablo II.9 da özetlenmiştir.

Tablo II.9 Sübstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyaninlerin FAB-MS Sonuçları
(Matriks: H₂SO₄/H₃PO₄)

Metal	M ⁺	İyon pikleri
H ₂	514	[H ₂ Pc] ⁺ , [H ₂ Pc + H] ⁺ , [H ₂ Pc + O] ⁺ , [(H ₂ Pc + O) + H] ⁺ , [H ₂ Pc + H ₂ O] ⁺ , [H ₂ Pc + O ₂] ⁺ , [(H ₂ Pc + O ₂) + H] ⁺
Fe	568	[FePc] ⁺ , [FePc + H] ⁺ , [FePc + O] ⁺ , [(FePc + O) + H] ⁺ , [FePc + H ₂ O] ⁺ , [FePc + O ₂] ⁺ , [(FePc + O ₂) + H] ⁺
Co	571	[CoPc] ⁺ , [CoPc + H] ⁺ , [CoPc + O] ⁺ , [(CoPc + O) + H] ⁺ , [CoPc + H ₂ O] ⁺ , [CoPc + O ₂] ⁺ , [(CoPc + O ₂) + H] ⁺ , [Pc + 3H] ⁺
Ni	570	[NiPc] ⁺ , [NiPc + H] ⁺ , [NiPc + O] ⁺ , [(NiPc + O) + H] ⁺ , [NiPc + H ₂ O] ⁺ , [NiPc + O ₂] ⁺ , [(NiPc + O ₂) + H] ⁺
Cu	575	[CuPc] ⁺ , [CuPc + H] ⁺ , [CuPc + O] ⁺ , [(CuPc + O) + H] ⁺ , [CuPc + H ₂ O] ⁺ , [CuPc + O ₂] ⁺ , [(CuPc + O ₂) + H] ⁺
Zn	576	[ZnPc] ⁺ , [ZnPc + H] ⁺ , [ZnPc + O] ⁺ , [(ZnPc + O) + H] ⁺ , [ZnPc + H ₂ O] ⁺ , [ZnPc + O ₂] ⁺ , [(ZnPc + O ₂) + H] ⁺
Pb	720	[Pc + 3H] ⁺

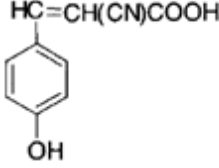
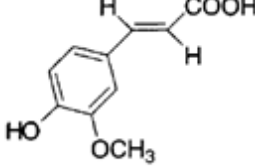
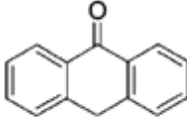
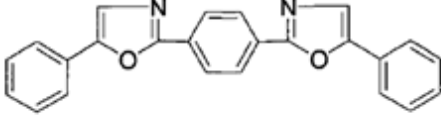
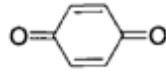
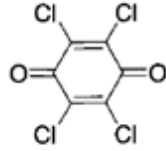
c) Lazer ablasyon Metodu

Lazer ablasyon uçuş zamanlı (TOF) MS ftalosiyanin birleşikleri için daha az kullanılan bir metoddur. Ftalosiyaninlerin kimyasal yapıları üzerinde önemli sonuçlar verir. İyonizasyon mekanizması donmuş çözelti örneklerinin ışınlandırılması esaslıdır [52].

d) MALDI Metodu

MALDI, soft iyonizasyon tekniklerinden ortaya çıkmıştır. Molekül ağırlığı 200000'in üzerindeki büyük bioorganik ve sentetik organik moleküllerin kütlelerinin tayinine olarak sağlanmaktadır. MALDI tekniği ultraviyole (görünür) bölgede absorpsiyon yapan matriks üzerine örneğin uygulanması esasına dayanır. Matriks ve örnek karıştırılır ve bir levha üzerine yayılır. Vakum altında örnek matriks molekülleri ile homojen olarak dağılır. Darbeli lazer vuruşu (pulse laser shot) matriks moleküllerini uyarır, bu sırada örnek molekülleri hızlıca buharlaşır. Matrix seçimi moleküler iyon sinyallerinin açıkça gözlenebilmesi için çok iyi seçilmelidir. Tablo II.10 ftalosiyaninler için kullanılabilecek matriks örneklerinin özetini vermektedir.

Tablo II.10 Ftalosiyeninler İçin Kullanılan MALDI Matriks Örnekleri

Matriks	Yapı
Siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA)	
Trans-4-hidroksi-3-metoksi sinnamik asit (Ferrulik asit)	
1,8,9-Antrasentriol (Ditranol)	
1,4-Bis(5-feniloksazol-2-il)benzen (POPOP)	
1,4-Benzokinin (BQ)	
2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinin (TCQ)	

e) ESI Metodu

ESI ftalosiyenin kimyasında soft iyonizasyon tekniği olarak bilinmektedir. Örnek içeren çözelti bir elektrik alan varlığında kapiler çubuk içine yerleştirilir. ESI tekniğinde matriks kullanılmaz. Protik solventler tercih edilir. Ftalosiyeninler için genellikle solvent olarak metanol içeren kloroform kullanılır [52].

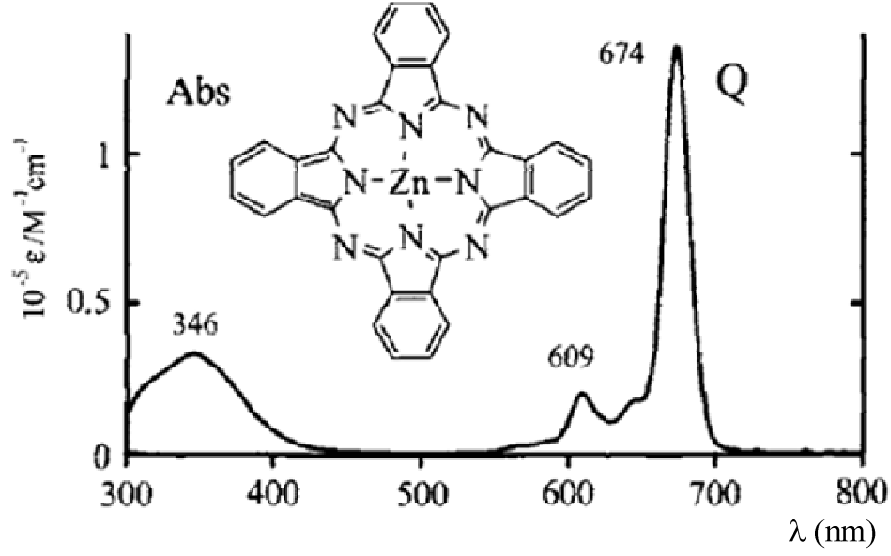
f) IR Spektroskopisi

IR spektroskopisi moleküler yapı karakterizasyonu için kullanılan en önemli analitik metoddur. D_{4h} simetrisine sahip süstitüe olmamış metalli ftalosiyeninler de $Ni > Co > Fe > Cu > Zn$ sırasında yüksek frekanslardan düşük frekanslara kayma olur.

g) Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Elektronik absorpsiyon spektrumu ftalosiyeninlerin en önemli özellikleri ile ilgili spektral bilgi sağlar. D_{4h} simetrisine sahip tipik metalli ftalosiyeninler görünür

bölgede (~ 650-700 nm) en düşük enerjide tekli bir Q-bandı ve ~300-500 nm de daha az şiddetli B-bandı (soret bandı) verir [52].



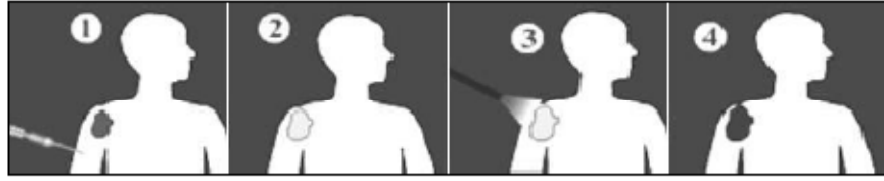
Şekil II.83 Sübstitüe Olmamış Çinko Ftalosiyanın'ın Absorpsiyon spektrumu

II.10.10 Ftalosiyanınların Biyolojik Önemi

Son birkaç yıldır ftalosiyanınler fotodinamik kanser tedavisinde fotouyarıcı olarak kullanılmaktadır [8].

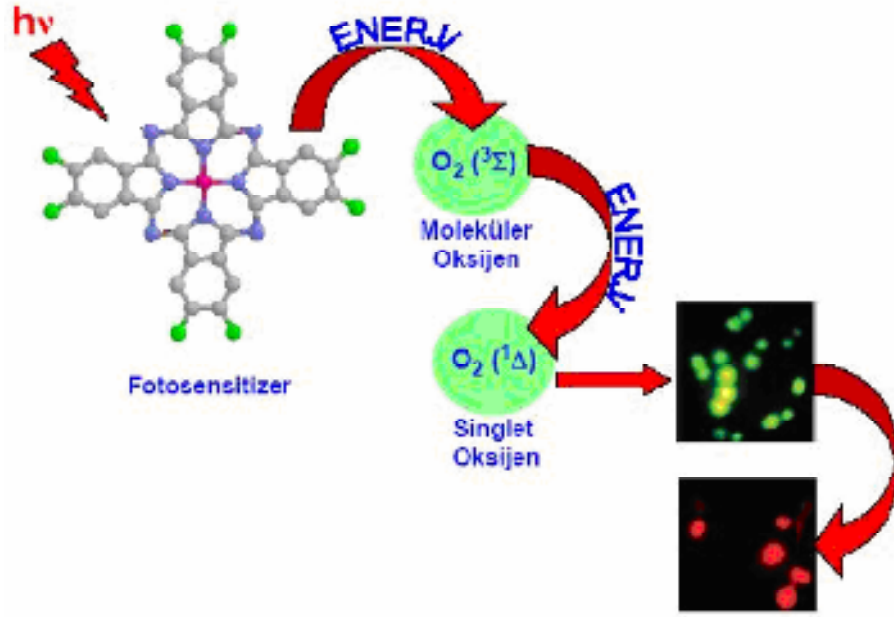
Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; cerrahi, kemoterapi, ve radyoterapidir. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı cerrahi yöntemle alınabilir. Cerrahi müdahale öncesi kişiye genellikle genel anestezi uygulanmaktadır. Büyük bir cerrahi müdahale geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi cerrahi müdahale sonrası ağrı olabilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç tedavisi yöntemidir. Kemoterapi genellikle birkaç ay boyunca, iki veya üç haftalık aralıklarla, her seans birkaç saat olmak üzere birkaç gün uygulanır. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır. Radyoterapi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi

yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşıma yönünde çalışmaya özendiren ilaç (immunoterapi) tedavileri de yapılmaktadır. Son yıllarda bu üç ana geleneksel kanser tedavi yöntemine ek olarak bazı kanser tiplerinde fotodinamik terapi de yer almaya başlamıştır. Fotodinamik terapi A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA) hematoporfirin (HpD) türevi olan fotofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır. PDT, ışığa duyarlı ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrib edilmesi esasına dayanır (şekil II.84). Işığa duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [73].



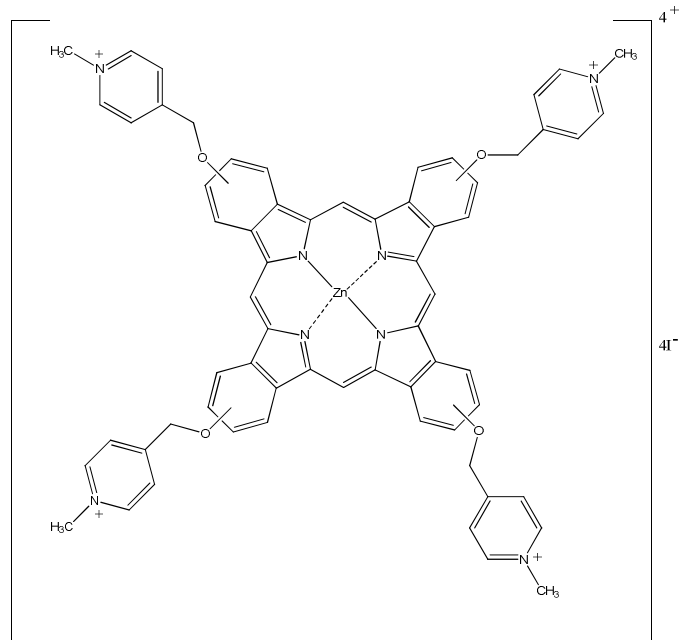
Şekil II.84 Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri, triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotouyarıcılar fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla, sülfonat, karbonat, fosfonat ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının ftalosiyanin halkasına periferik ya da non-periferik olarak bağlanmaları ile suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikleri elde etmek mümkündür [73].

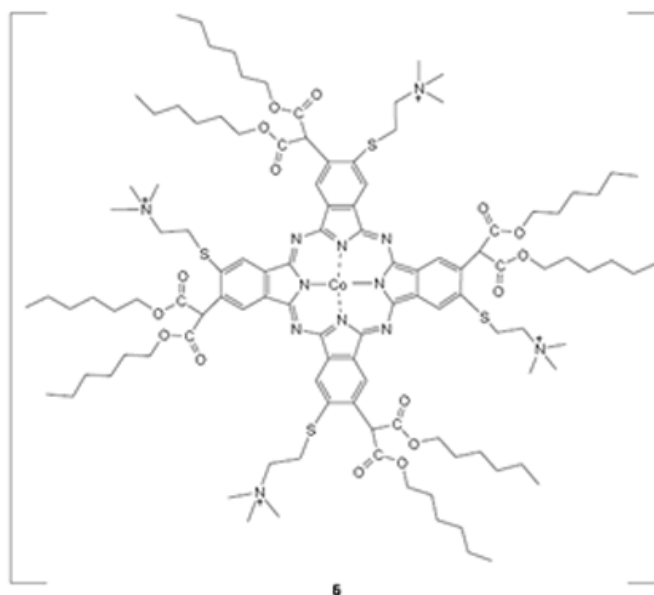
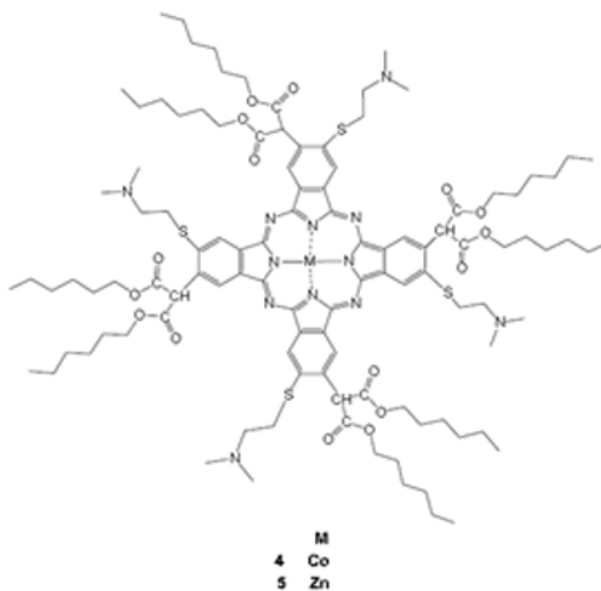
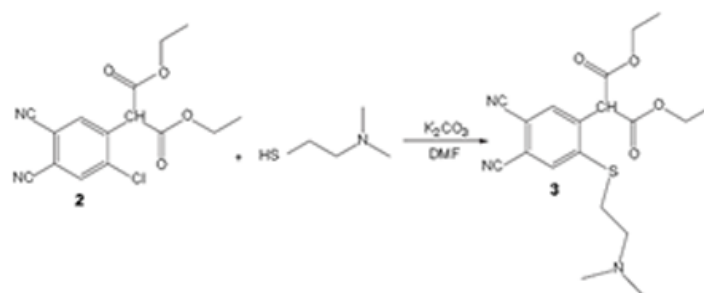


Şekil II.85 Fotodinamik Terapi Yöntemi İle Kanser Tedavisi

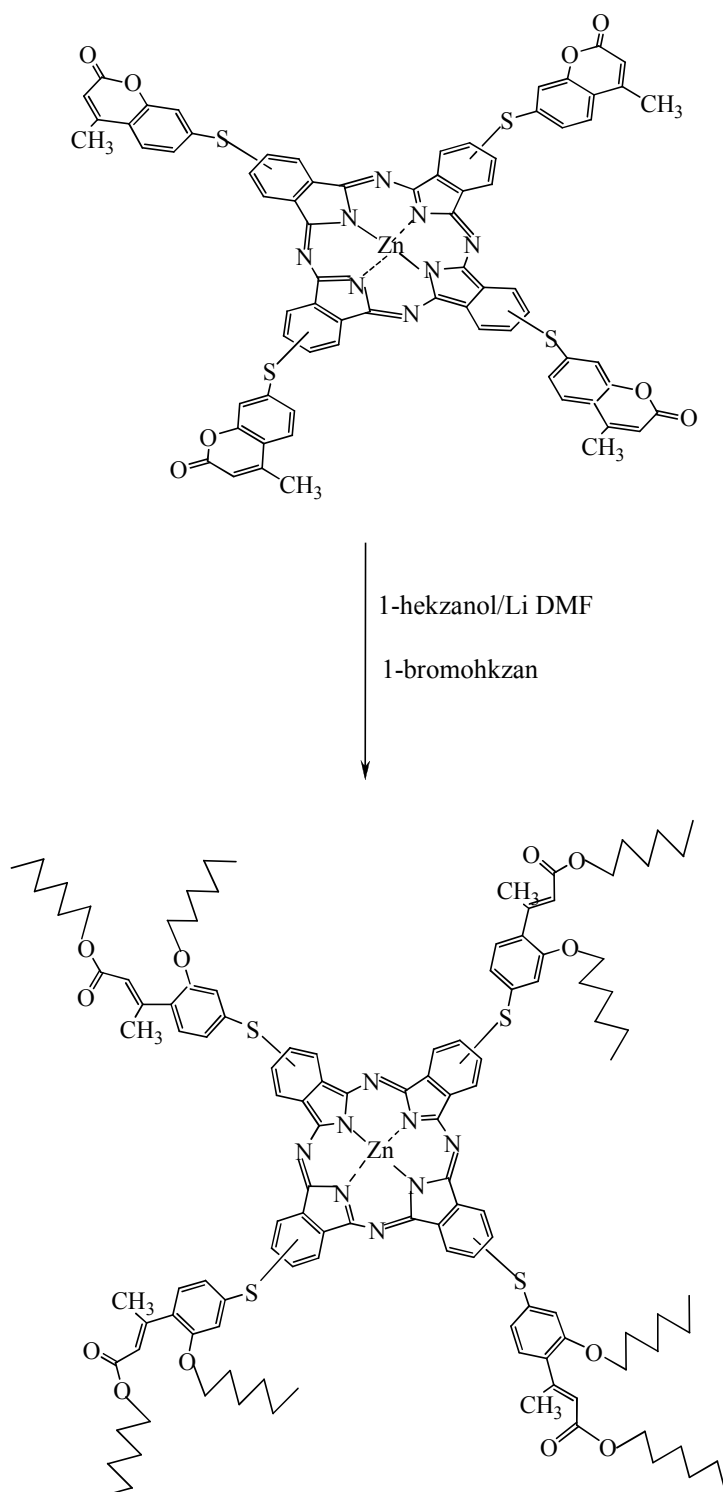
II.10.11 Suda ve Polar/Apolar Solventlerdeki Çözünürlüğü Arttırmaya Yönelik Sentezlenen Biyolojik Aktivite Esaslı Ftalosiyaninler



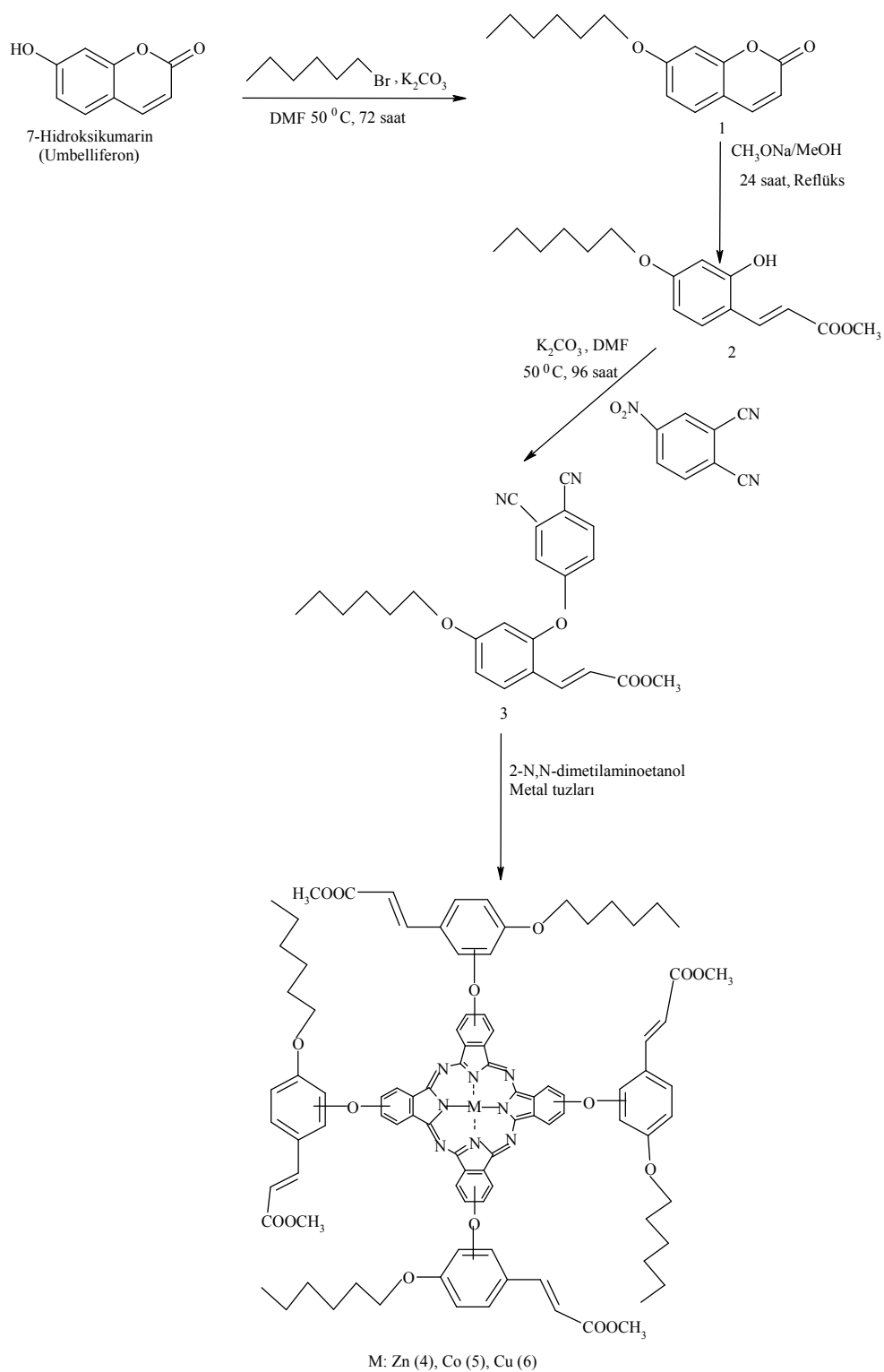
Şekil II.86 H.R. Pekbelgin Karaoğlu, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak, “Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine”, *Dyes and Pigments*, 76, (2008), 231-235, [8].



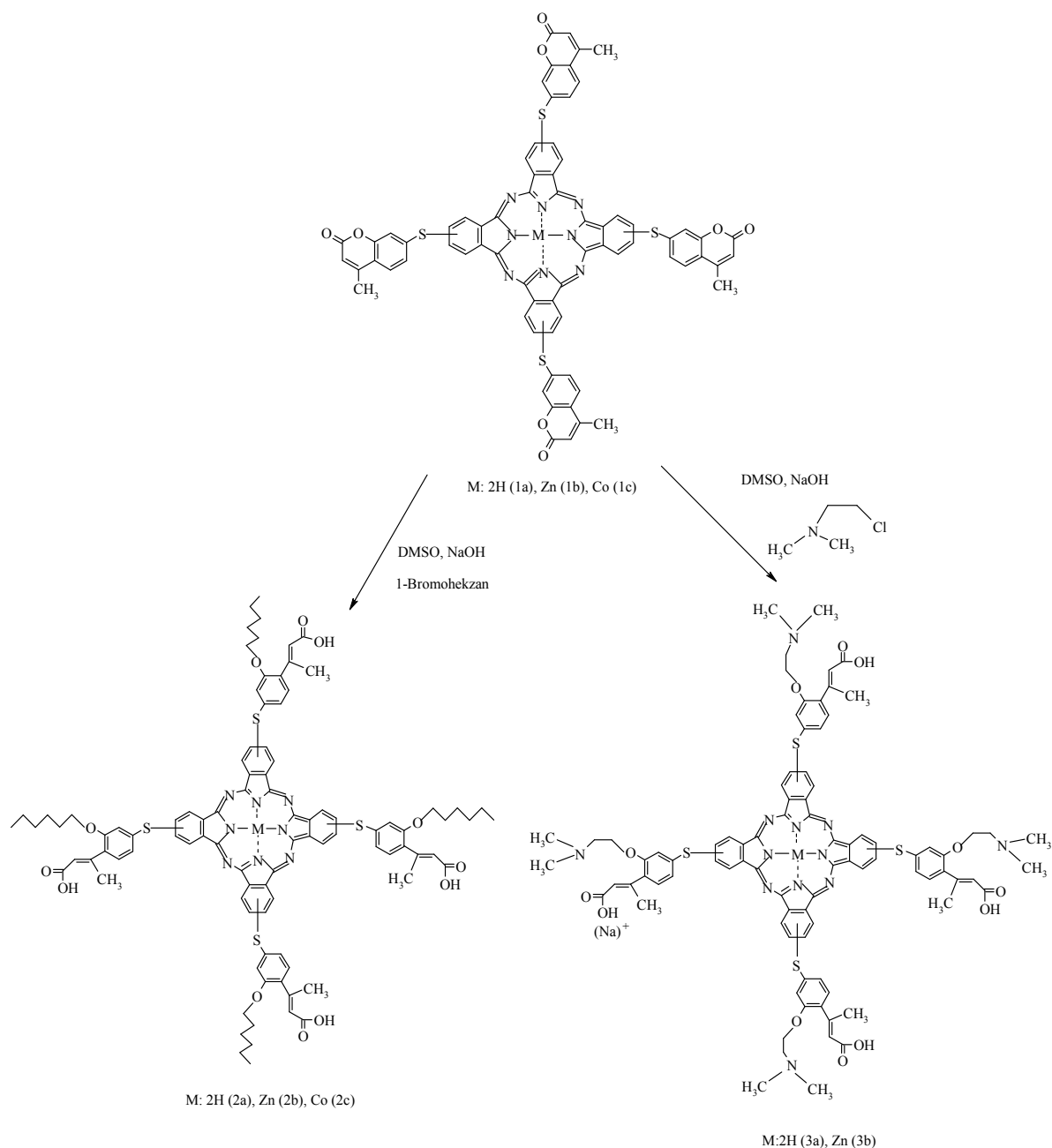
Şekil II.87 Hatice A.Dinçer, Atıf Koca, Ahmet Gül, M.Burkut Koçak, “Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents”, *Dyes and Pigments*, 76, (2008), 825-831, [40].



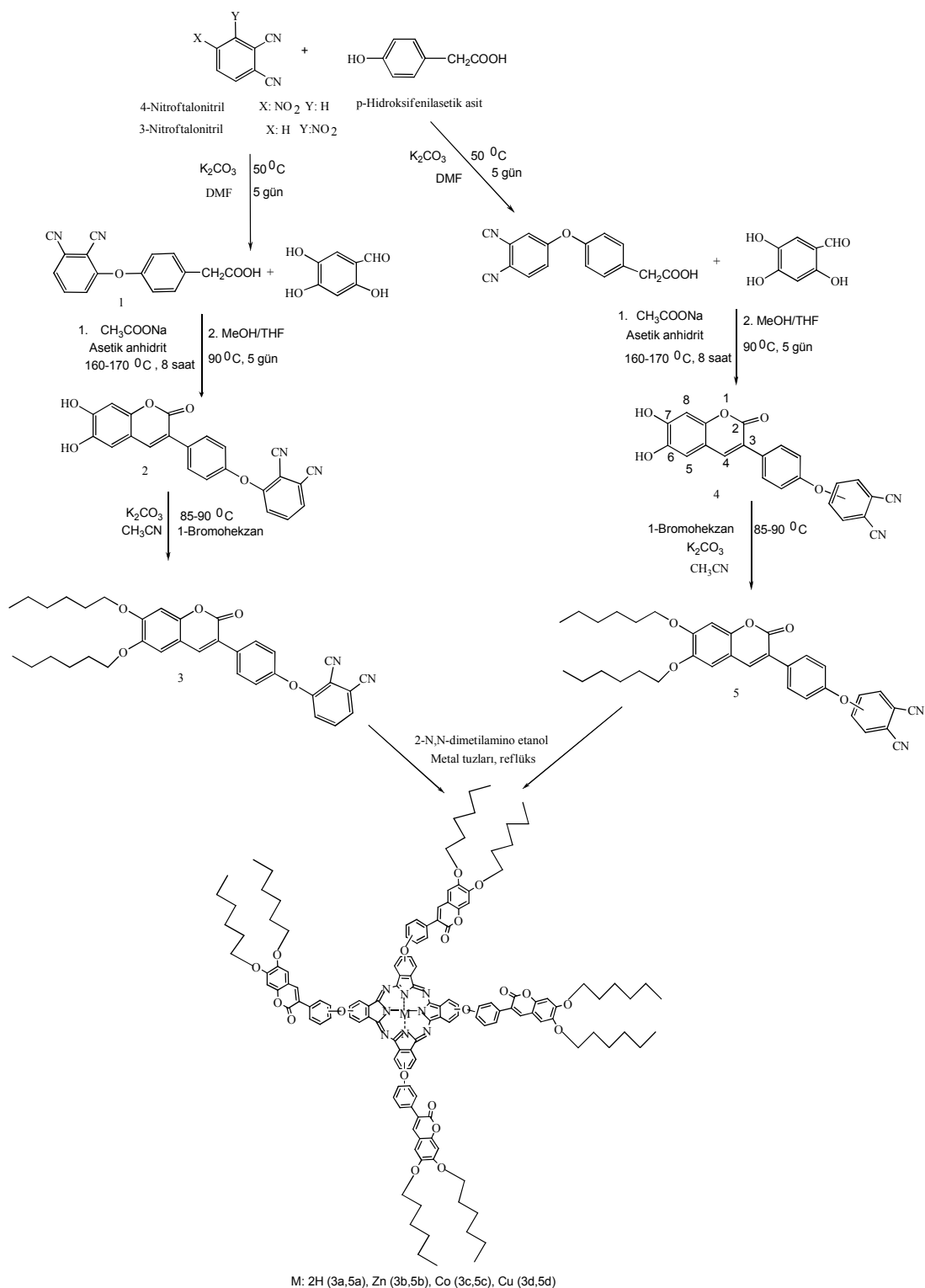
Şekil II.88 Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents”, *Dyes and Pigments*, 76, (2008), 249-255, [55].



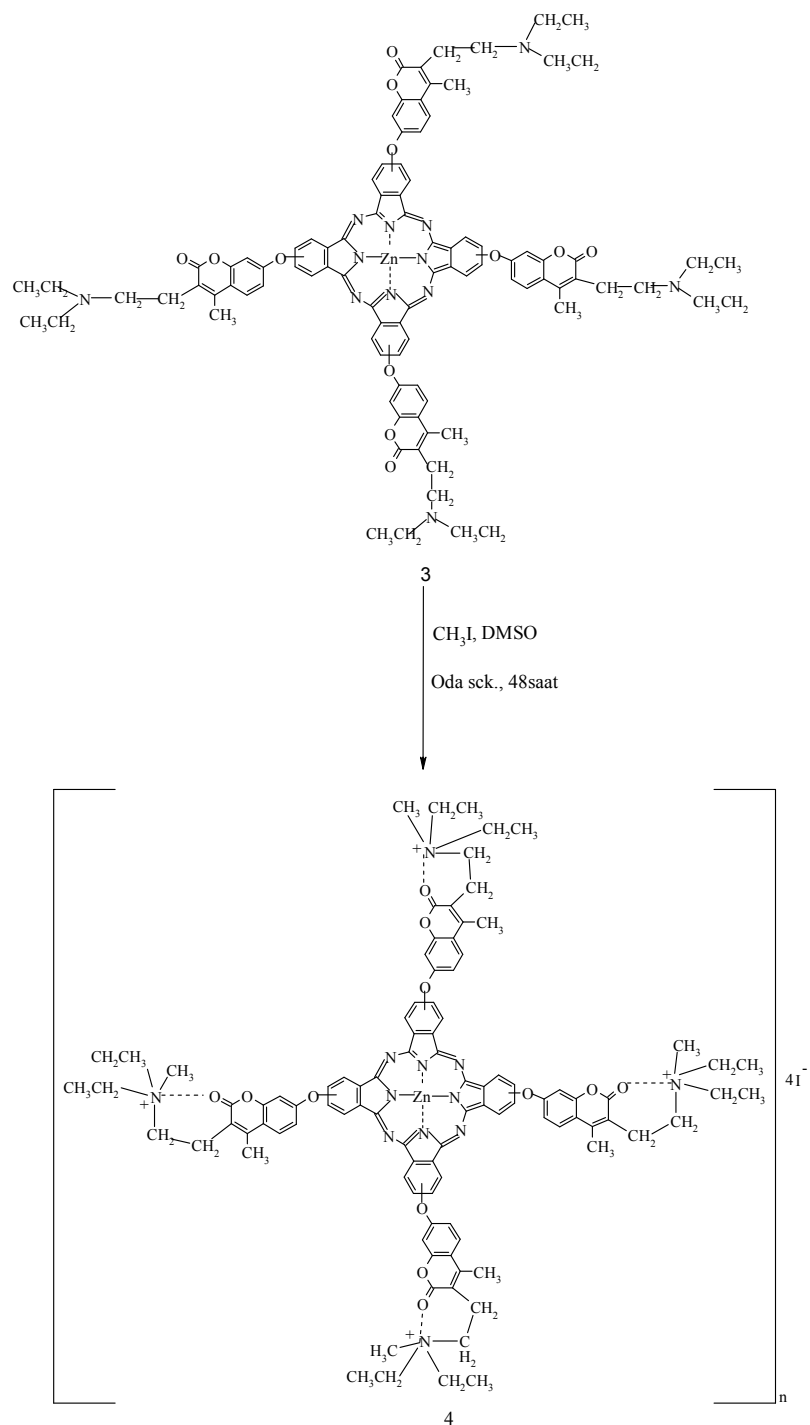
Şekil II.89 A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya and Mustafa Bulut, “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxyacrylate functionalities”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, (2009), 13, 739–746, [56].



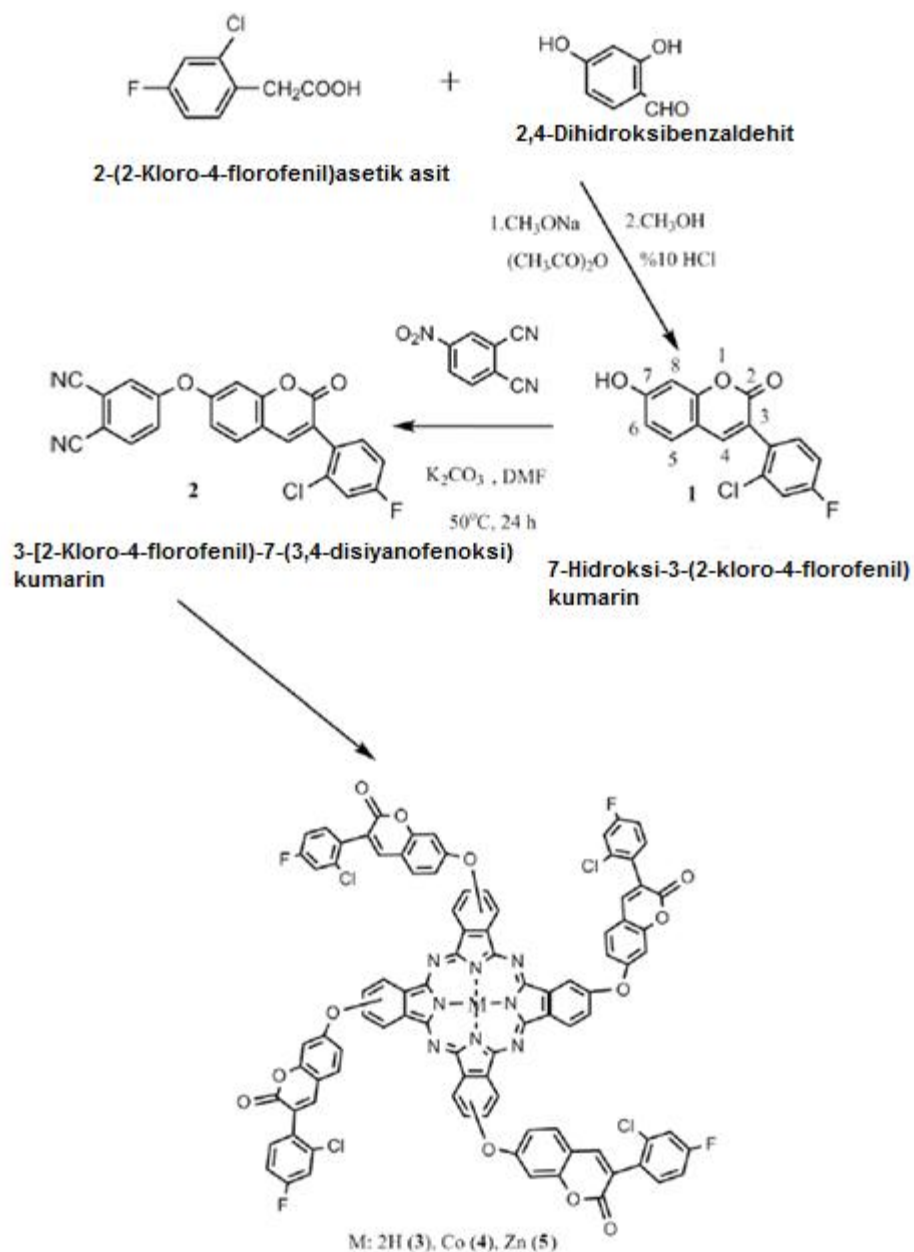
Şekil II.90 Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Ozkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinylthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, *Polyhedron*, 28 (2009), 33–42, [57].



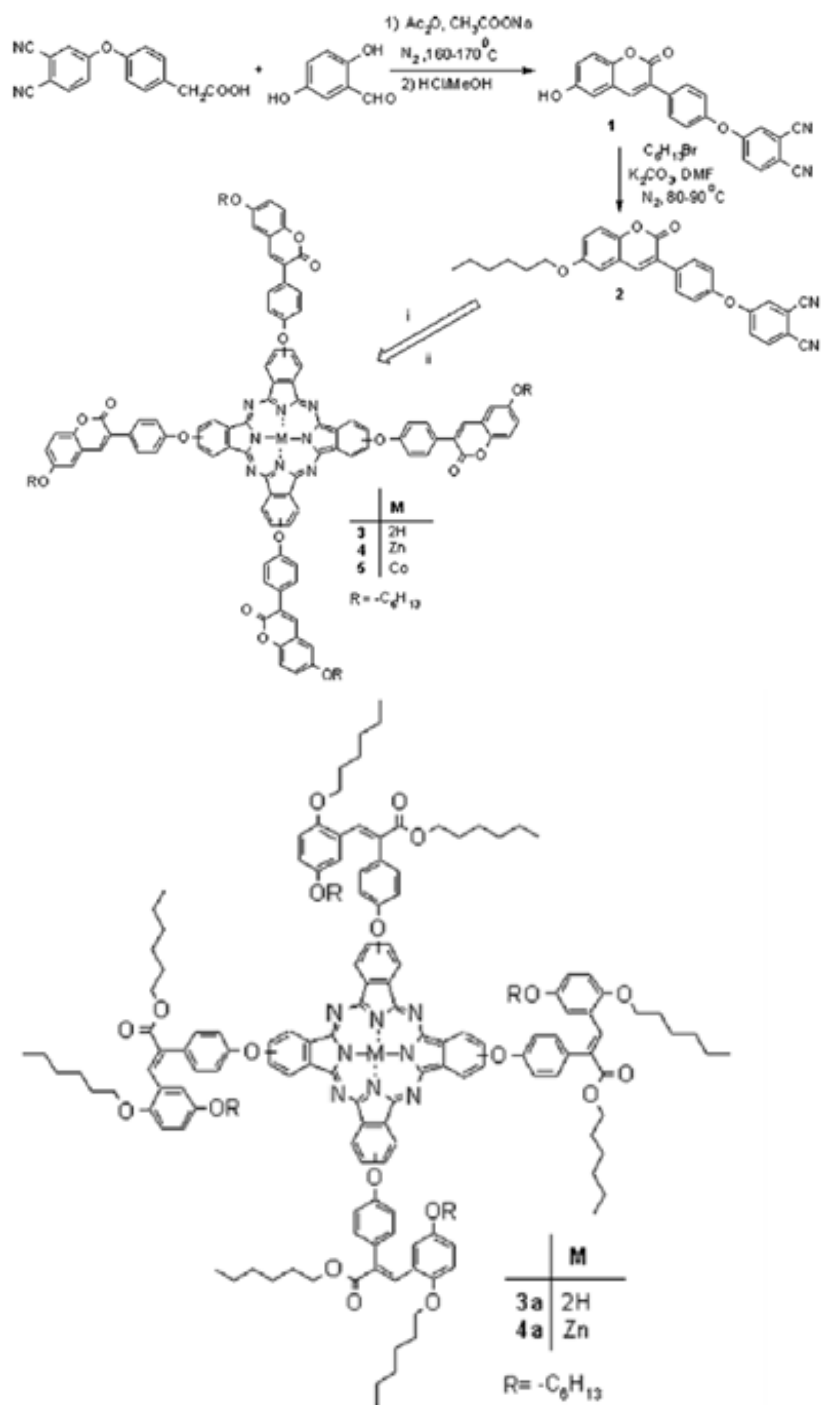
Şekil II.91 Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel α - or β -tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines”, Polyhedron 28 (2009) 3129–3137, [58].



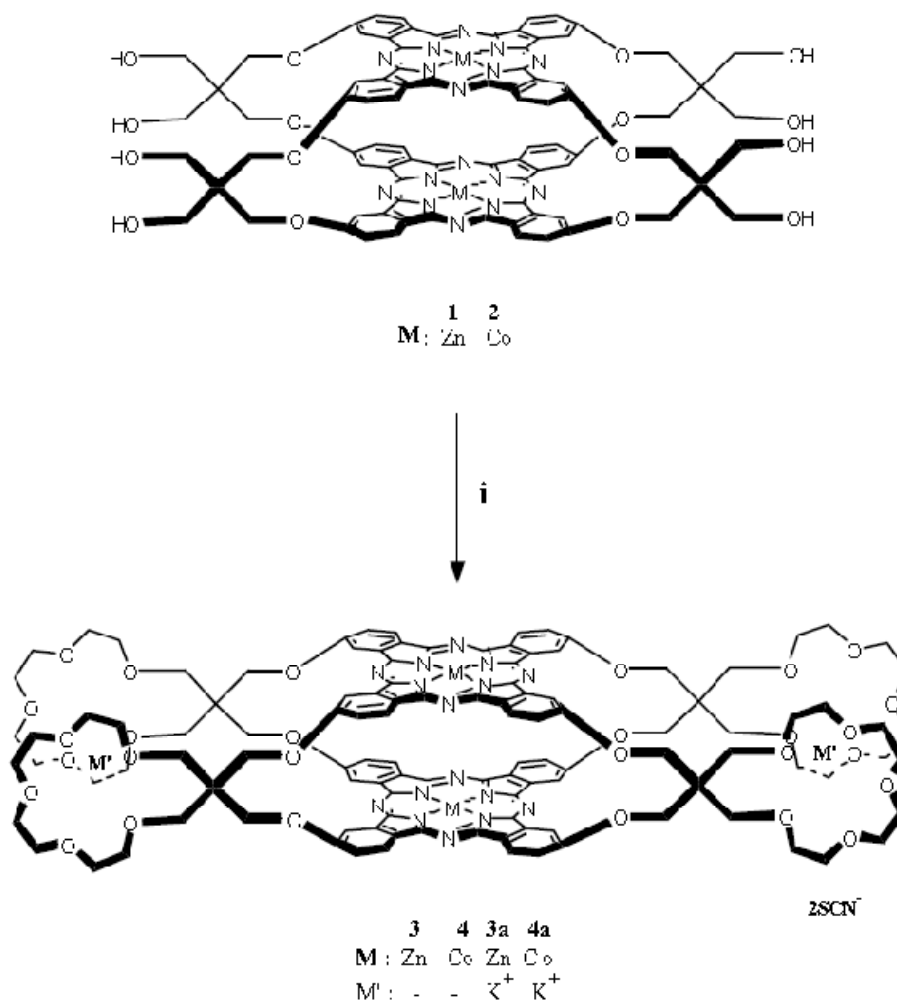
Şekil II.92 Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin” *Polyhedron*, 27 (2008) 3625–3630, [59].



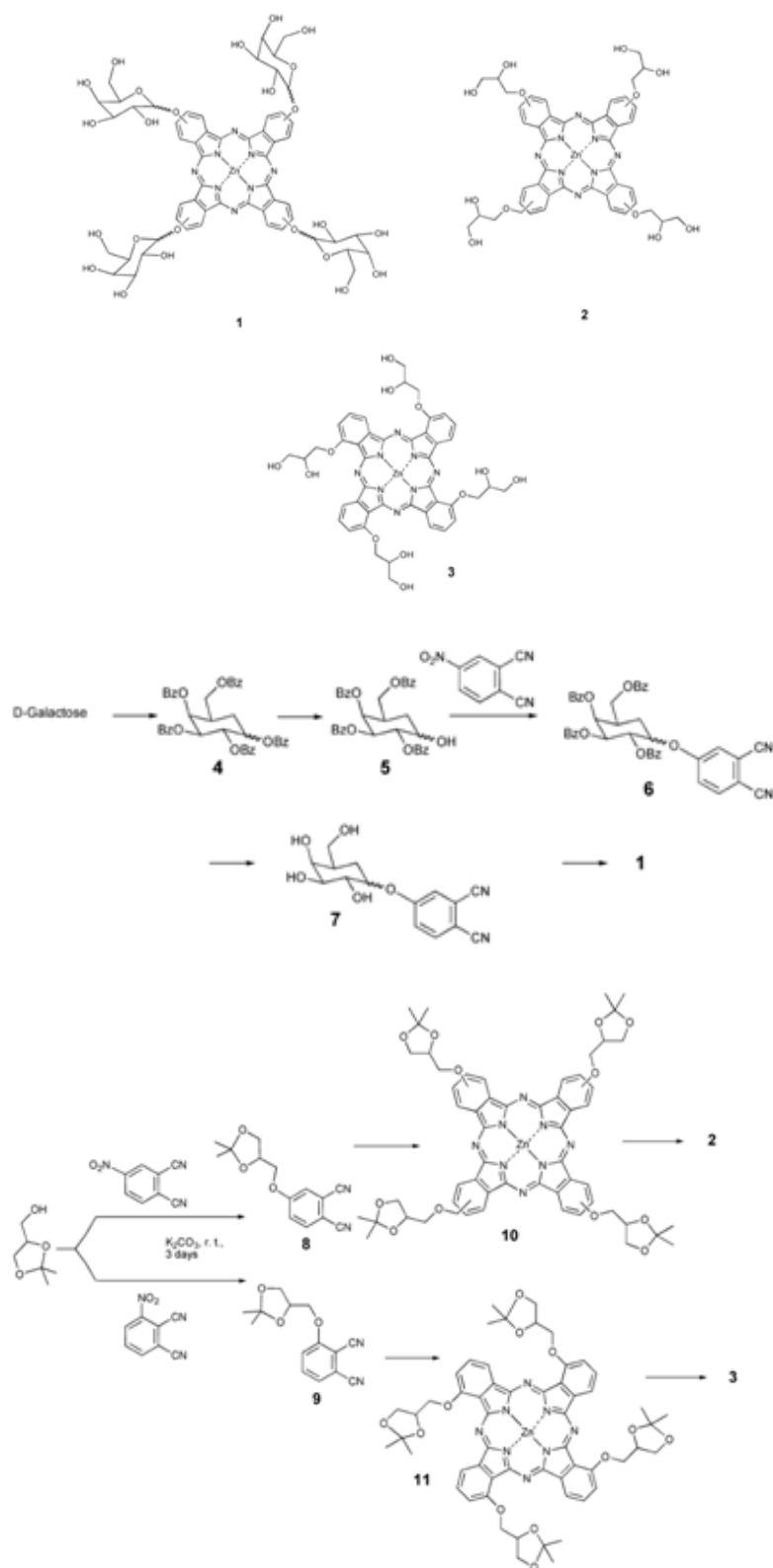
Şekil II.93 Aydın Alemdar, Ali Rıza Ozkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, *Polyhedron*, (2009), 28, 3788-3796, [61].



Şekil II.94 Meryem Camur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Guney, “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”, *Polyhedron*, 28, (2009), 233–238, [74].



Şekil II.95 Metin Özer, Ahmet Altındal, Bekir Salih, Mustafa Bulut, Özer Bekaroğlu, “Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups”, Tetrahedron Letters 49 (2008) 896–900, [75].



Şekil II.96 Yunus Zorlu, Mahmut Ali Ermeýdan, Fabienne Dumoulin, Vefa Ahsen, Huguette Savoie Ross W. Boyle, “Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (3), (2009), 312-318, [76].

BÖLÜM III

III.1 DENEYSEL BÖLÜMDE KULLANILAN KİMYASALLAR ve CİHAZLAR

Tablo III.1 Sentezlerde Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelligi
4,5-Dikloroftalik asit	Aldrich	179884-250G	Susuz
Asetik anhidrit	Acros	149490010	Susuz
Dietil eter	Acros	176830010	Susuz
Formamid	Acros	205820010	Susuz
P ₂ O ₅	Acros	215750025	Kuru
%25 NH ₄ OH	Acros	255210010	Sentez amaçlı
SOCl ₂	Acros	382660010	Kuru
Dimetil formamid (DMF)	Acros	116220010	Susuz
H ₂ SO ₄	Acros	133610010	Sentez amaçlı
HNO ₃	Acros	124660010	Sentez amaçlı
Ftalimid	Acros	131100010	Kuru
3-Nitroftalik anhidrit	Acros	168990250	Kuru
NaHCO ₃	Acros	123360010	Kuru
7-Merkapto-4-metilkumarin	Aldrich	63759-5G	Saf
Etil alkol	Acros	397690010	Susuz
Metil alkol	Acros	177150025	Susuz
N-N-Dimetilamino etanol	Acros	116180010	Susuz
Hekzanol	Acros	120790010	Susuz
DBU	Aldrich	33482-250ML-F	Susuz
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Acros	207640010	Kuru
Etil asetat	Acros	149470010	Susuz
Tetrahidrofuran (THF)	Acros	181500025	Susuz
Aseton	Acros	177170010	Susuz

Tablo III.1 devam Sentezlerde Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros	405370500	Kuru
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros	193570050	Kuru
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Acros	295520010	Susuz
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros	293062500	Kuru
Kinolin	Acros	132190010	Susuz
2-Merkaptoetanol	Acros	125470010	Kuru
Kloroform (CHCl_3)	Acros	158210010	Susuz/Kolon için
Diklorometan (CH_2Cl_2)	Acros	390700010	Susuz
2-Kloroetanol	Acros	180960010	Kuru
%37 HCl	Acros	423790025	Sentez amaçlı
1-Bromohekzan	Acros	107045000	Kuru
NaOMe	Acros	173120025	Kuru
<i>p</i> -Hidroksifenil asetik asit	Acros	121711000	Kuru
2,4,5-Trihidroksi benzaldehit	Acros	345940050	Saf
CH_3COONa	Acros	149610010	Kuru
Asetik asit (CH_3COOH)	Acros	124040025	Teknik
Na_2CO_3	Acros	123670010	Kuru
Trietilenglikolditosilat	Acros	291430250	Kuru
Tetraetilenglikolditosilat	Aldrich	341703-50G	Kuru
Asetonitril	Acros	149520010	Susuz
K_2CO_3	Acros	198040010	Kuru

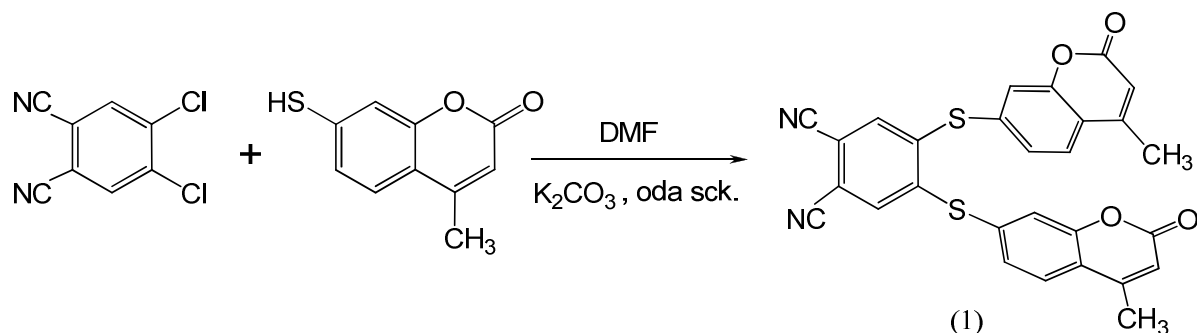
Tablo III.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu yer
Erime noktası tayin cihazı	GALLENKAMP	Marmara Üniversitesi Kimya bölümü
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum RX1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre	Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Maldı-Tof, Bruker Daltonios Autoflex III	Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı
UV-Visible Spektrofotometresi	Shimadzu 2400 UV/VISIBLE Spectrometer	Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı
Fluoresans Spektrofotometresi	HITACHI F-7000	Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı

Doktora Tez çalışmasında ftalosiyanın sentezi için kullanılan başlangıç maddelerinden; 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen [77], 4-nitroftalonitril [78], 3-nitroftalonitril [79], 7-hidroksi-4-metilkumarin [80], 7-hidroksikumarin [81] ve p-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit [82] Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında literatürlerde kullanılan metodlara göre sentezlendi ve saflaştırıldı. Bu bileşikler kullanılarak sentezlenen ftalosiyanınlar ise çözünürlük farkından yararlanılarak değişik çözücülerle ekstraksiyon işlemi yapmak suretiyle saflaştırılmışlardır.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (1) Sentezi

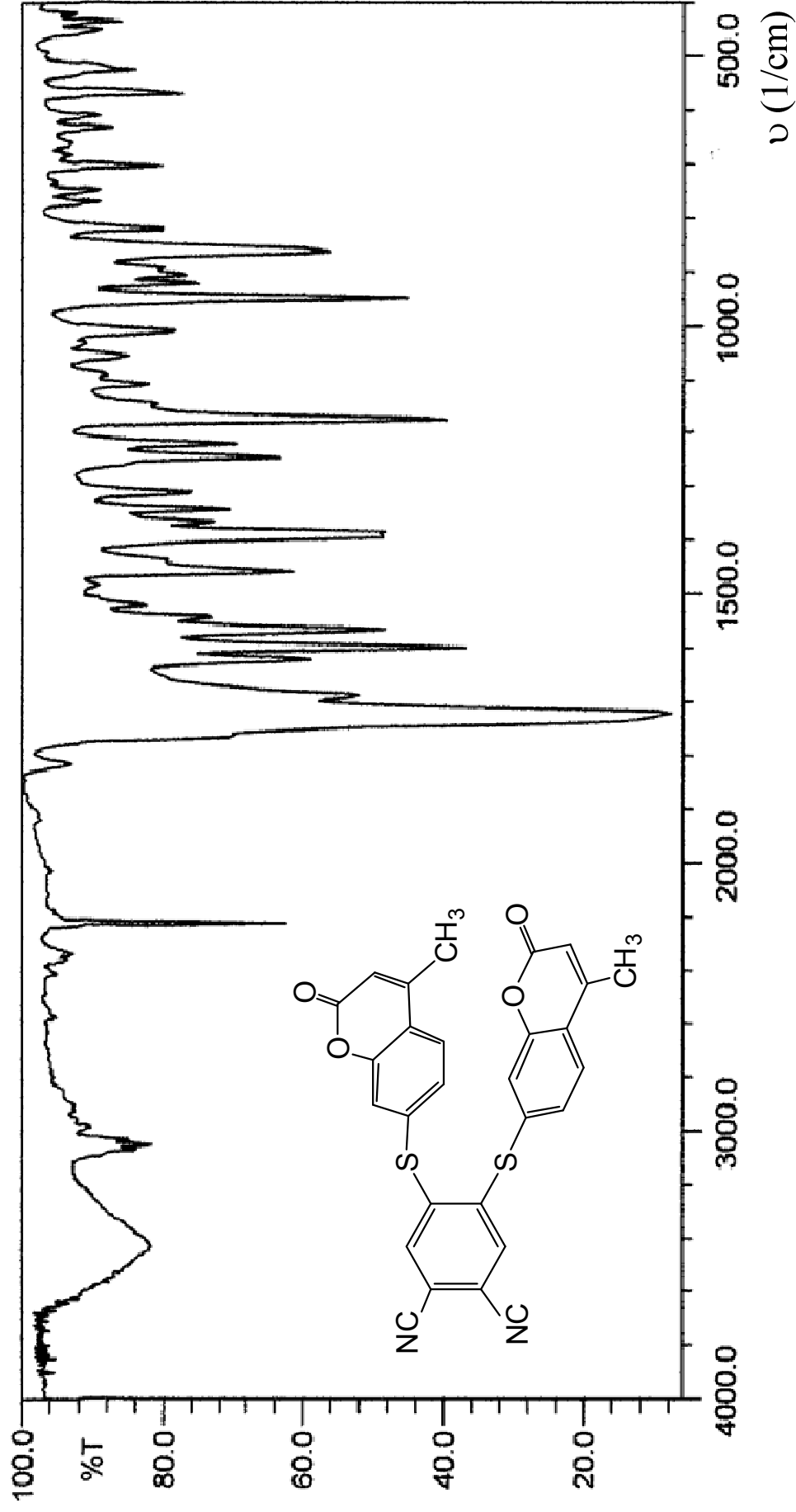


Şekil III.1 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril Sentezi

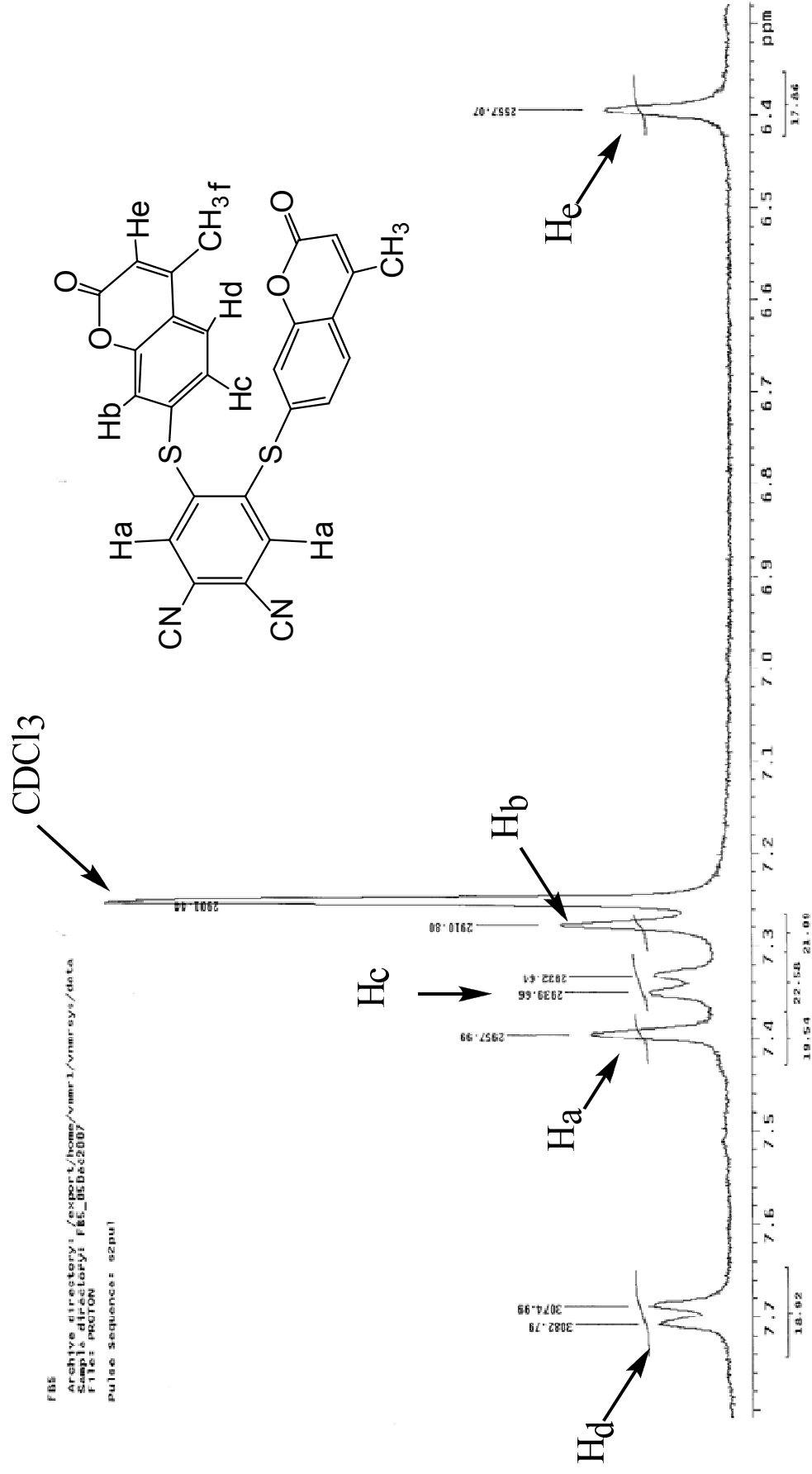
100 ml'lik bir balona 2g (0.010 mol) 7-merkapt-4-metilkumarin, 1.026g (0.005 mol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ve 2.875g (0.020 mol) K_2CO_3 ilave edilir üzerine 60 ml DMF eklenerek inert ortamda, oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf suyla yıkanır. 50 °C de vakum etüvünde kurutulur.

Tablo III.3 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

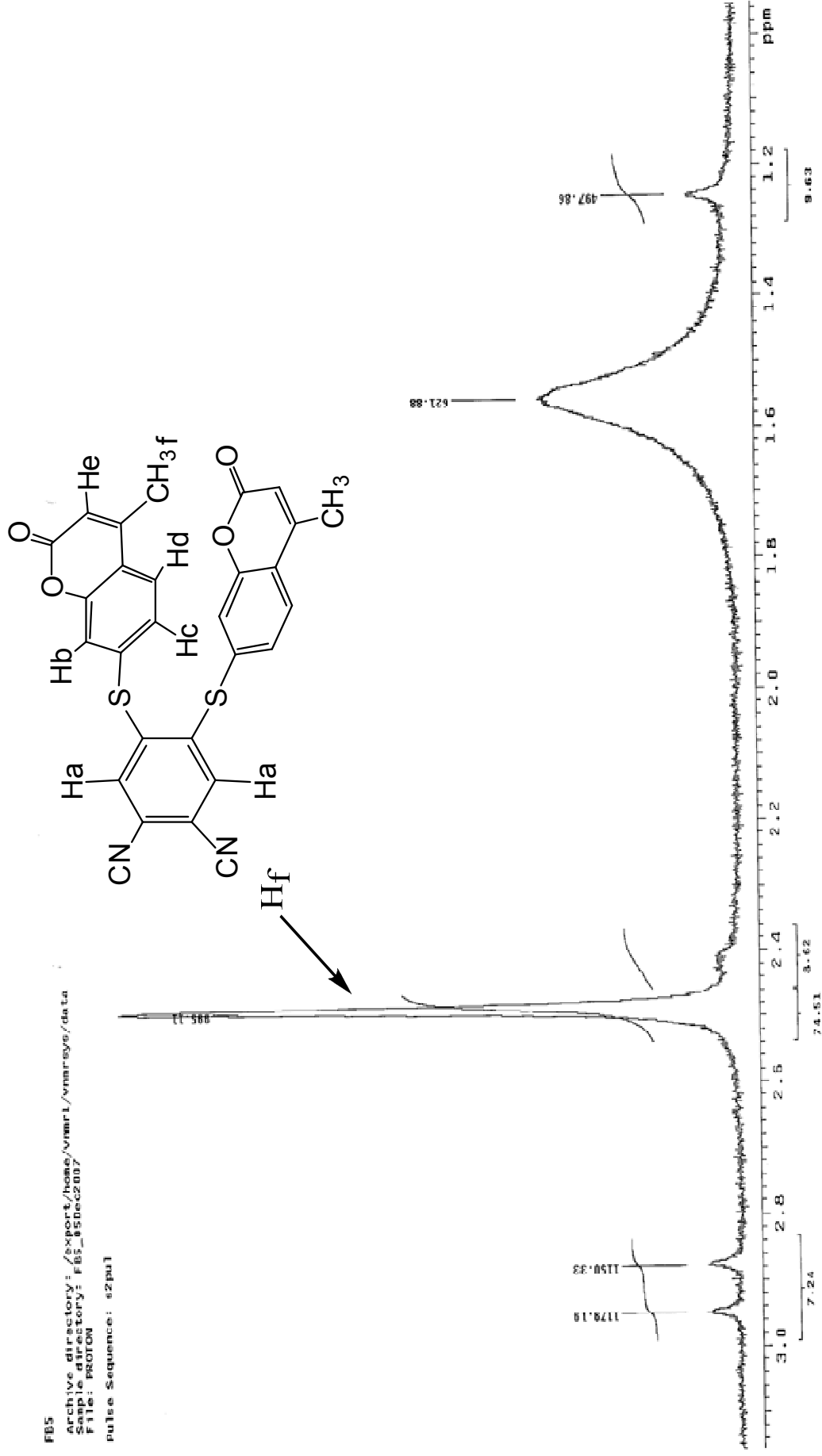
Molekül Formülü: $C_{28}H_{16}N_2O_4S_2$	
Erime Noktası: >300 °C	
Verim: 2.1g (%80)	
Renk: Açık sarı toz	
Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO	
M_A: 508g/mol	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3051 (aril CH), 2993 (alkil CH), 2218 ($C\equiv N$), 1728 ($C=O$), 1600 ($C=C$), 1245 (Ar-O-C)	
1H-NMR δ_H ($CDCl_3$): 7.39 (s, 2H, Ar-H _a), 7.26 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H _b), 7.34 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H _c), 7.69 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H _d), 6.39 (s, 2H, Ar-H _e), 2.48 (s, 6H, CH ₃ (f))	
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 325 (4.30)	
Floresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 328, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 330 (5 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=3$	
MS (MALDI-TOF) m/z: 508 $[M]^+$	



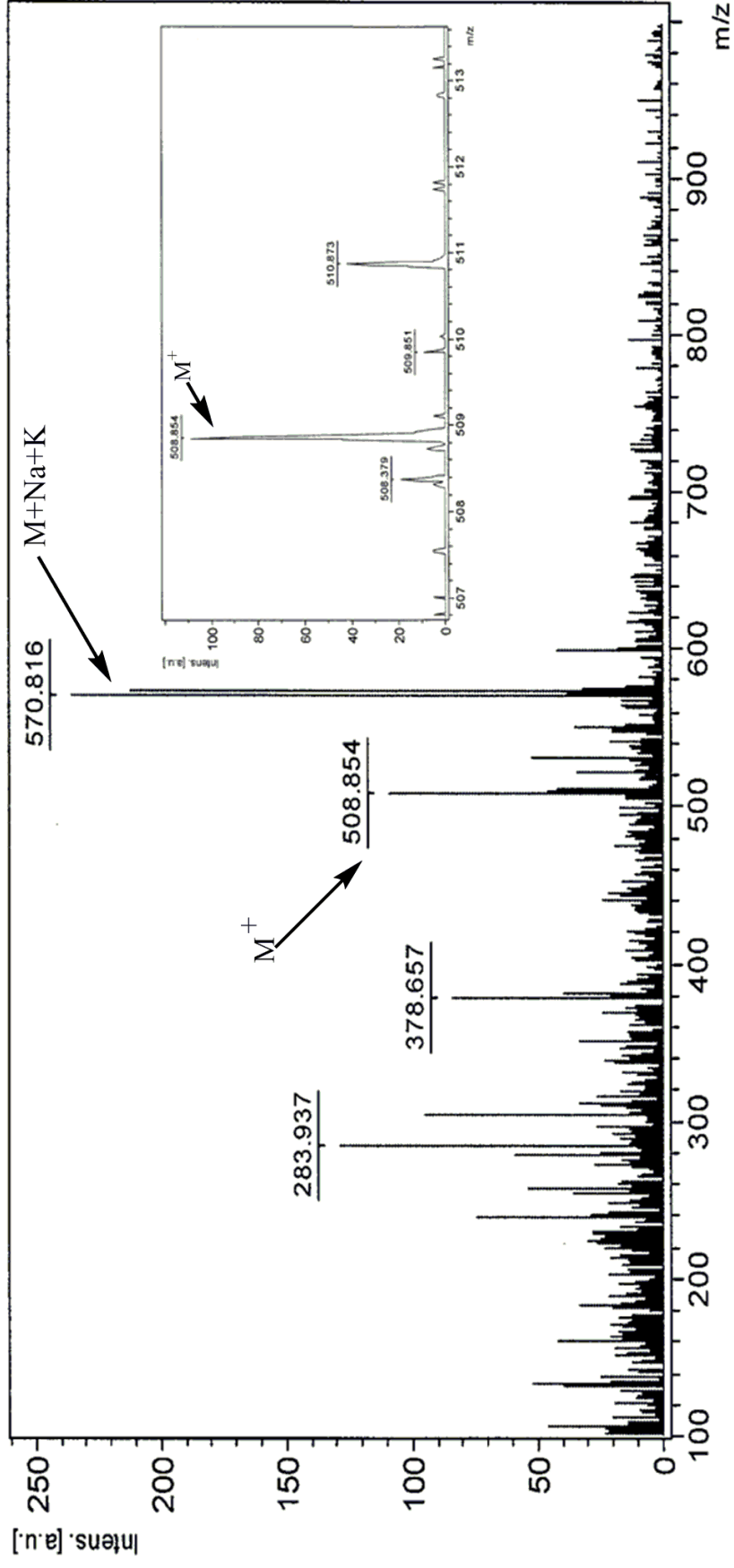
Şekil III-S.1 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu



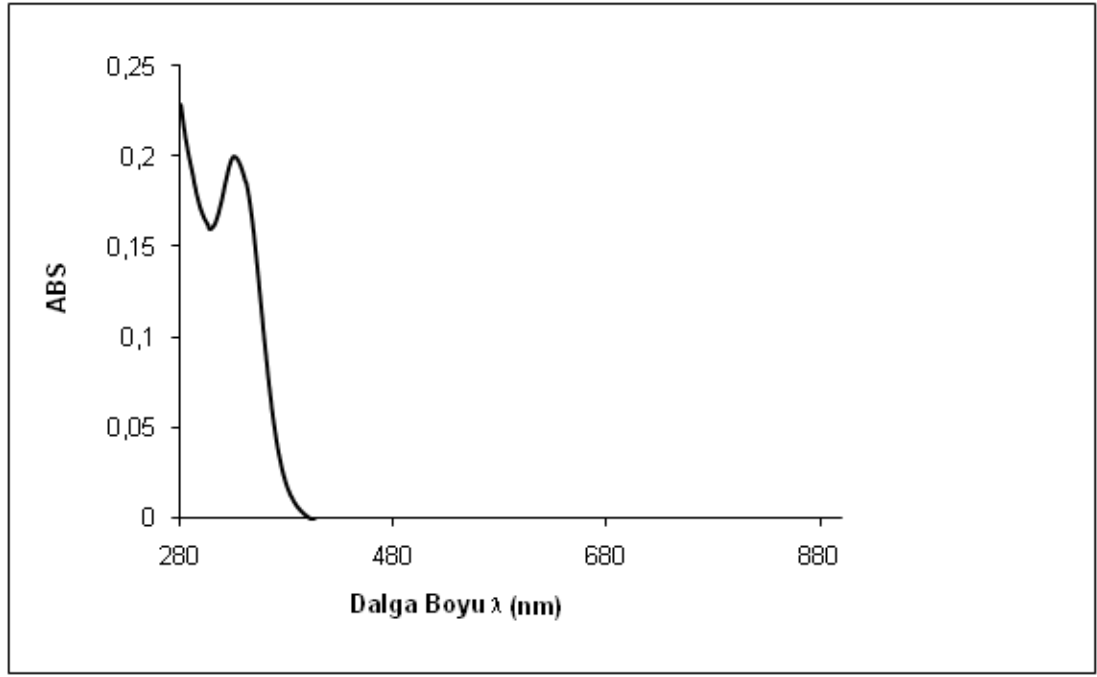
Şekil III-S.2 devam 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



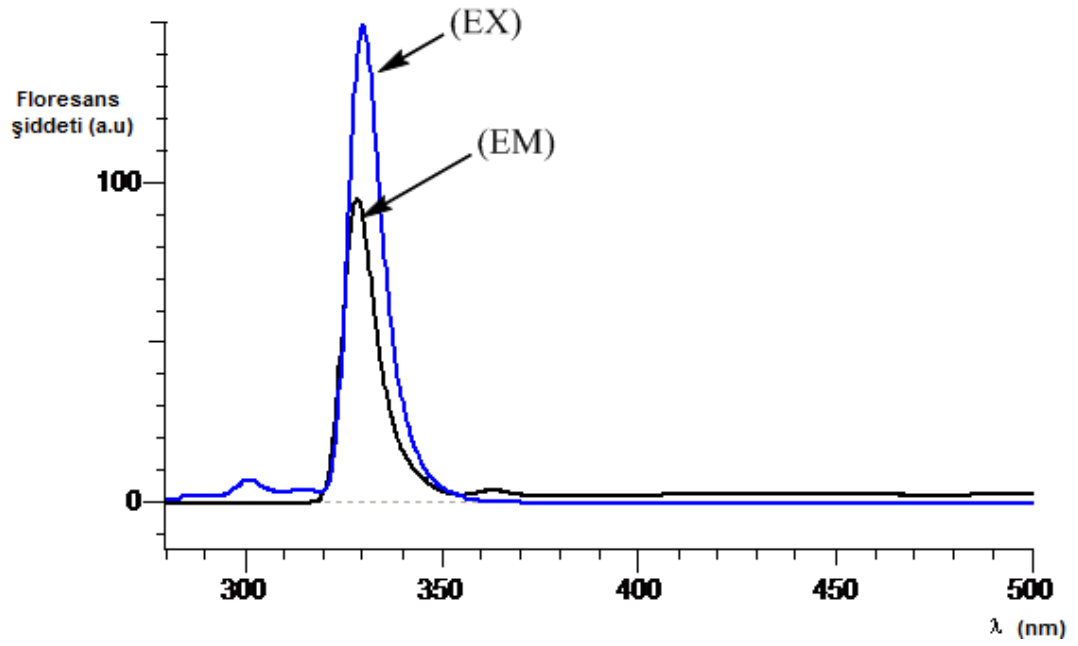
Şekil III-S.2 devam 4,5-Bis(4-metil-2H-kromen-7iltiyo)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.3 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



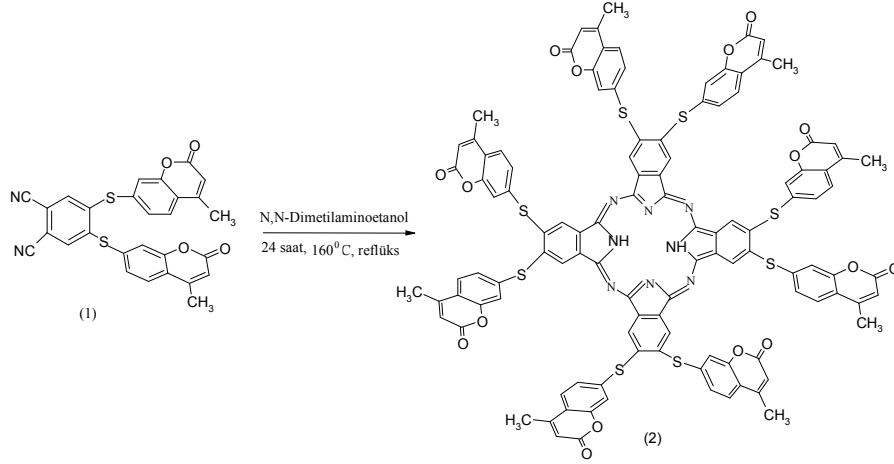
Şekil III-S.4 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in UV-VIS Spektrum



Şekil III-S.5 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu

III.2.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Metalsız Ftalosiyanin (2) Sentezi



Şekil III.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün aseton, etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Kurumaya bırakılır.

Tablo III.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₂H₆₆N₈O₁₆S₈

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.062 (%62)

Renk: Koyu Yeşil

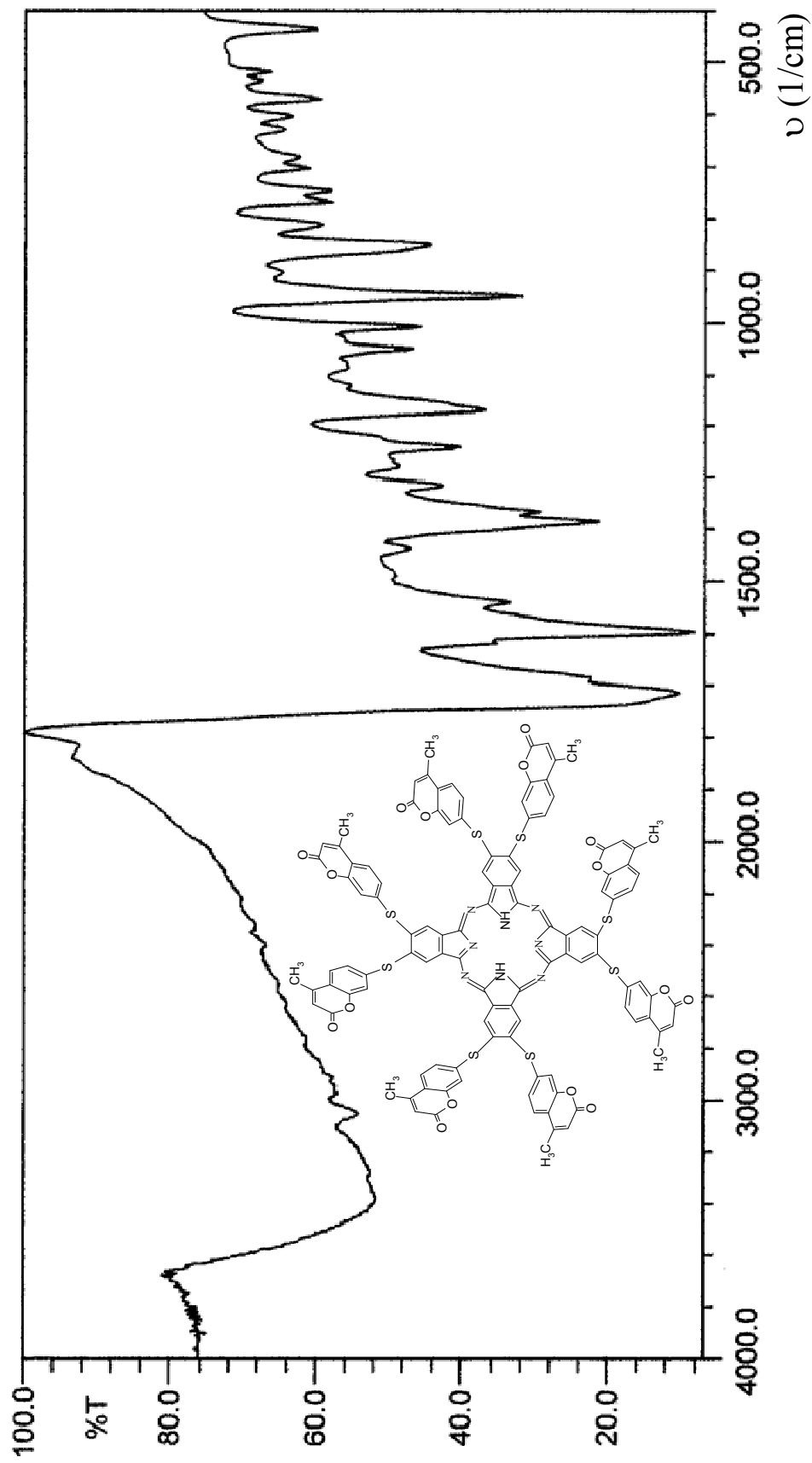
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)

M_A: 2034g/mol.

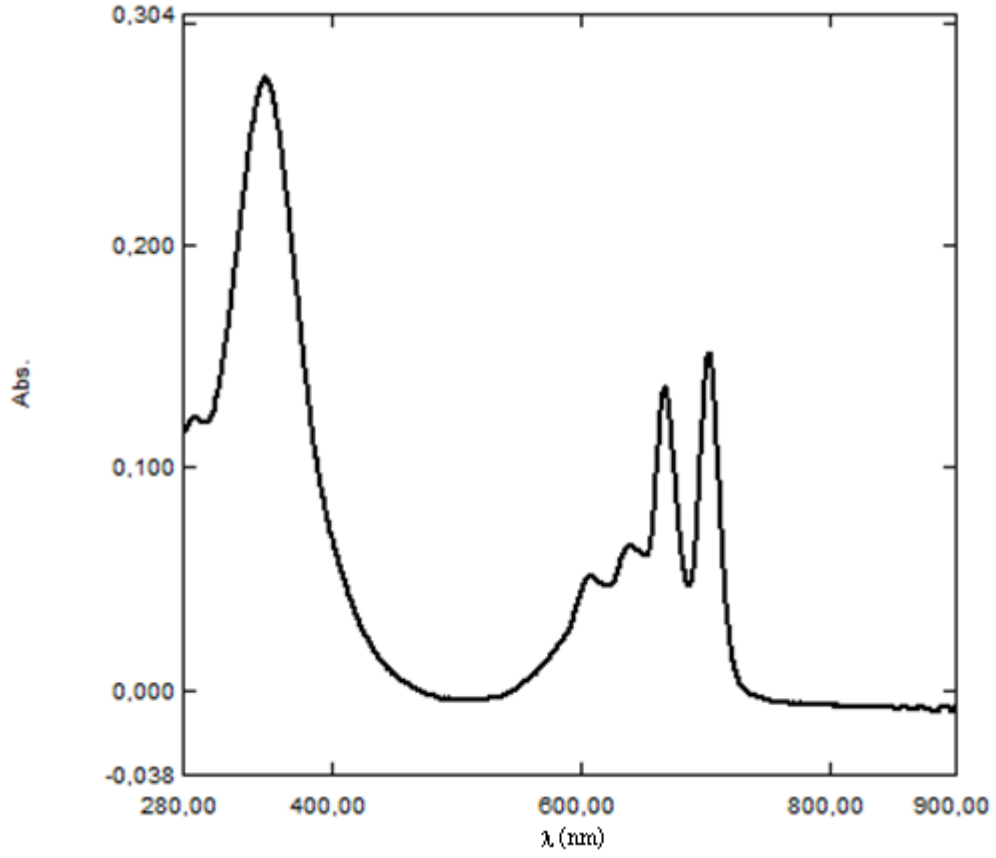
IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3290 (NH), 3051 (aril CH), 2947 (alkil CH), 1720 (C=O), 1593 (C=C), 1242 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 702 (4.18), 667 (4.13), 637 (3.81), 607 (3.70), 347 (4.44)

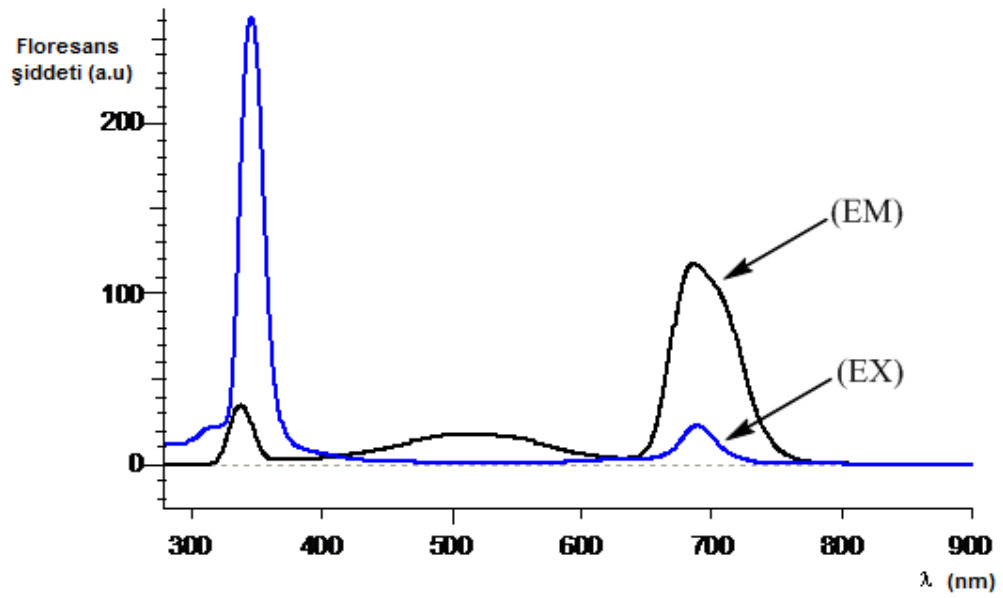
Floresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 685, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 689 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 17$



Şekil III-S.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



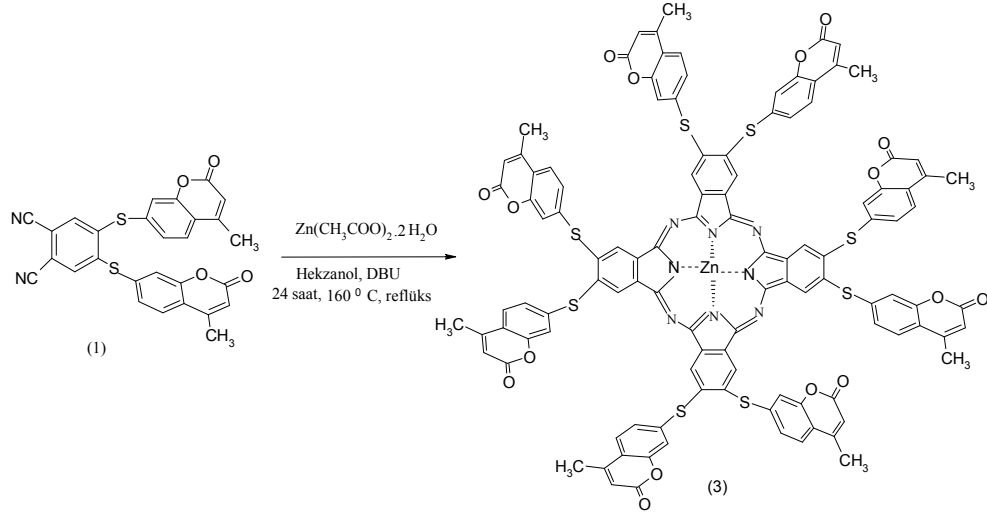
Şekil III-S.7 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin (3) Sentezi

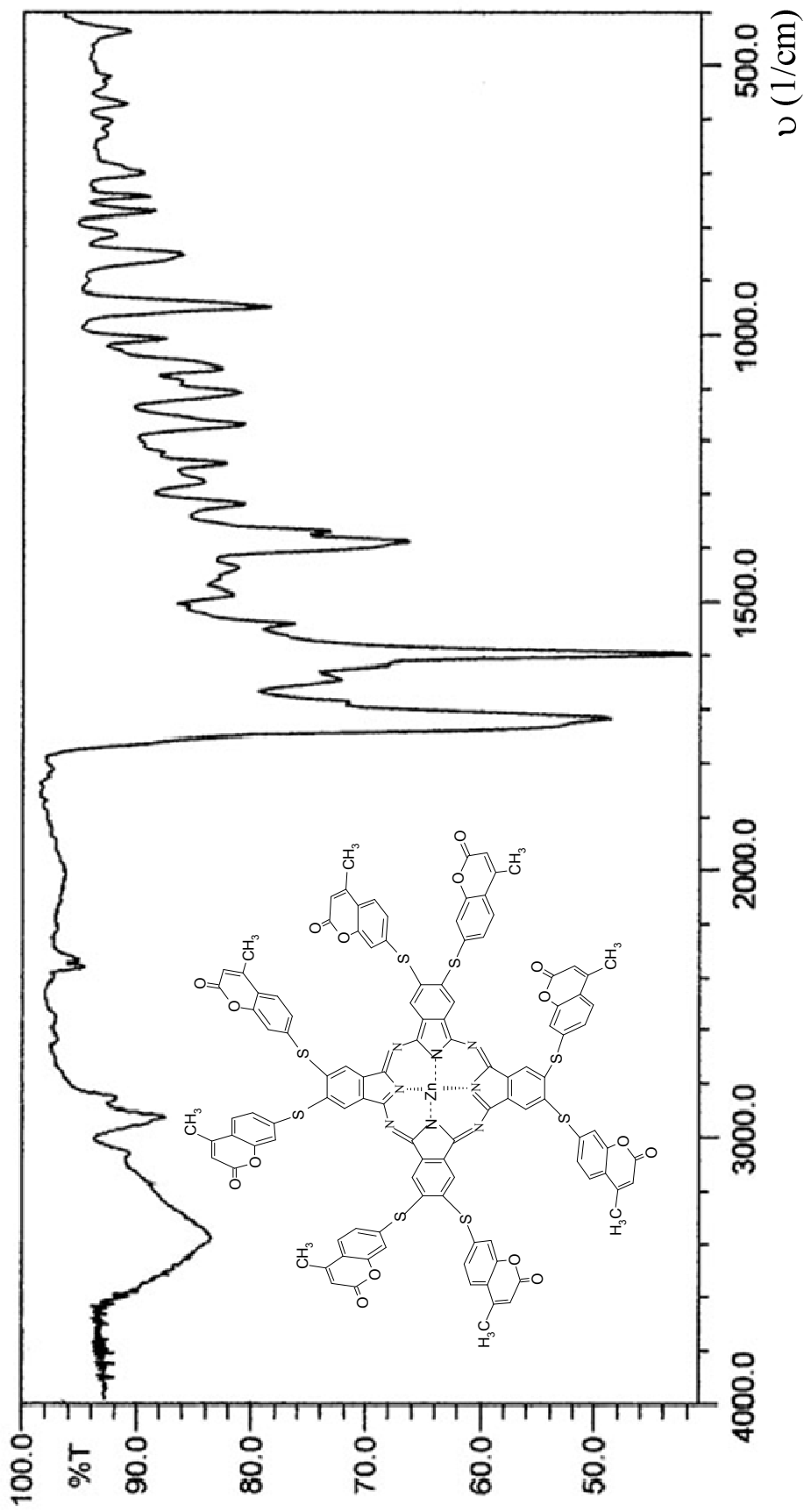


Şekil III.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

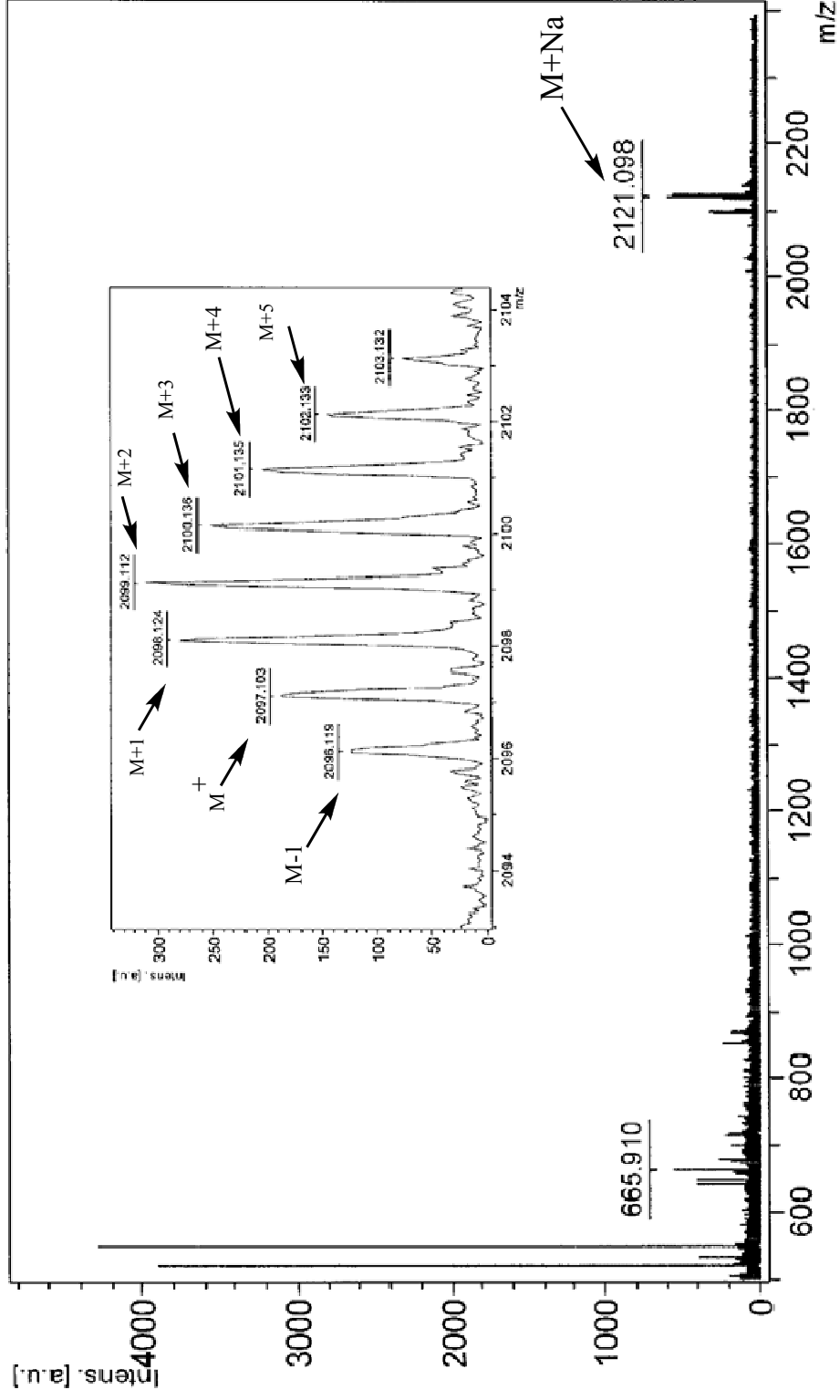
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.01g (0.00005 mol) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₁₁₂ H ₆₄ N ₈ O ₁₆ S ₈ Zn
Erime Noktası: >300 °C
Verim: 0.062g (%60)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)
M_A: 2097g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3058 (aril CH), 2923-2858 (alkil CH), 1724 (C=O), 1600 (C=C), 1242 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 693 (4.42), 364 (4.61)
MS (MALDI-TOF) m/z: 2097 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)
Floresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 721, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 713 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 28$

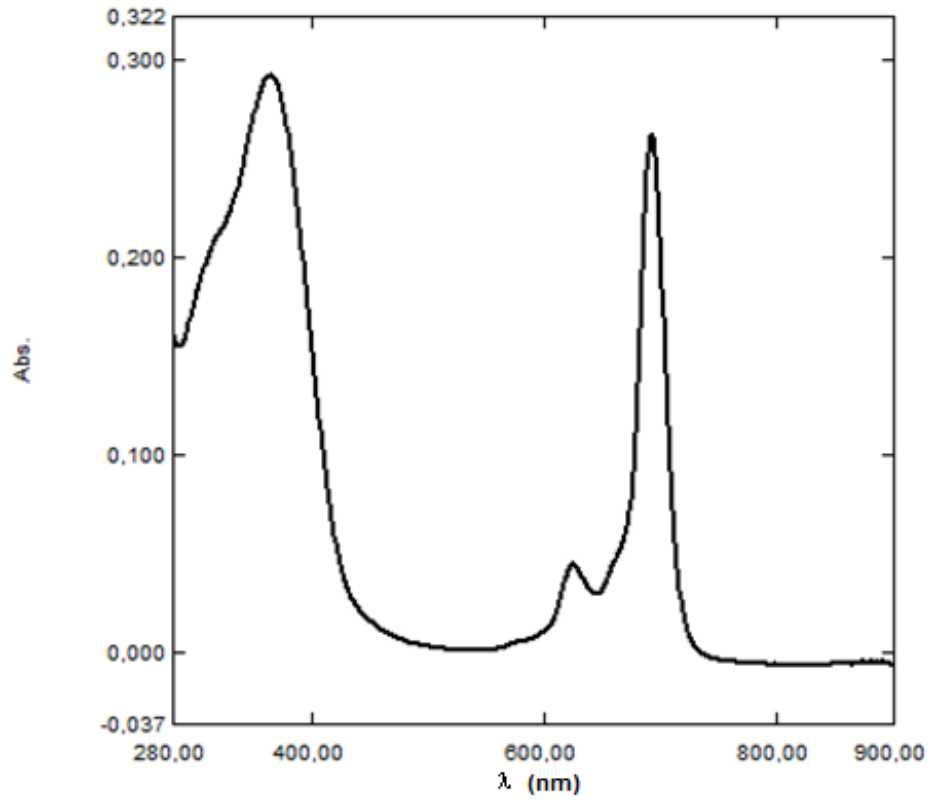


Şekil III-S.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

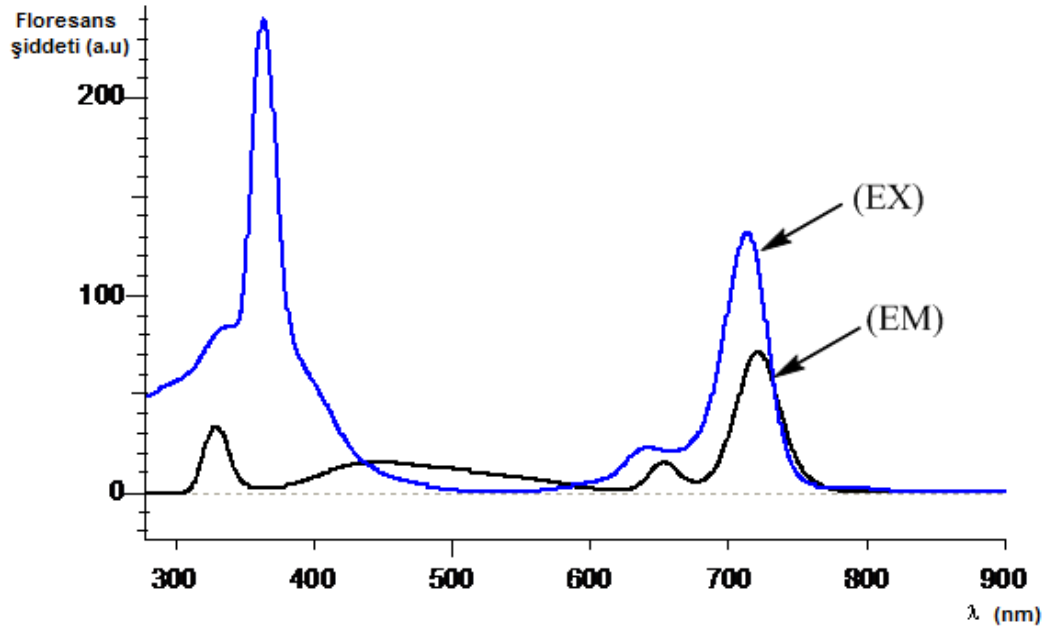


Şekil III-S.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanın MS MALDI-TOF Kütle

Spektrumu

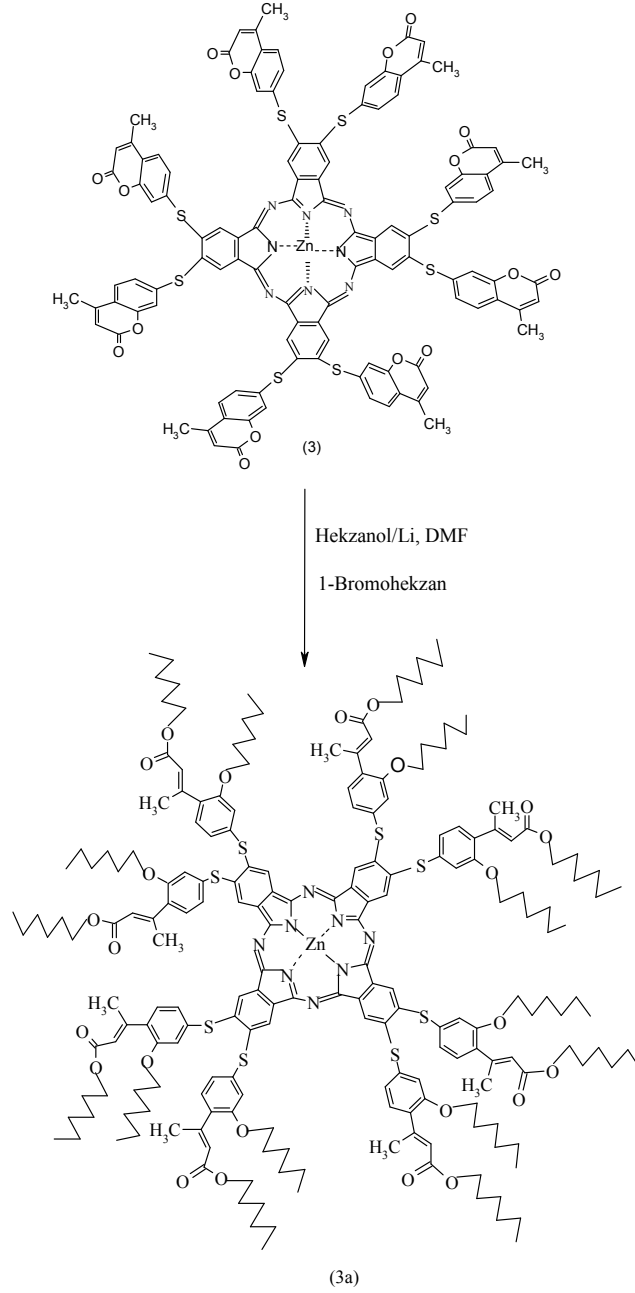


Şekil III-S.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil) büt-2-enoat]Ftalosiyaninato Çinko (**3a**) Sentezi



Şekil III.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil) büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Sentezi

50 ml'lik bir balona 0.03g (0.000014 mol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo) çinko metalli ftalosiyenin (**3**) konarak 10 ml kuru DMF içinde çözülür ve üzerine 10 ml hekzanol ve 0.01g (0.0014 mol) metalik lityum ilave edilir, bir magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 4 saat reflüks edildikten sonra reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutulur ve ortama 0.03 ml (0.00023 mol, 1.175 g/mol) 1-bromoheksan eklenir; 1-bromoheksan ilavesinden

sonra reaksiyon oda sıcaklığında vakumlu ortamda 2 gün devam ettirilir. 2. Gün sonunda elde edilen ürün (**3a**) buzlu su içine dökülerek ortamdan oluşan tuzu uzaklaştırmak için pH~6 oluncaya kadar HCl ile asitlendirilir, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.5a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptto fenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{208}H_{140}N_8O_{24}S_8Zn$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: 0.010g (%20)

Renk: Yeşil

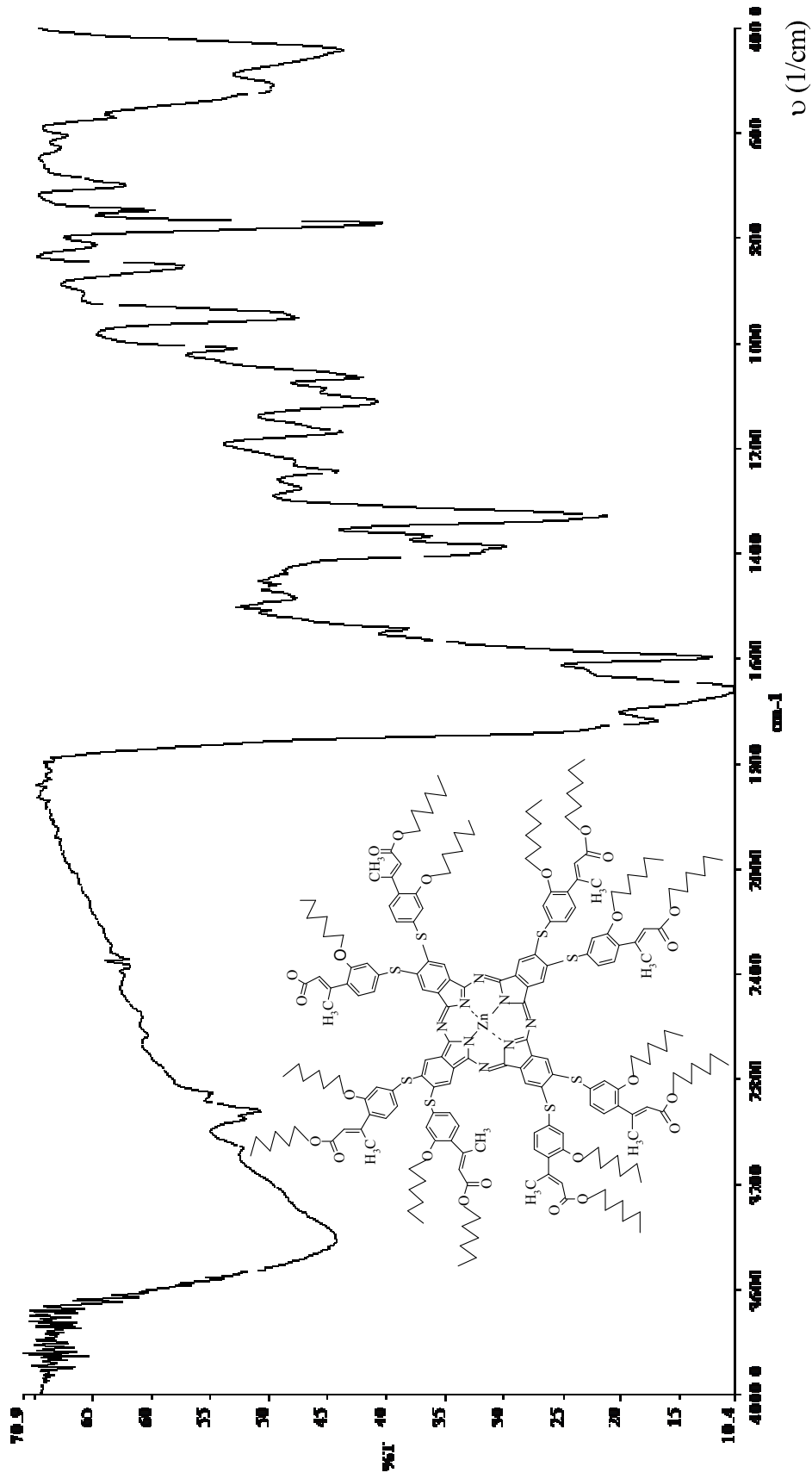
Çözünürlük: DMF ve DMSO

M_A : 3453g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2952-2918 (alkil CH), 1714 (C=O), 1656 (C=C), 1598 (C=C), 1244 (Ar-O-C)

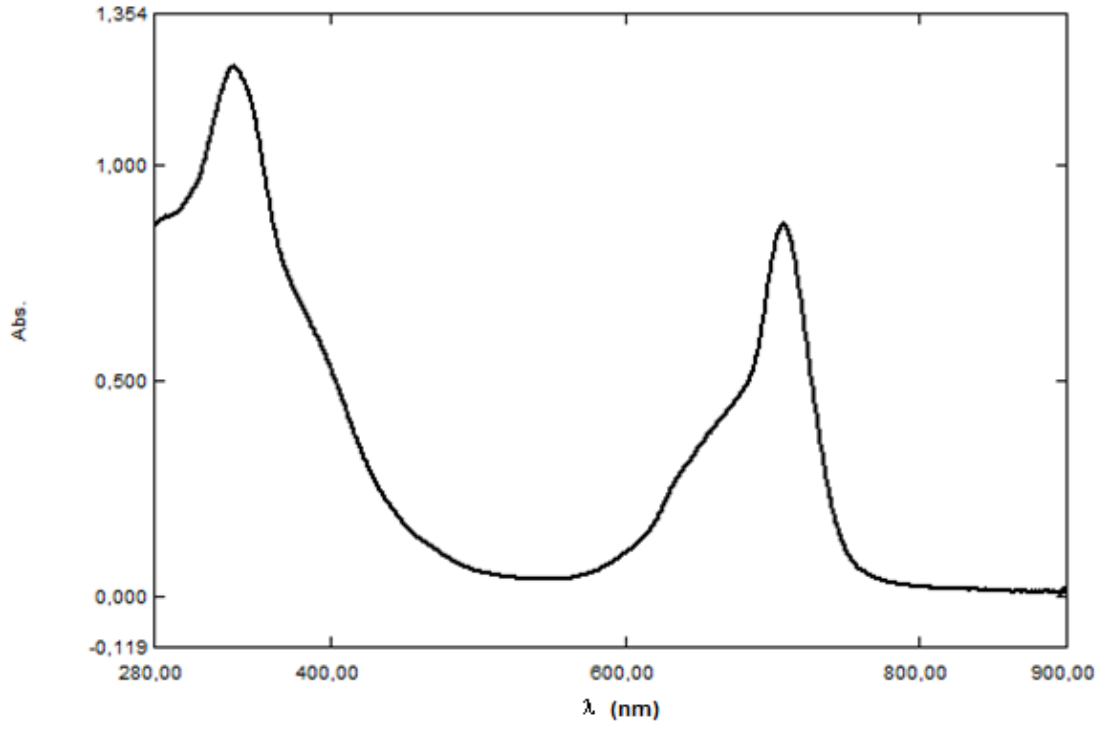
UV-VIS (DMF, $1.286 \cdot 10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 707 (4.82), 336 (4.98)

Floresans Data: (EM) ($1 \cdot 10^{-5}M$) λ_{em} :715 nm, (EX) ($1 \cdot 10^{-6}M$) λ_{em} :711 nm
(20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=8$

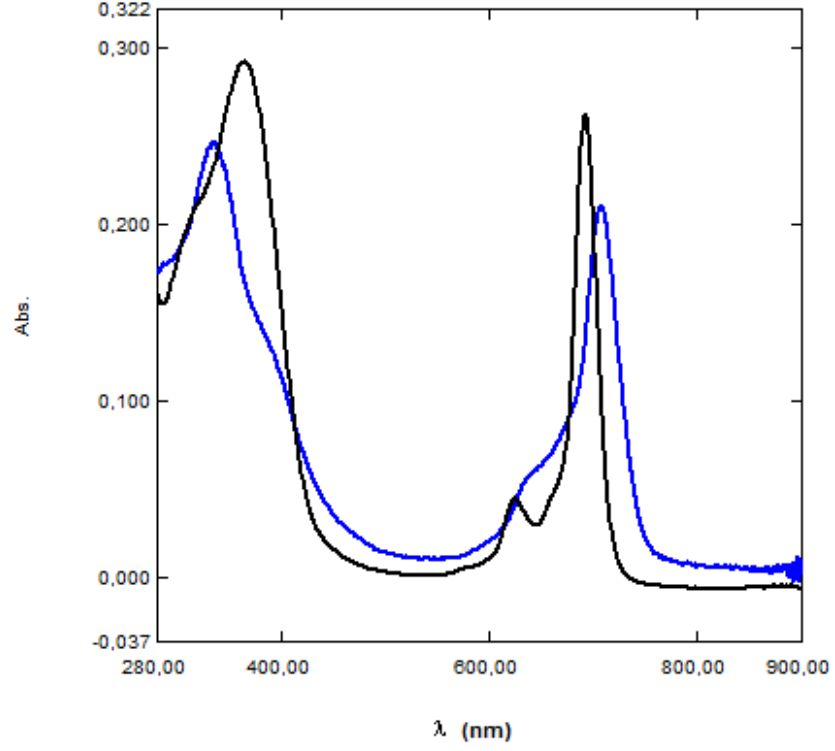


Şekil III-S.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)bütt-2-enoat]Ftalosiyanimato Çinko Metalli

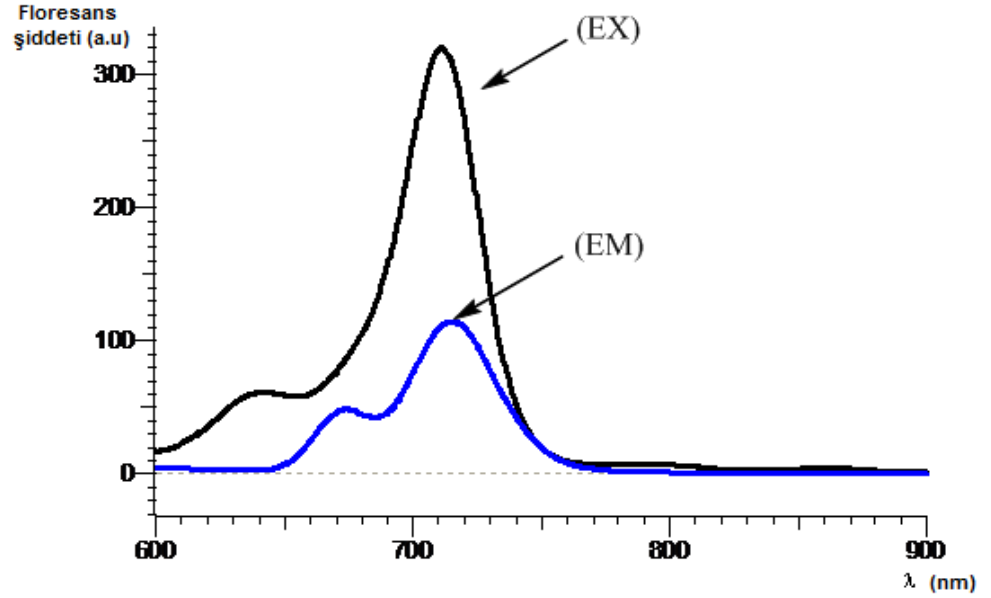
Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.14 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptο fenil)büt-2-enoat]Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



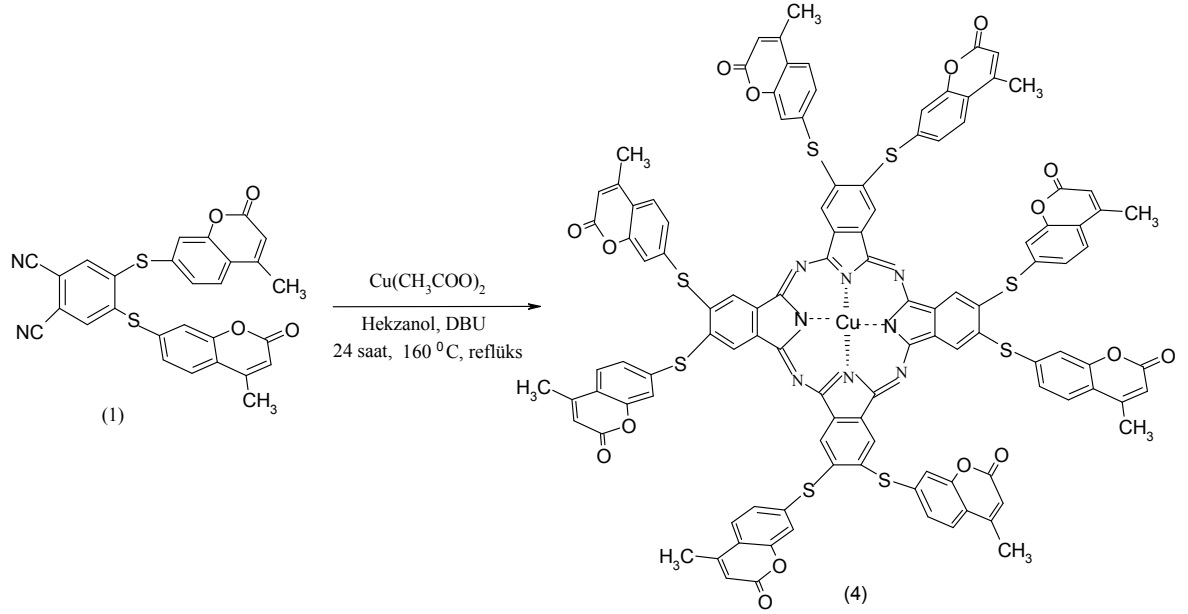
Şekil III-S.15 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (siyah) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyenin (mavi) UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.16 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyaninato Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (4) Sentezi



Şekil III.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.05g (0.00005 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve üzerine 2 ml hekzanol 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır.

Tablo III.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo))Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneyisel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_8\text{Cu}$

Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$

Verim: 0.062g (%60)

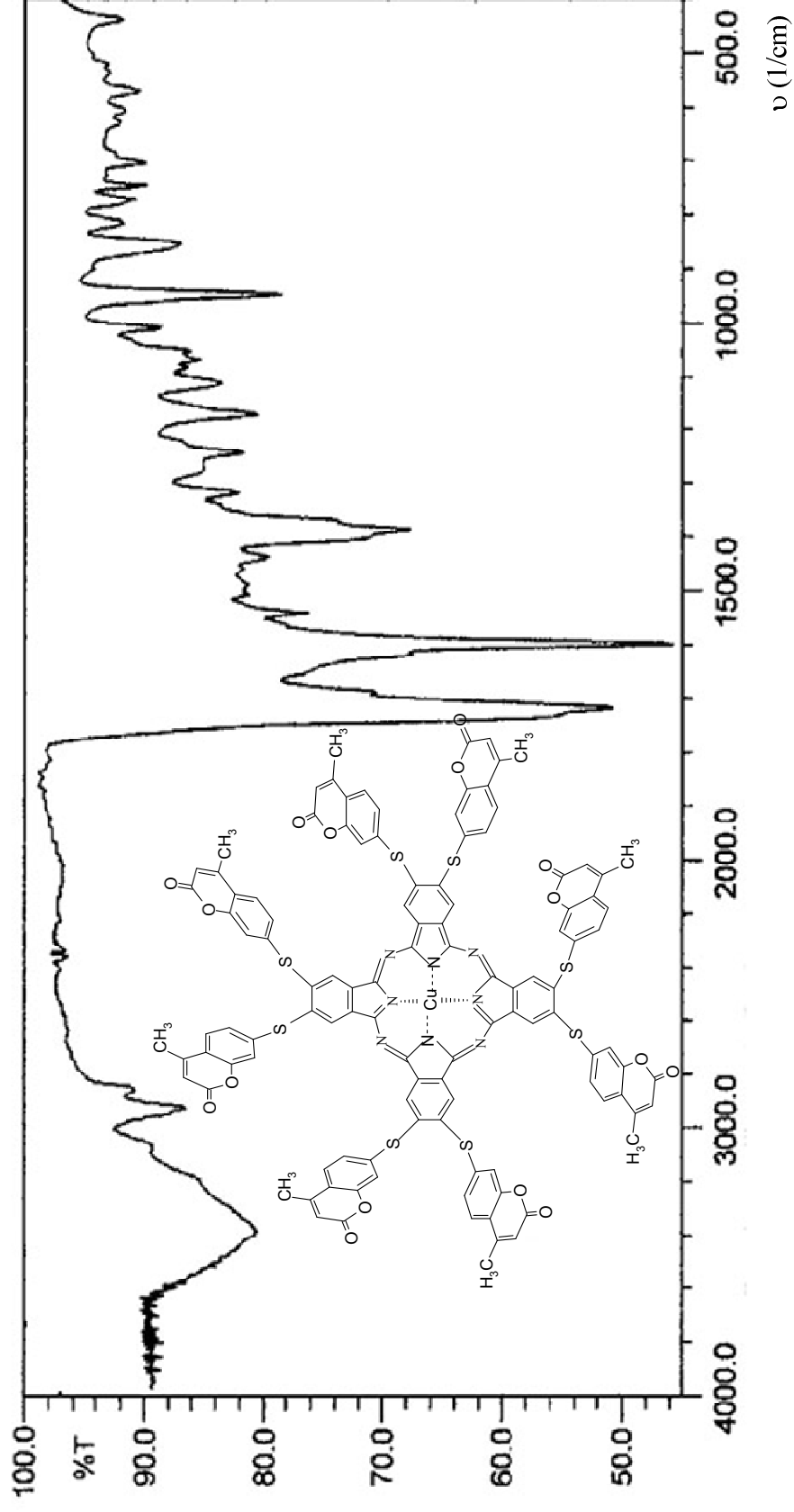
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)

M_A : 2096g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1724 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$),
1245 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$)

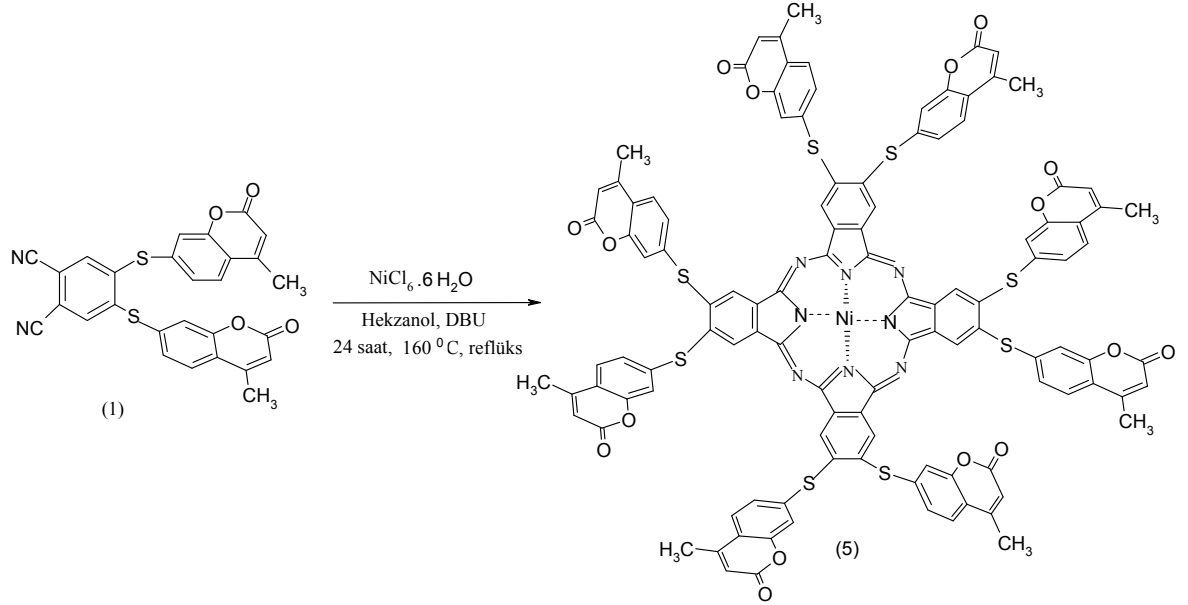
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 720 (4.47), 663 (4.41), 339 (4.64)



Şekil III-S.17 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

III.2.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Nikel Metalli Ftalosiyanin (5) Sentezi

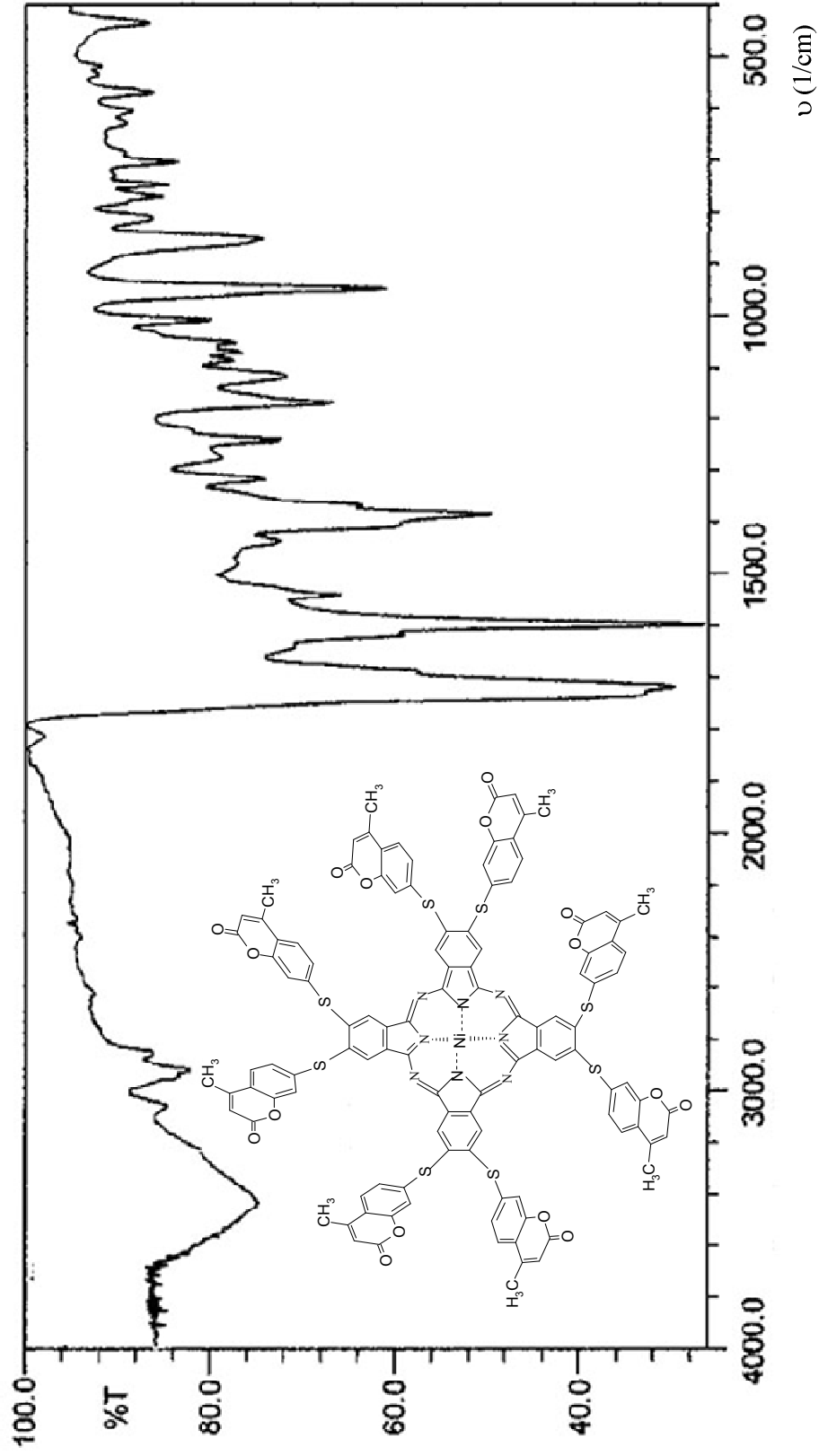


Şekil III.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.0117g (0.00005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır.

Tablo III.7 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

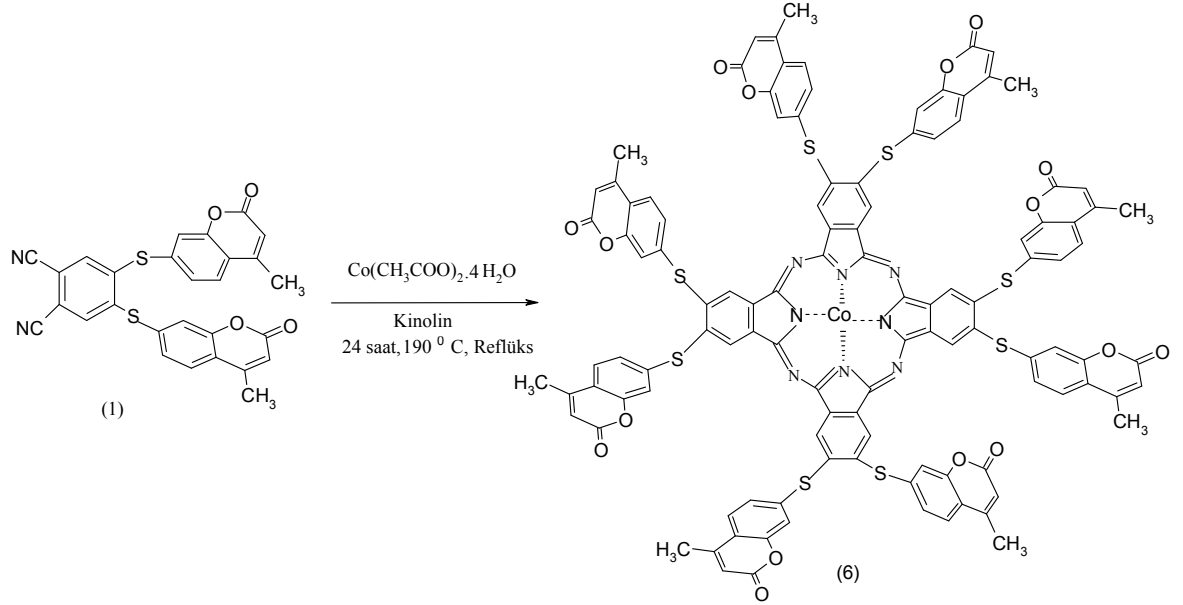
Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_8\text{Ni}$
Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$
Verim: 0.062g (%60)
Renk: Koyu yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)
M_A: 2091g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3060 (aril CH), 2936-2855 (alkil CH), 1720 (C=O), 1605 (C=C), 1240(Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 724 (4.30), 649 (4.22), 341 (4.74)



Şekil III-S.18 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Nikel Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

III.2.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]

Kobalt Metalli Ftalosiyanin (6) Sentezi



Şekil III.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.0123g (0.00005 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve üzerine 2 ml kinolin ilave edilerek inert ortamda 190 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır.

Tablo III.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo) Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_8\text{Co}$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.062g (%60)

Renk: Yeşil

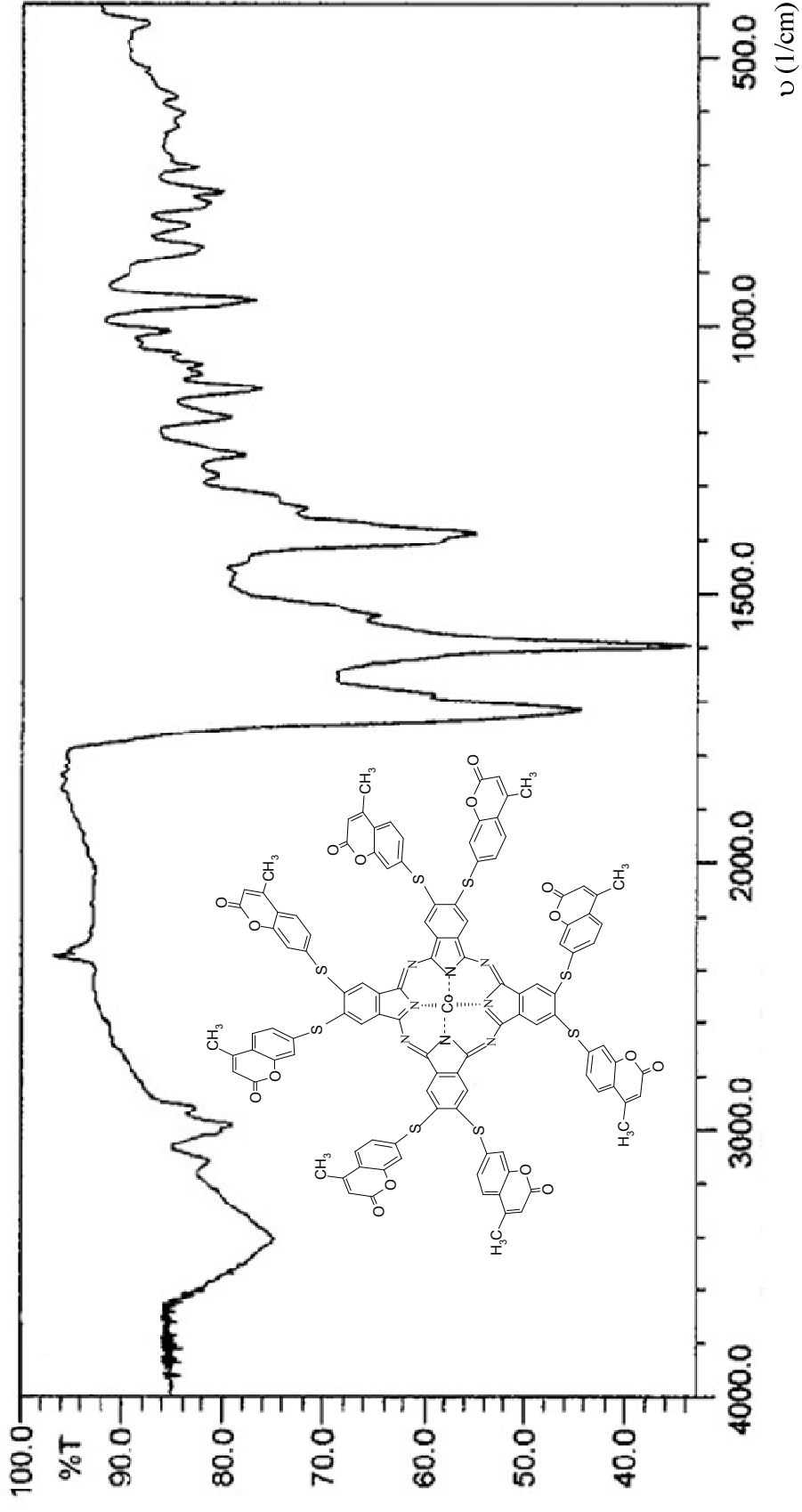
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)

M_A : 2093g/mol

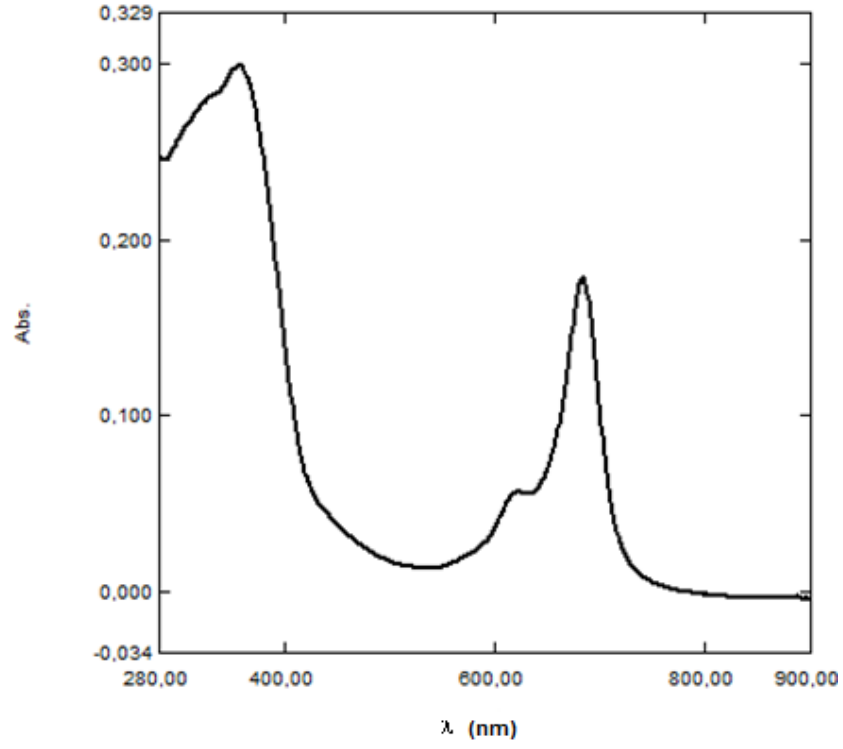
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3066 (aril CH), 2977 (alkil CH), 1718 (C=O), 1595 (C=C),

1242(Ar-O-C)

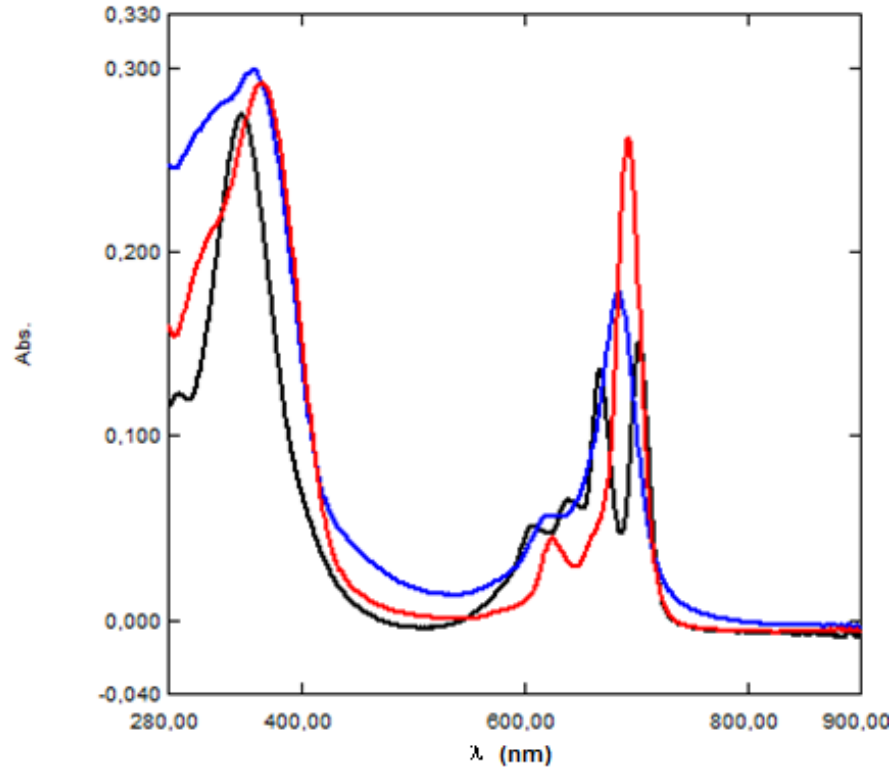
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 683 (4.25), 357 (4.47)



Şekil III-S.19 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-yltiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

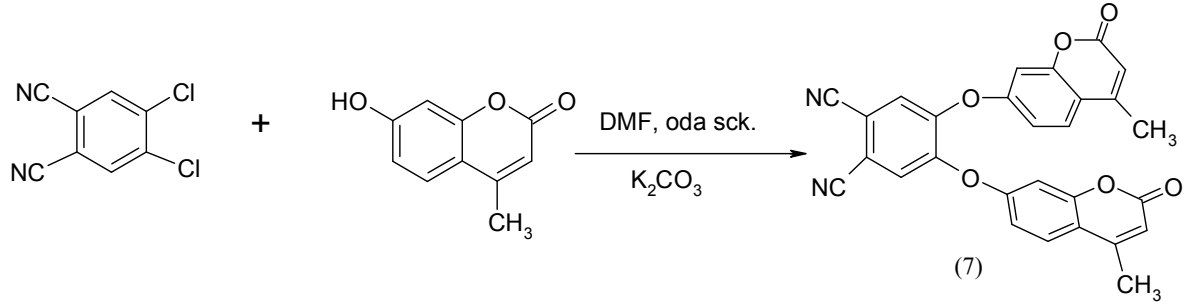


Şekil III-S.20 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il tiyo)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.21 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il tiyo)]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.7 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril (7) Sentezi



Şekil III.7 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril Sentezi

100 ml'lik bir balon içine 2g (0.011 mol) 7-hidroksi-4-metilkumarin, 1.12g (0.0056 mol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ve 3.136g (0.022 mol) K_2CO_3 ilave edilerek üzerine 20 ml DMF eklenir, reaksiyon inert ortamda oda sıcaklığında 7 gün karıştırılır. 7 gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf suyla yıkanır. 50 $^{\circ}C$ de vakum etüvünde kurutulur.

Tablo III.9 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril Deneysel

Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{28}H_{16}N_2O_6$

Erime Noktası: 300-303 $^{\circ}C$

Verim: 1.6g (%59)

Renk: Bej rengi

Çözünürlük: Kloroform (ısı), THF (ısı), DMF, DMSO

M_A : 476g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3066-3043 (aril CH), 2923 (alkil CH), 2229 ($C\equiv N$), 1724 ($C=O$),

1620 ($C=C$), 1265 (Ar-O-C)

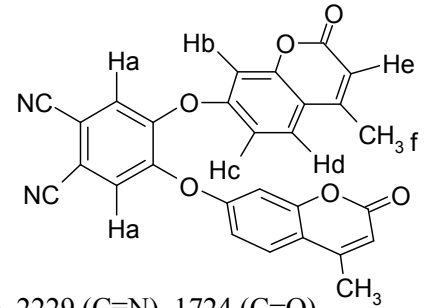
1H -NMR δ_H (DMSO): 7.98 (s, 2H, Ar- H_a), 7.23 (d, $J=2$ Hz, 2H, Ar- H_b), 7.16 (dd, $J=2$ Hz, 8 Hz, 2H, Ar- H_c), 7.08 (dd, $J=2$ Hz, 8 Hz, 2H, Ar- H_d), 6.30 (s, 2H, Ar- H_e), 2.42 (s, 6H, CH_3 (f))

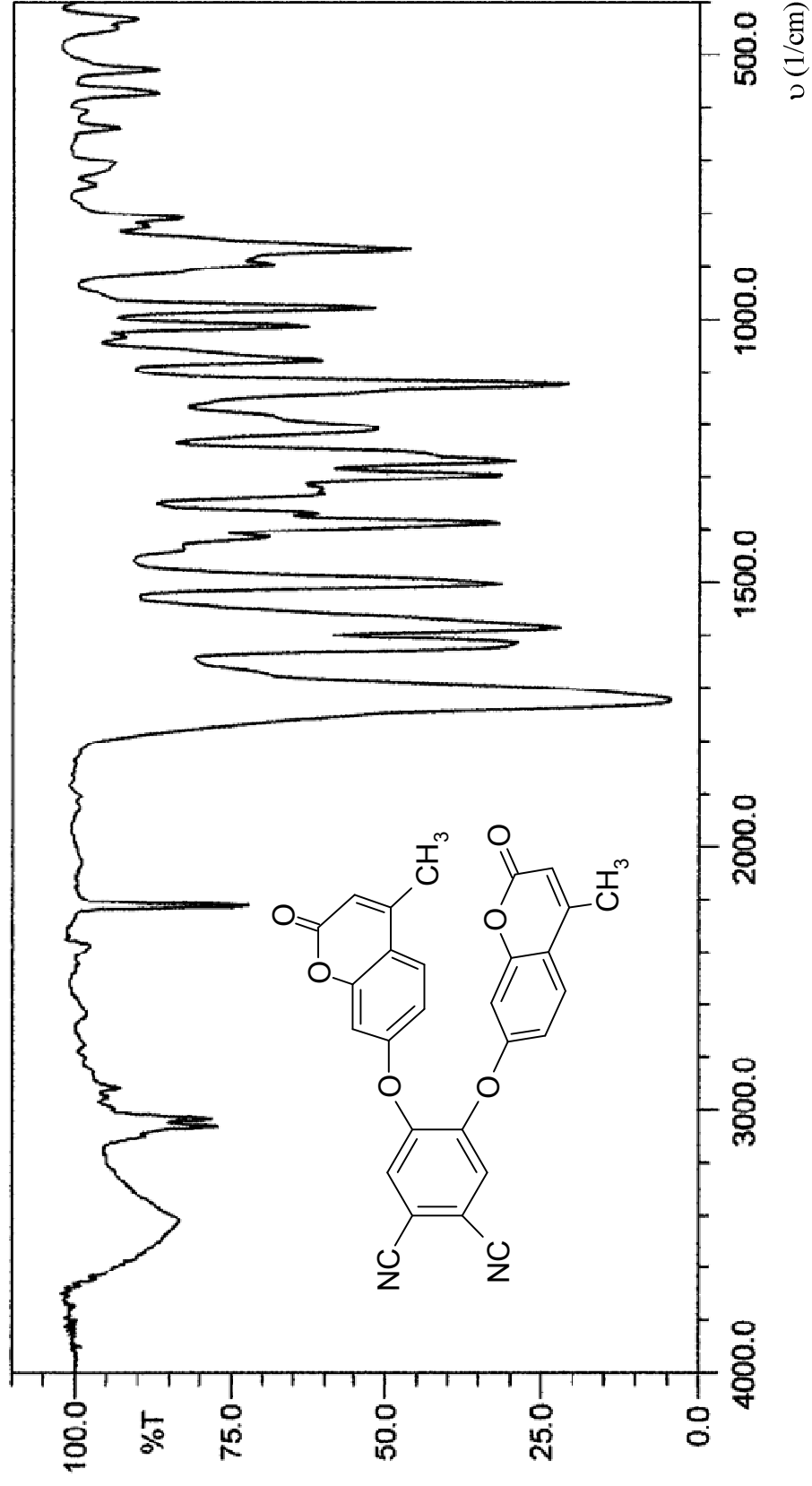
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 318 (4.46)

Floresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 321, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 323

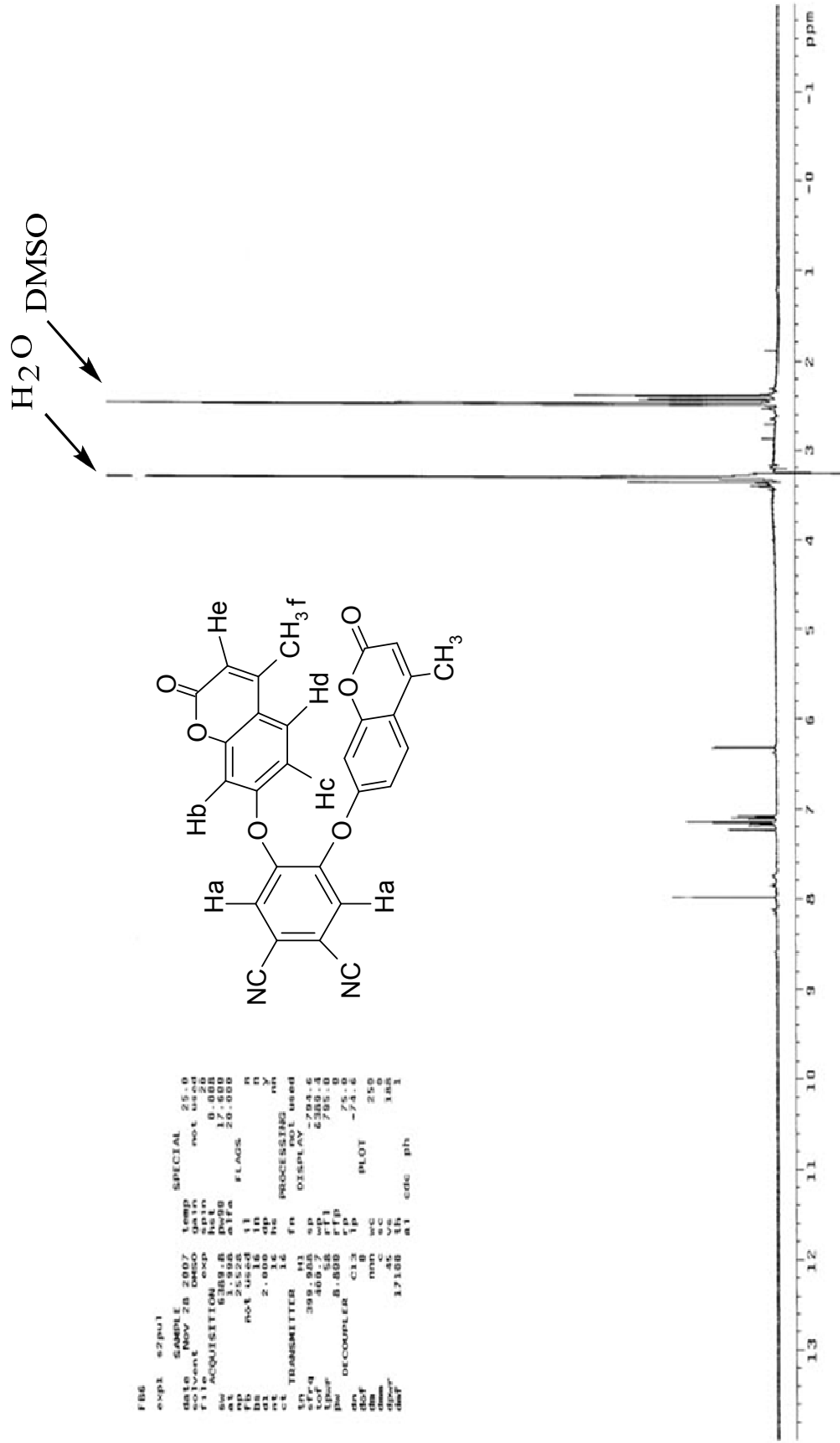
(5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=3$

MS (MALDI-TOF) m/z : 476 $[M]^+$, 498 $[M+Na]$

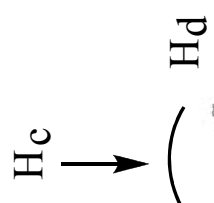




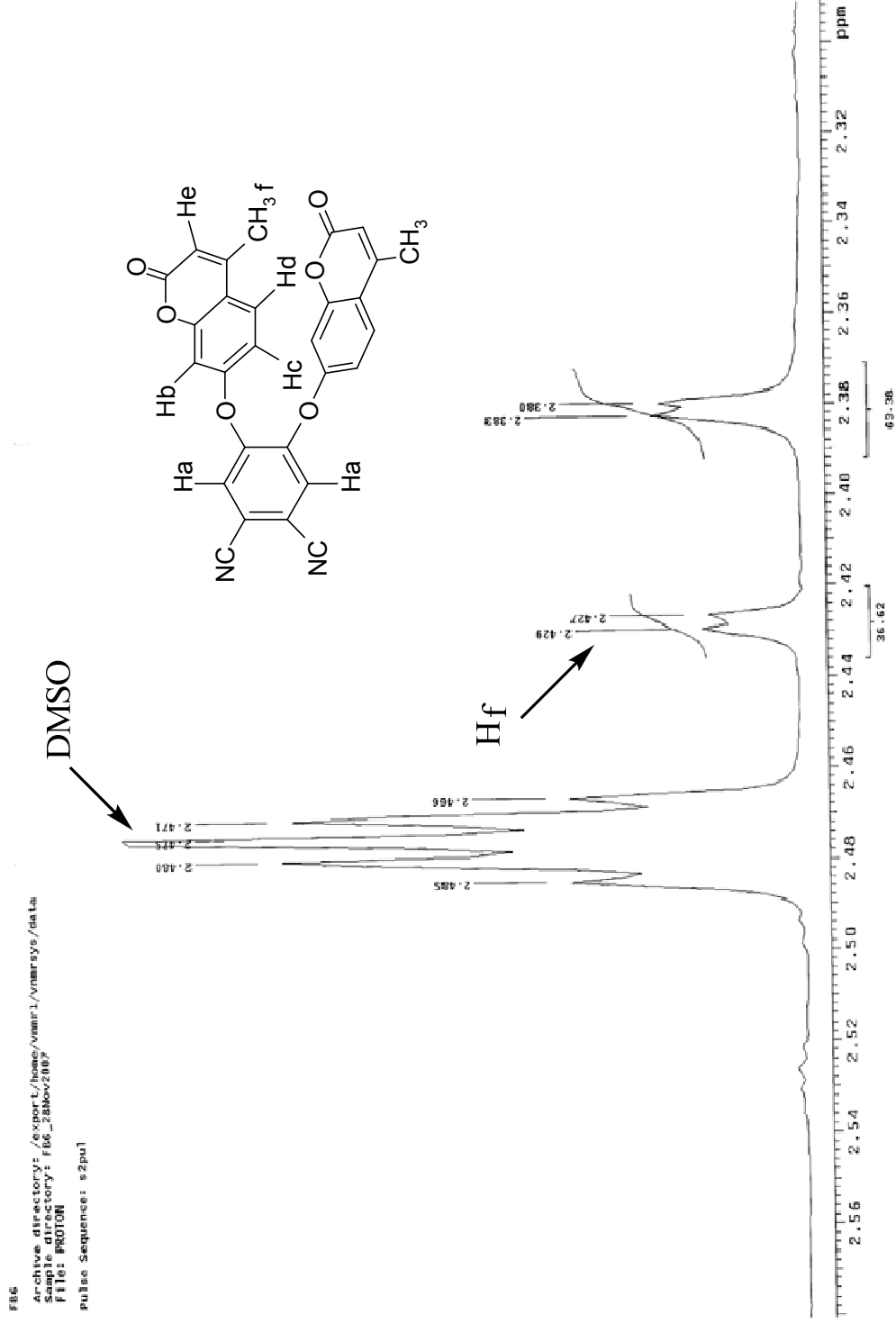
Şekil III-S.22 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril FT-IR Spektrumu



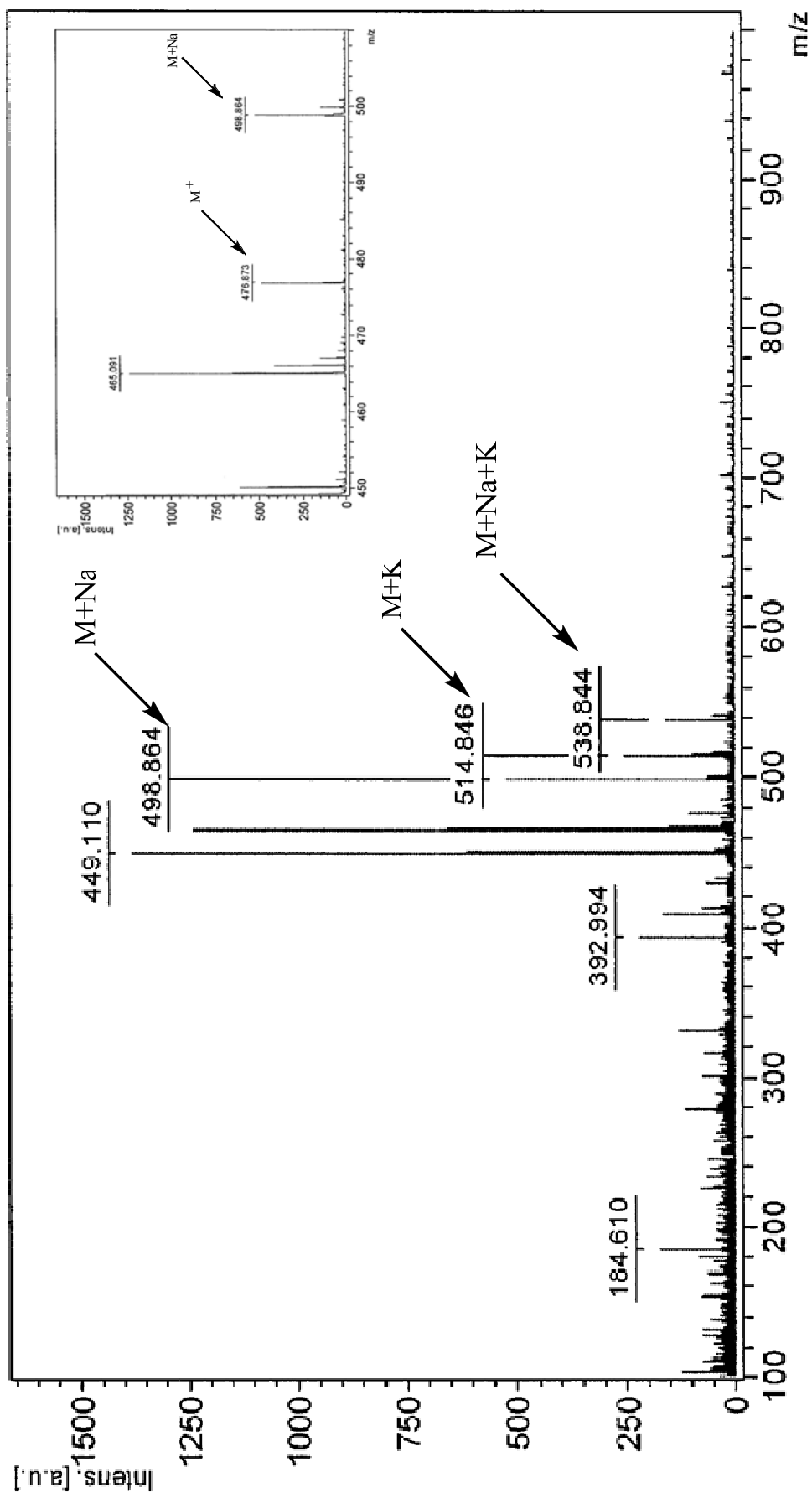
Şekil III-S.23 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril'in ^1H -NMR Spektrumu



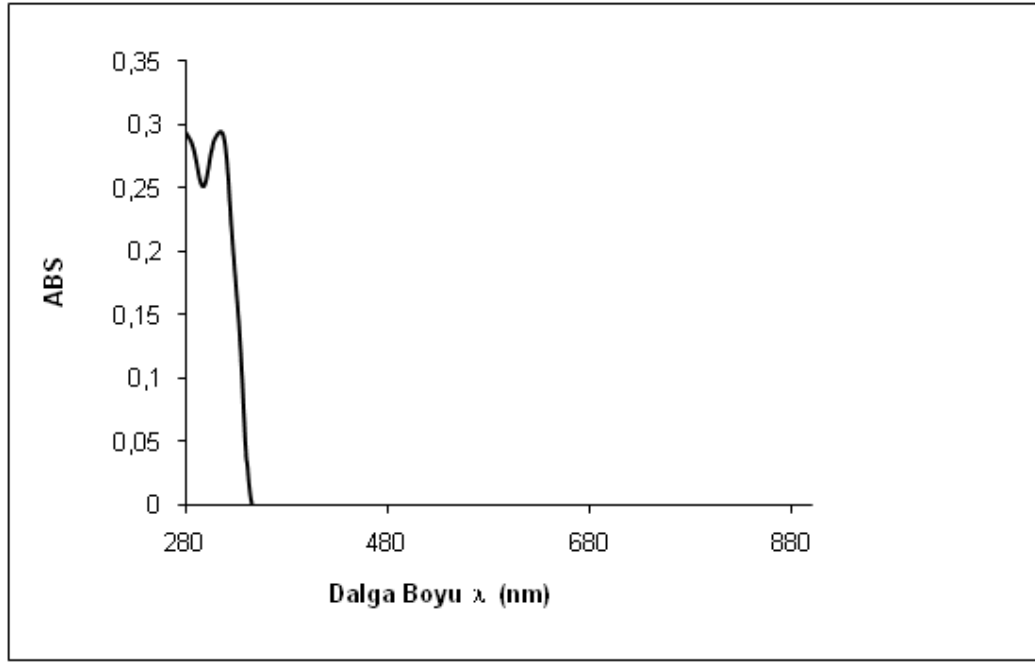
Şekil III-S.23 devam 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



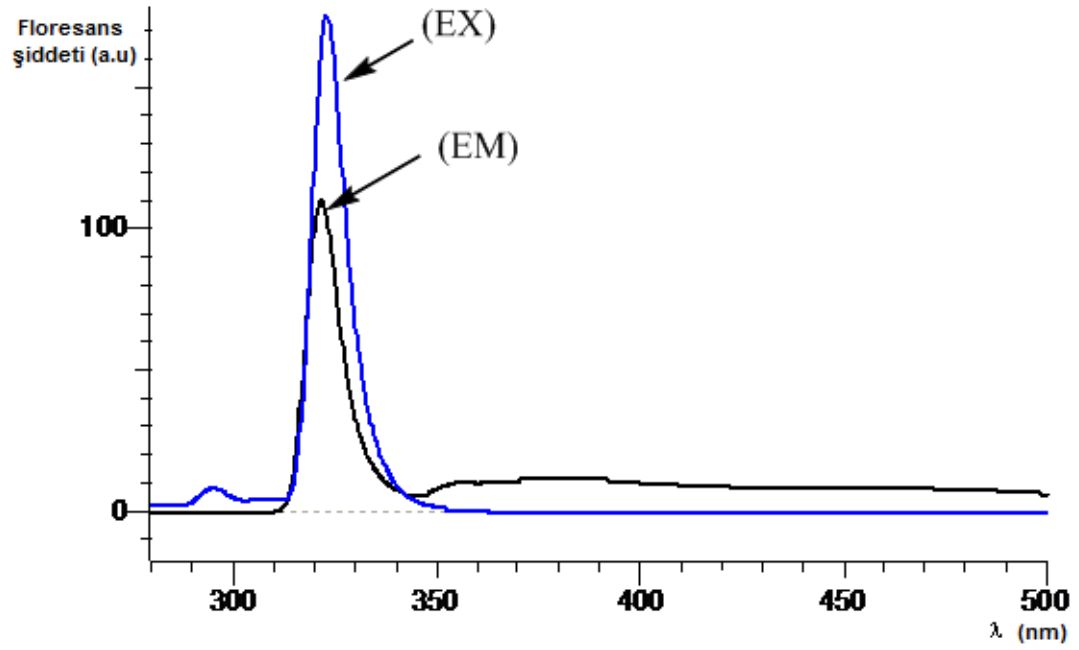
Şekil III-S.23 devam 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.24 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



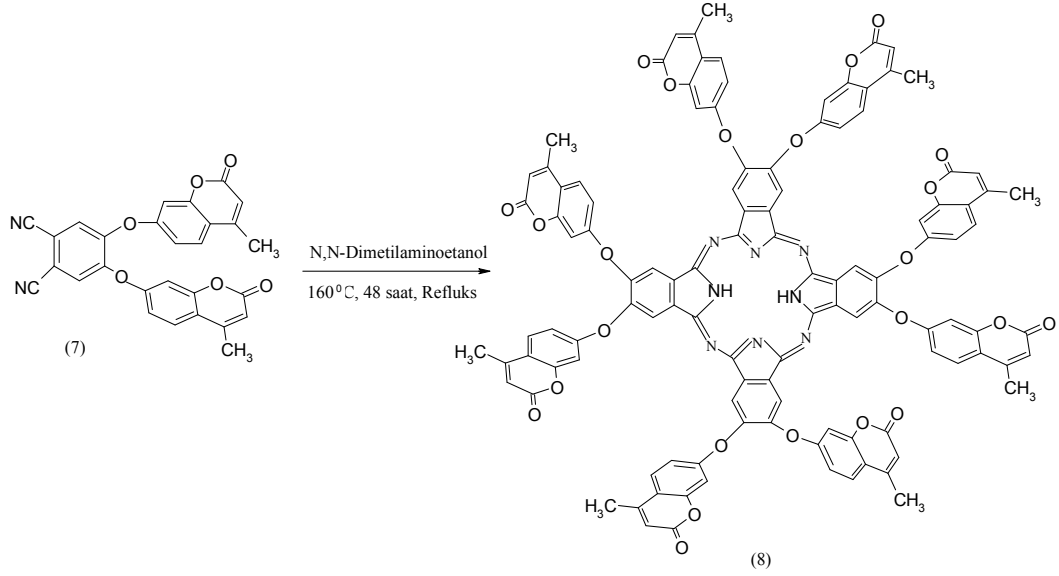
Şekil III-S.25 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.26 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.2.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]

Metalsiz Ftalosiyenin (8) Sentezi



Şekil III.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril ve üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₂H₆₆N₈O₂₄

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.072g (%72)

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

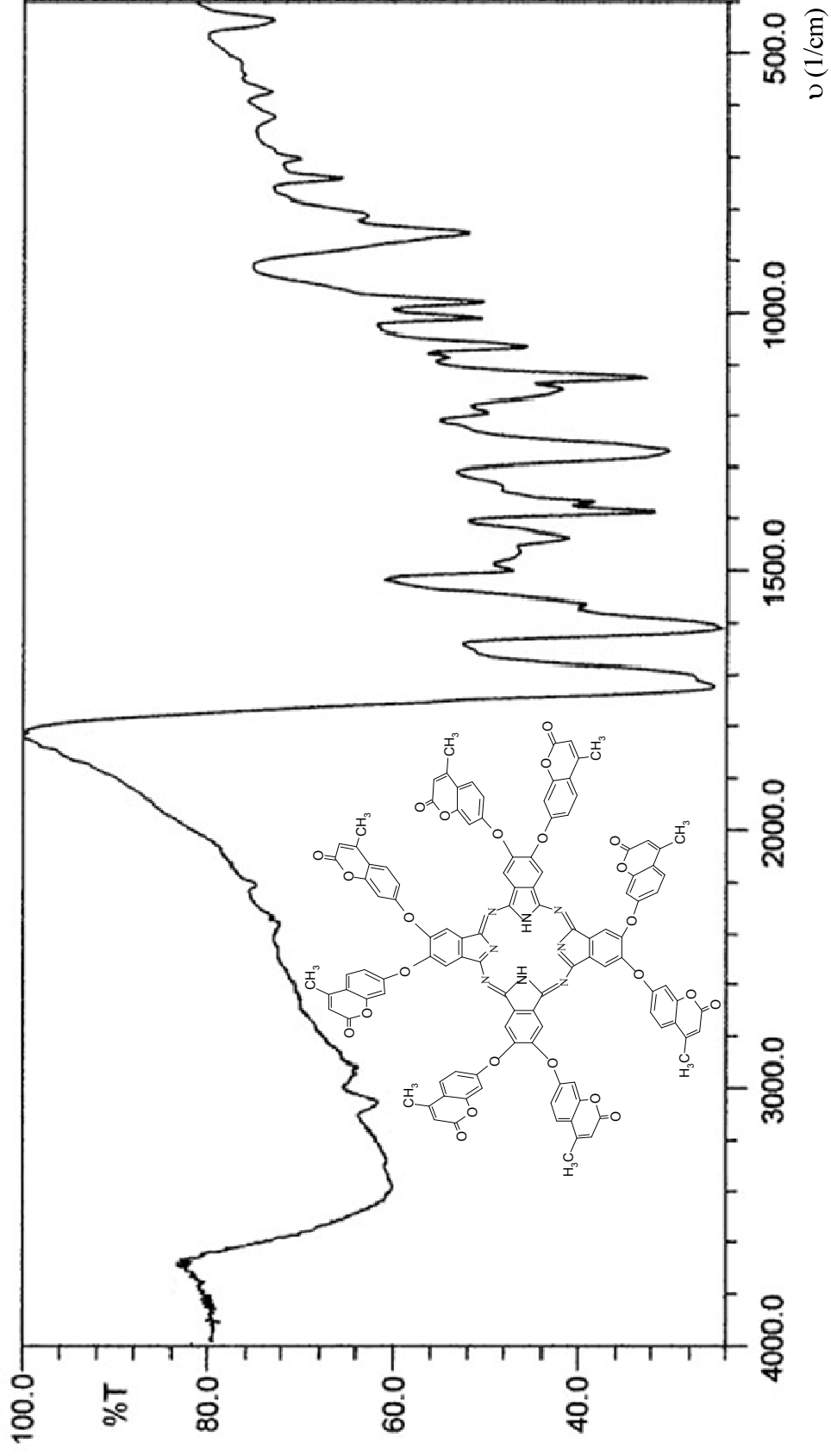
M_A: 1906g/mol

IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3282 (NH), 3058 (aril CH), 2916 (alkil CH), 1716 (C=O), 1608 (C=C), 1265 (Ar-O-C)

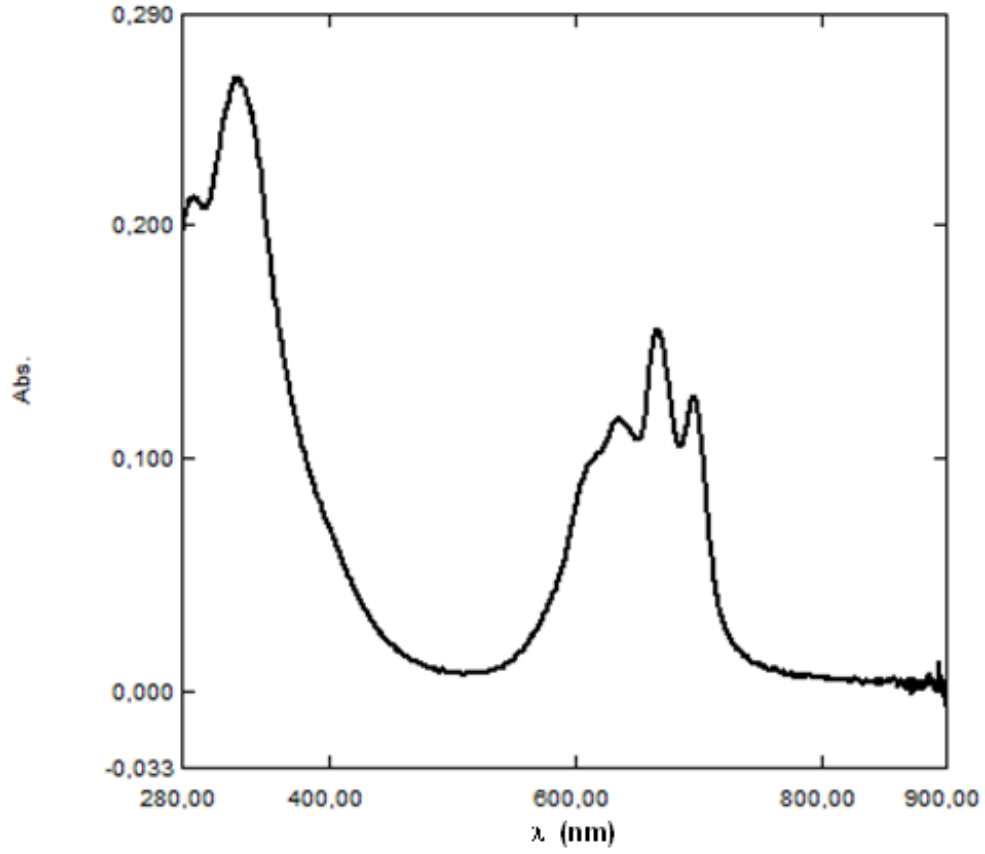
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 697 (4.10), 667 (4.19), 635 (4.06), 327 (4.41)

Floresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 667, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 681

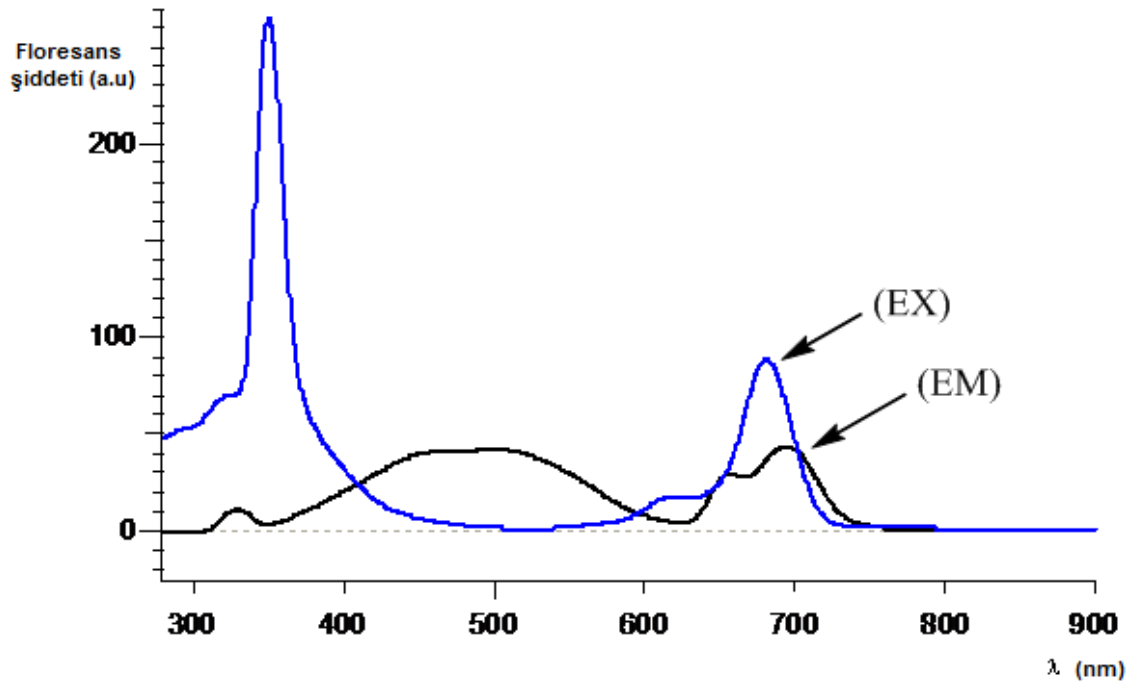
(20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=30$



Şekil III-S.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



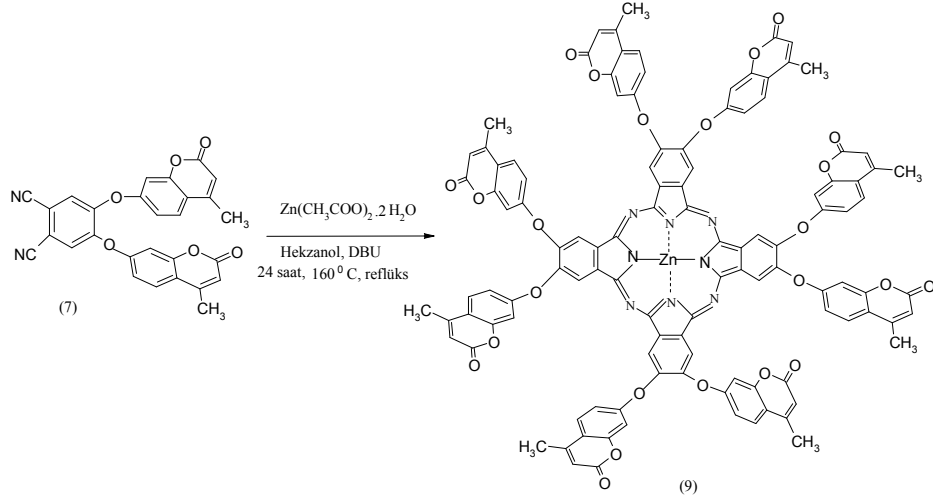
Şekil III-S.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)]Metalsiz Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.29 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)]Metalsiz Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin (9) Sentezi



Şekil III.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.011g (0.00005 mol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₂H₆₄N₈O₂₄Zn

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.0745g (%72)

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

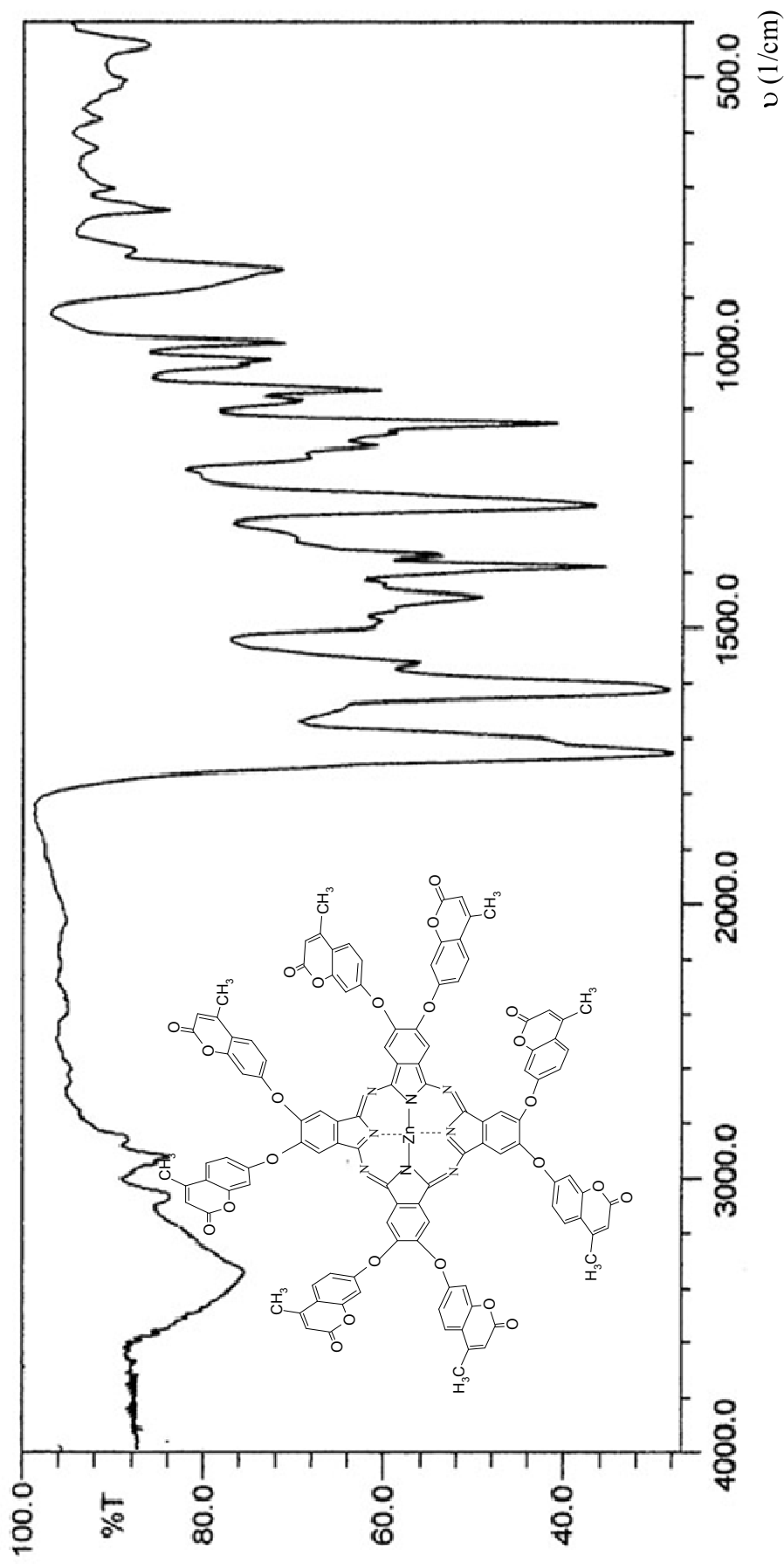
M_A: 1969g/mol

IR γ_{max} (cm⁻¹): 3074 (aril CH), 2923-2858 (alkil CH), 1724 (C=O), 1608 (C=C),
1272 (Ar-O-C)

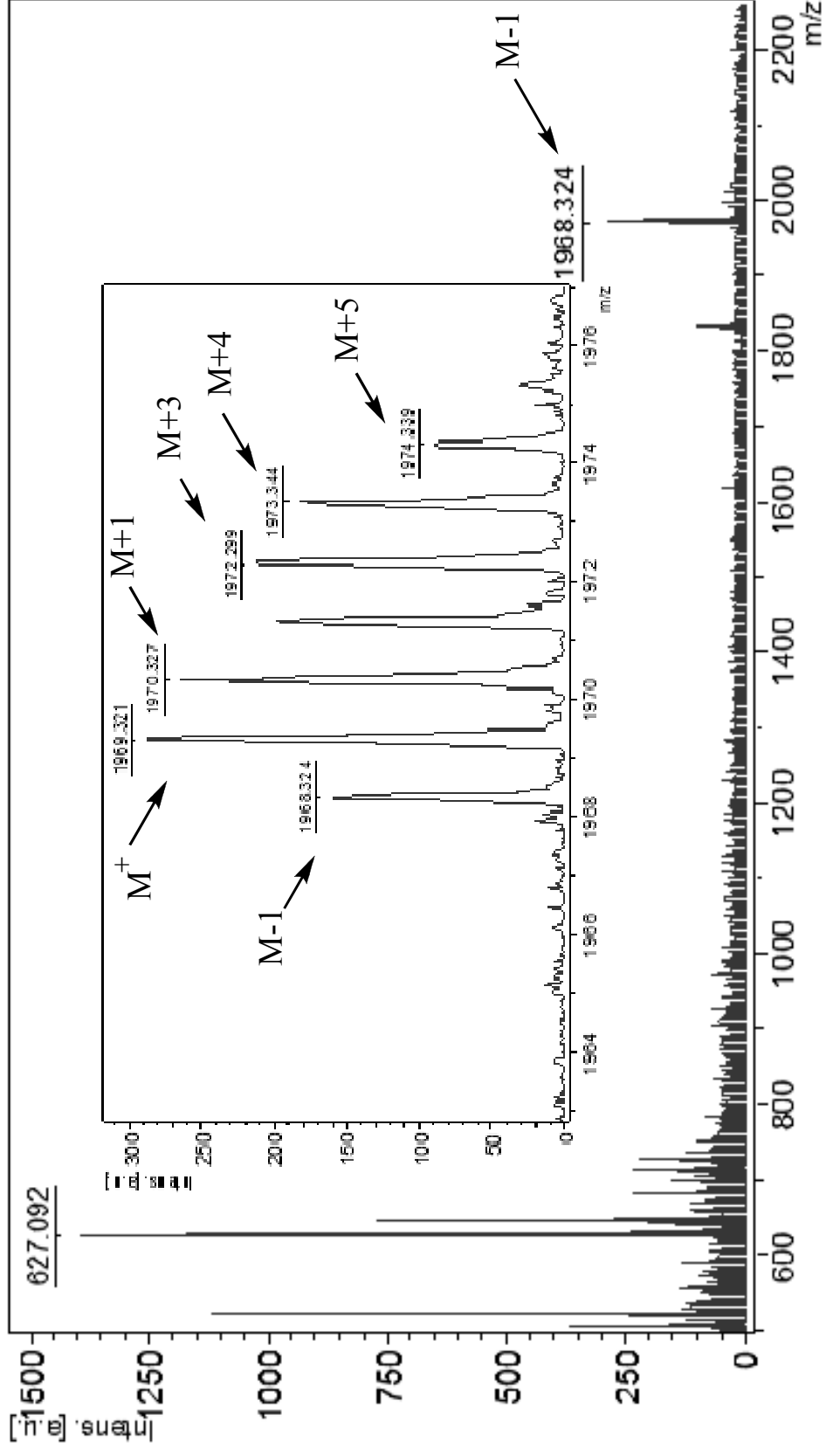
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) λ_{max} (log ε) (nm): 672 (4.61), 333 (4.55)

Floresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em}: 689, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex}: 682
(20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=17

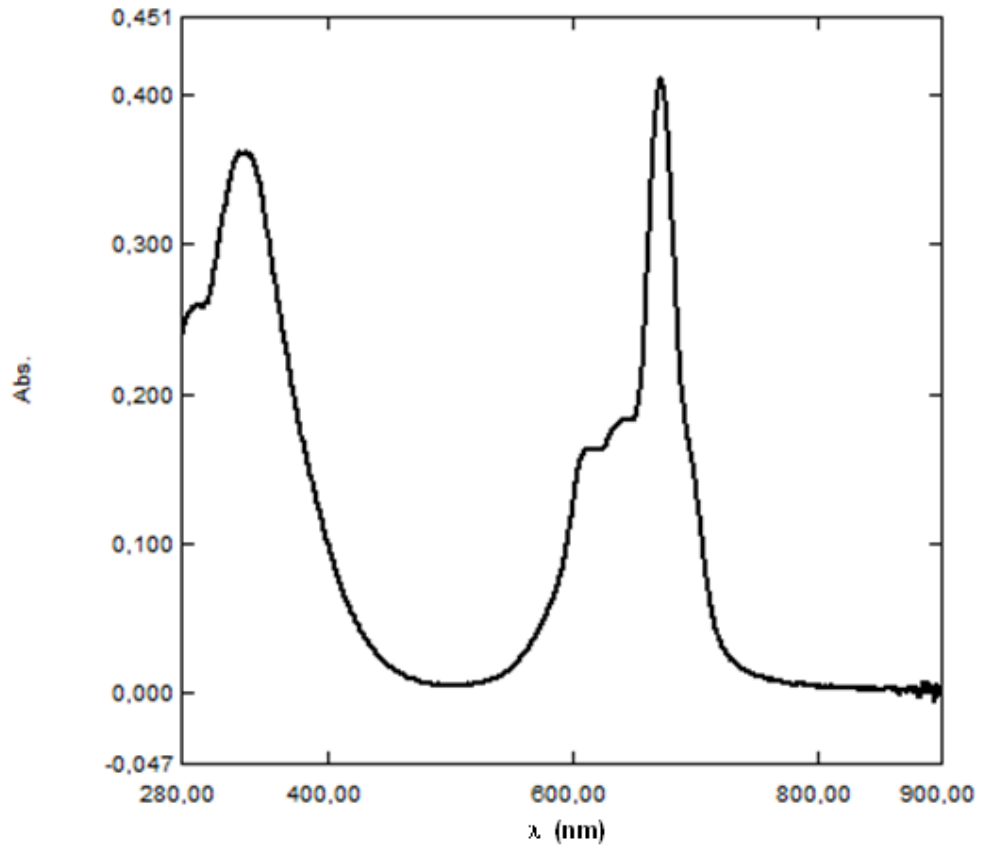
MS (MALDI-TOF) m/z: 1969 [M]⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)



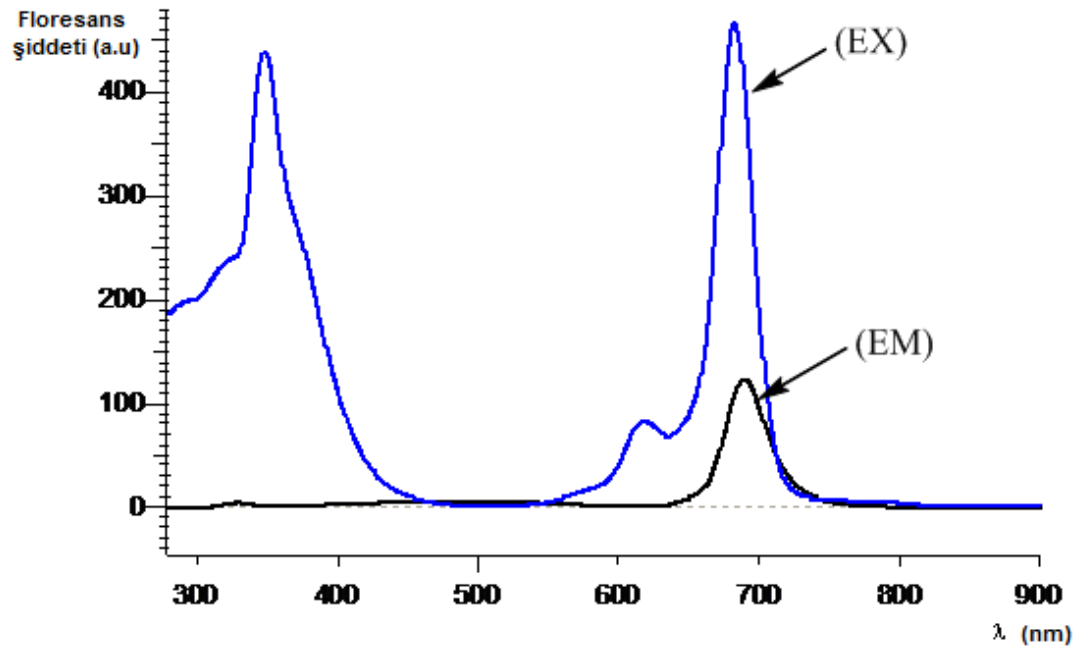
Şekil III-S.30 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.31 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyanın MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

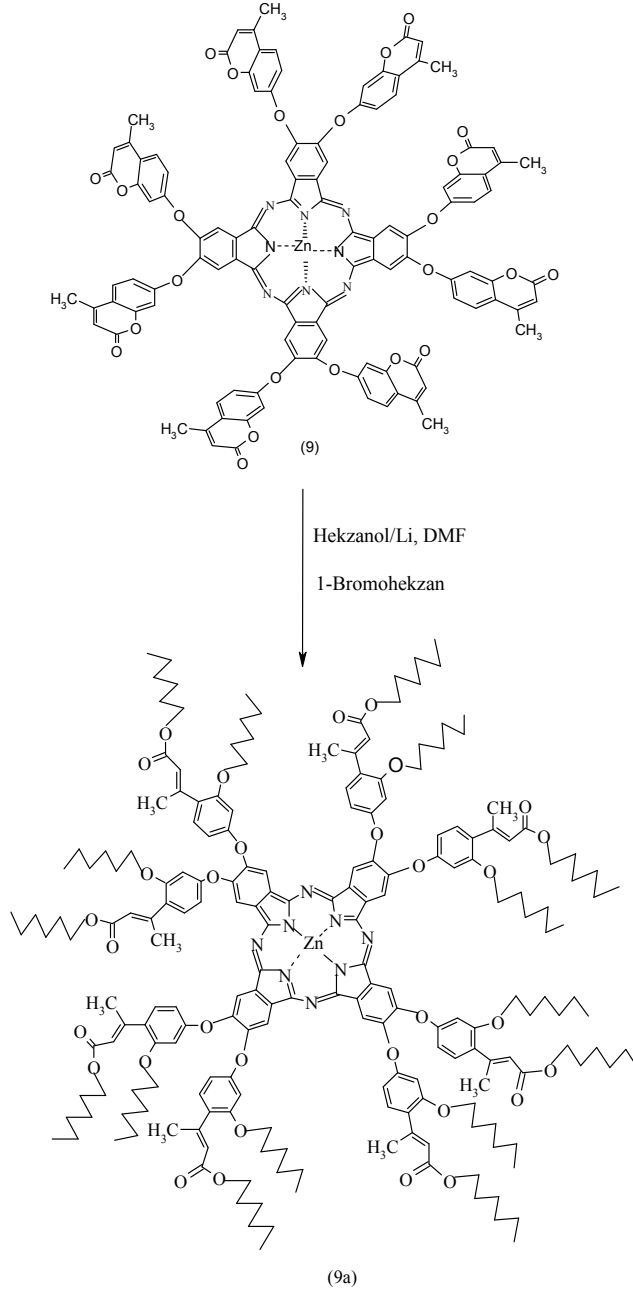


Şekil III-S.32 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)] Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.33 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyaniato Çinko (**9a**) Sentezi



Şekil III.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil) büt-2-enoat]Ftalosiyaniato Çinko Sentezi

50 ml'lik bir balona 0.03g (0.000015 mol) 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso) çinko metalli ftalosiyani (**9**) konarak 10 ml kuru DMF içinde çözülür ve üzerine 10 ml hekzanol ve 0.01g (0.0015 mol) metalik lityum ilave edilir, bir magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 4 saat reflüks edildikten sonra reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutulur ve ortama 0.03 ml (0.00024 mol, 1.175 g/mol) 1-bromoheksan eklenir; 1-bromoheksan ilavesinden

sonra reaksiyon oda sıcaklığında vakumlu ortamda 2 gün devam ettirilir. 2. Gün sonunda elde edilen ürün (**9a**) buzlu su içine dökülerek ortamdaki tuzu uzaklaştırmak için pH~6 oluncaya kadar HCl ile asitlendirilir, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.11a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyanimato Çinko Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{208}H_{140}N_8O_{32}Zn$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: 0.015g (%30)

Renk: Yeşil

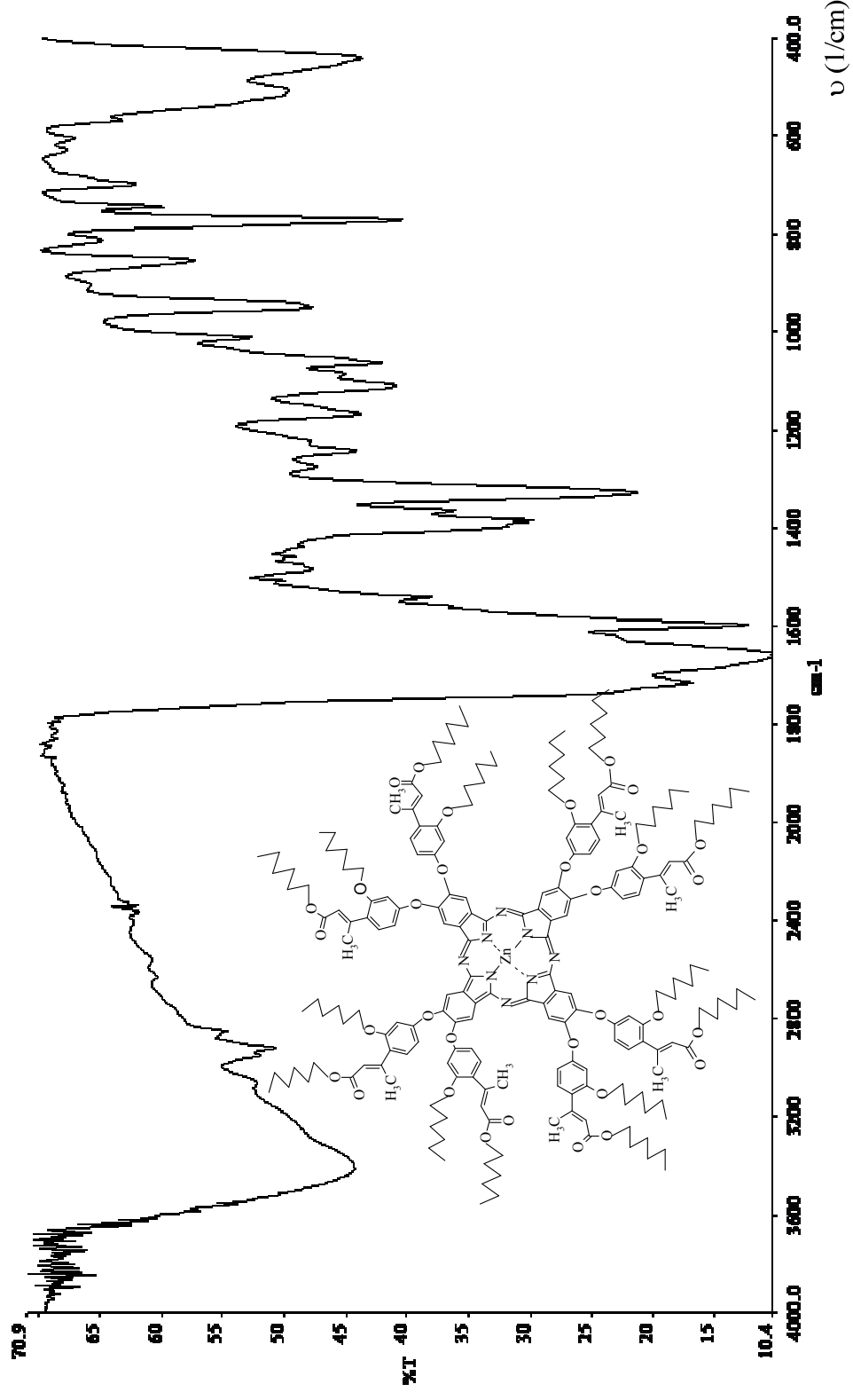
Çözünürlük: DMF ve DMSO

M_A : 3325g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3071-3060 (aril CH), 2955-2930 (alkil CH), 1716 (C=O),
1652-1590 (C=C) 1240 (Ar-O-C)

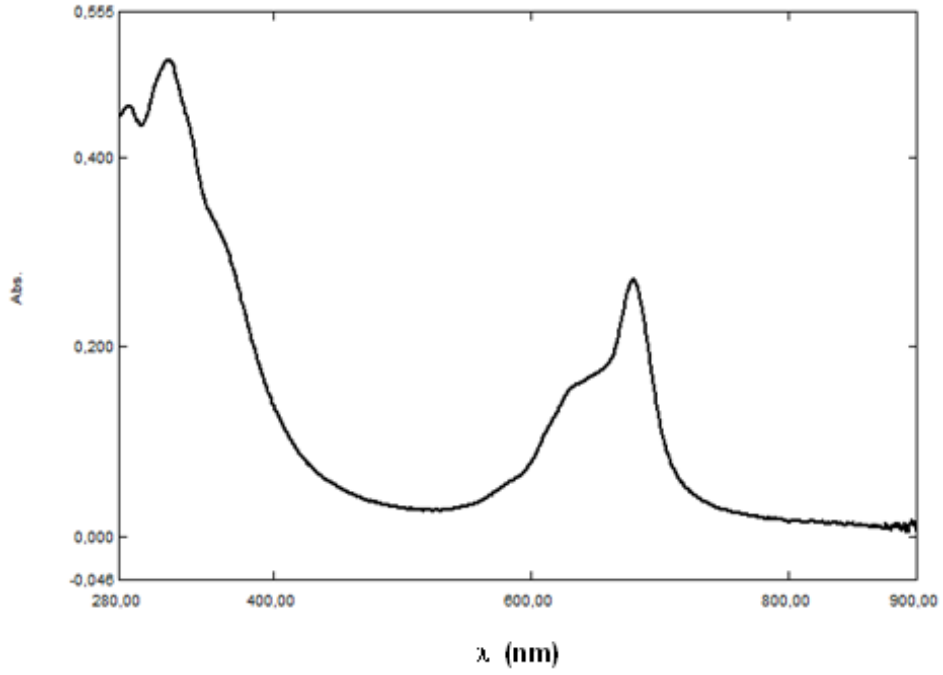
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 680 (4.43), 318 (4.69)

Floresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 707, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 697
(20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=27$

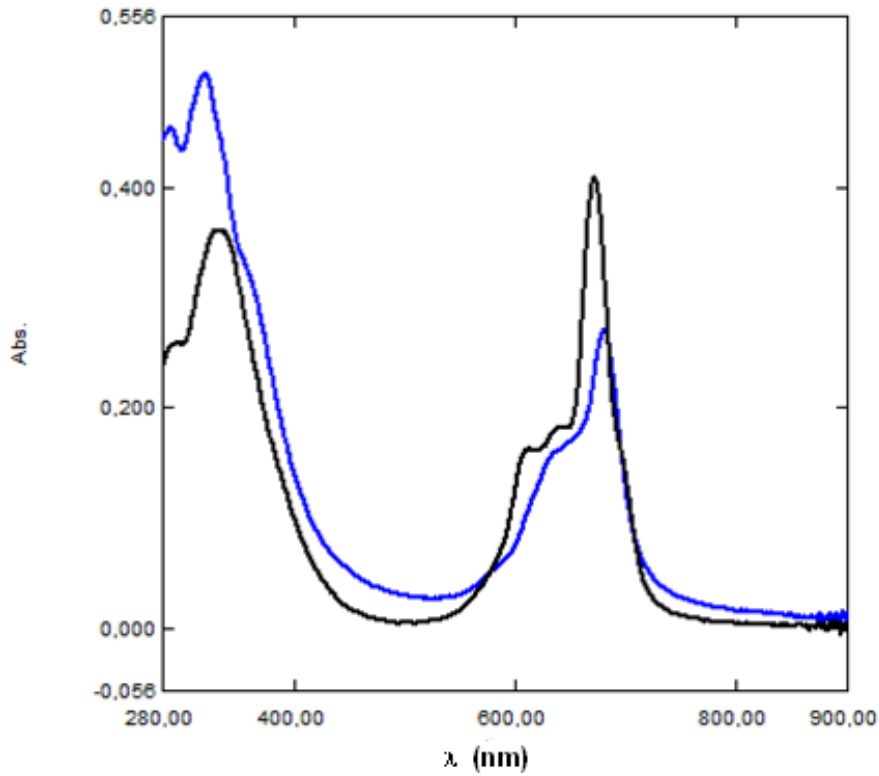


Şekil III-S.34 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyanimato Çinko Metalli Ftalosiyanın

FT-IR Spektrumu



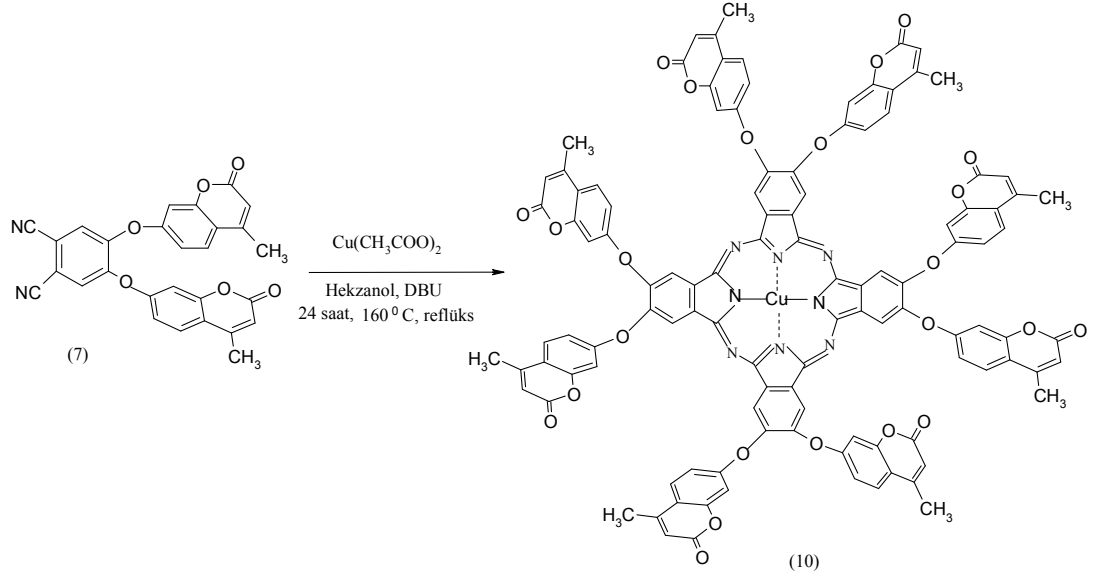
Şekil III-S.35 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]Ftalosiyeninato Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.36 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis (4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso) Çinko Metalli Ftalosiyenin (siyah) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyeninato Çinko Metalli Ftalosiyenin (mavi) UV-VIS Spektrumu

III.2.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (10) Sentezi



Şekil III.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il okso)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.0052g (0.00005 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve üzerine 2 ml hekzanol 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il okso)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Cu}$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.078g (%76)

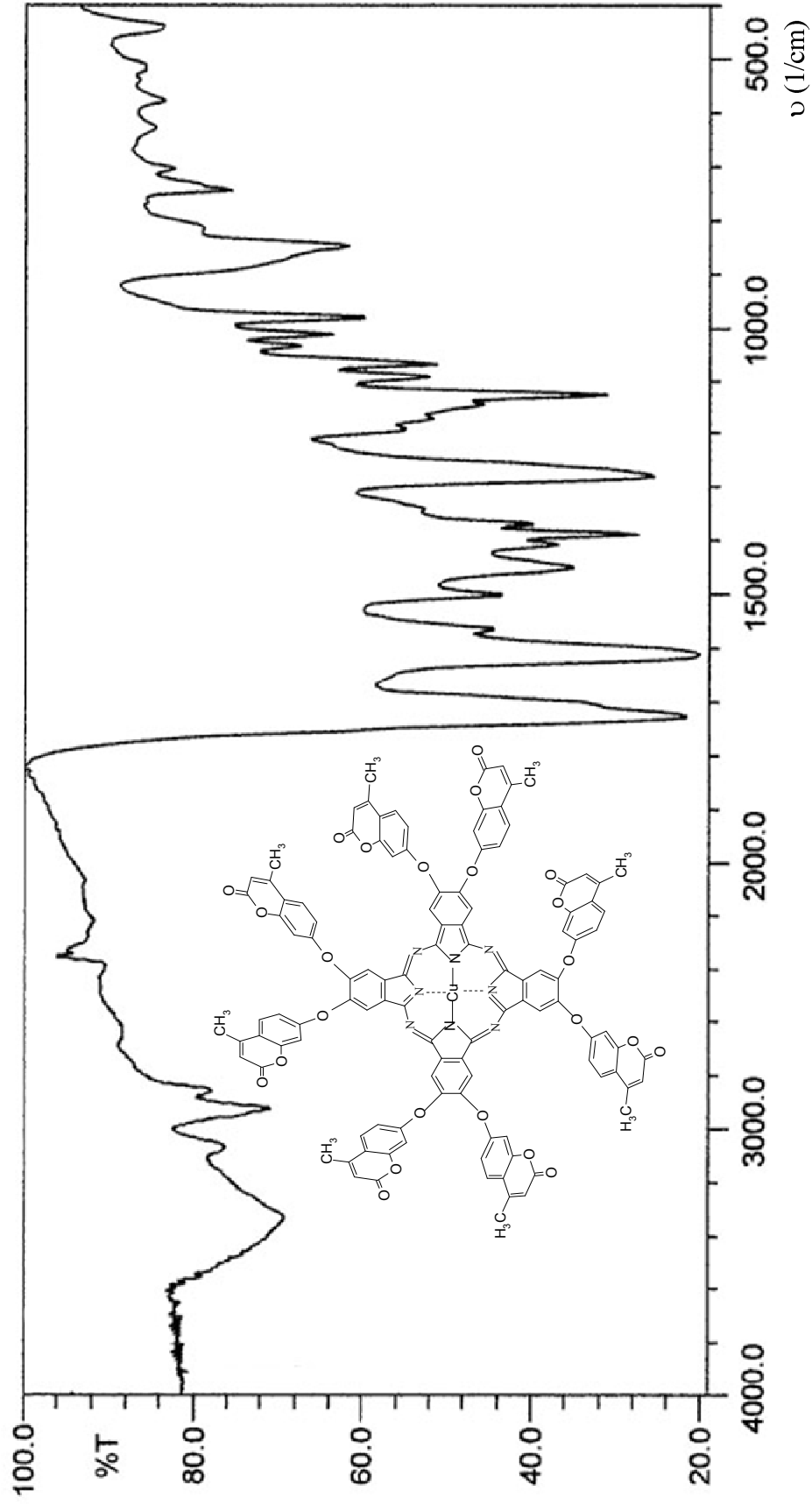
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

M_A : 1968g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3074 (aril CH), 2939-2866 (alkil CH), 1724 (C=O), 1604 (C=C),
1276 (Ar-O-C)

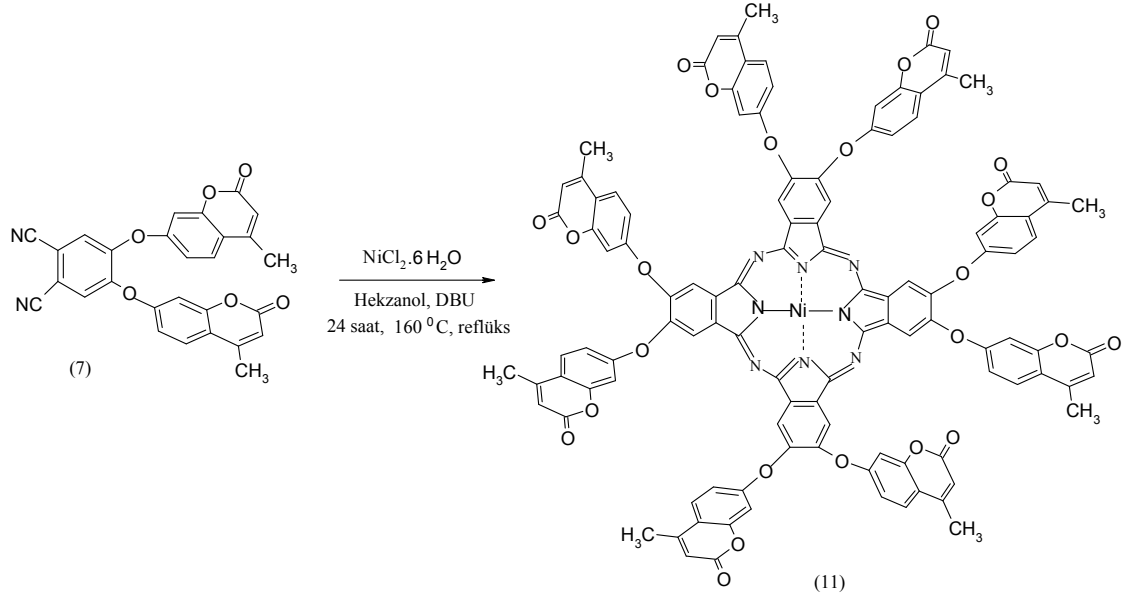
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 677 (4.03), 323 (4.77)



Şekil III-S.37 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

III.2.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]

Nikel Metalli Ftalosiyenin (11) Sentezi



Şekil III.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.0125g (0.00005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Ni}$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.067g (%65)

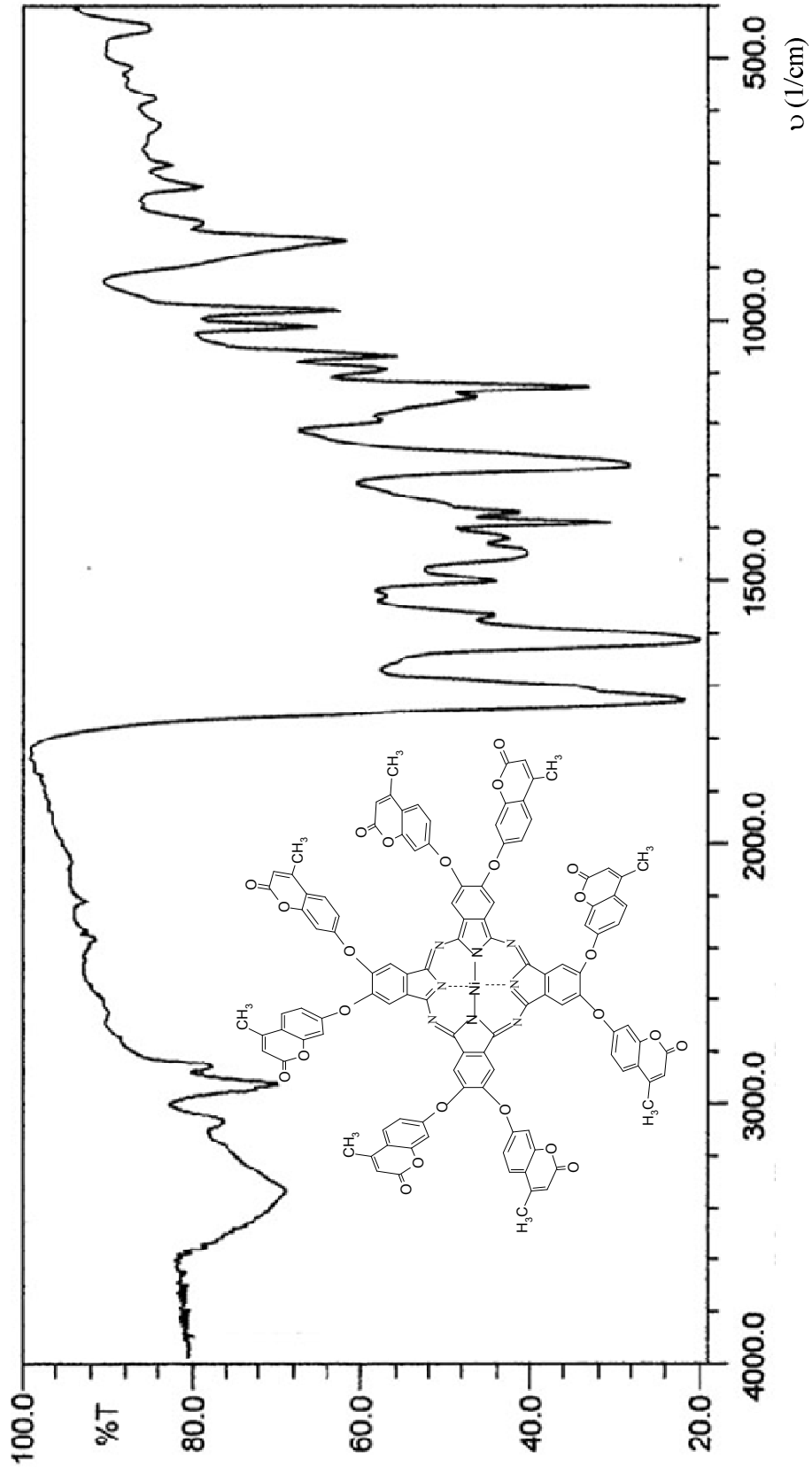
Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

M_A : 1963g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3066(aril CH), 2923-2866 (alkil CH), 1724 (C=O), 1612 (C=C),
1272 (Ar-O-C)

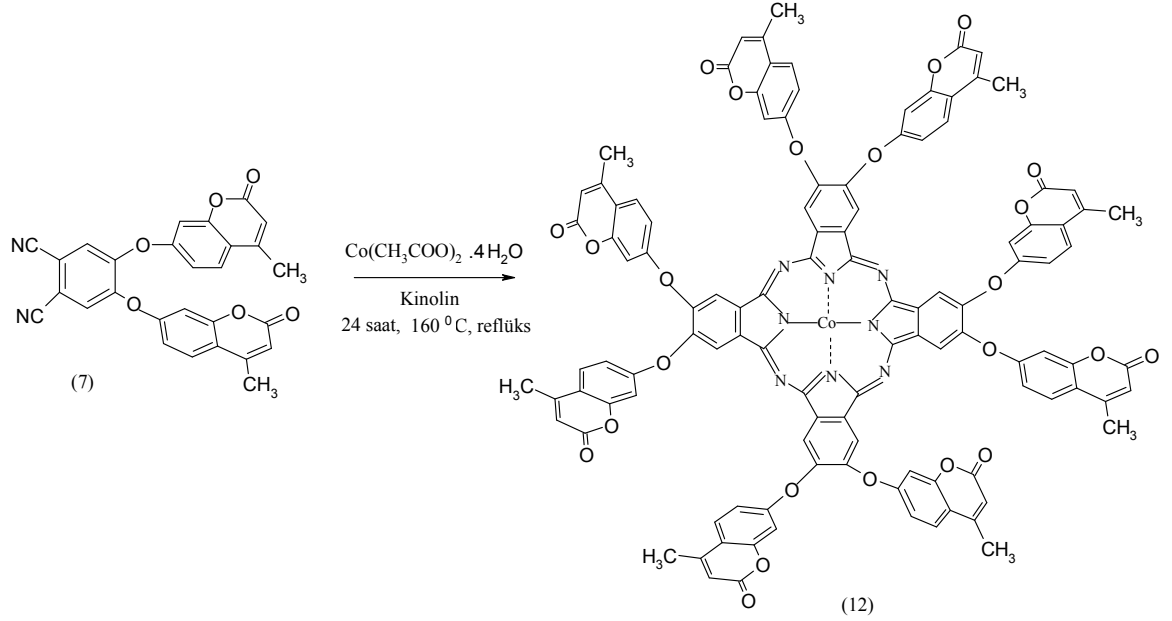
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 680 (3.94), 635 (3.97), 320 (4.69)



Şekil III-S.38 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

III.2.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]

Kobalt Metalli Ftalosiyenin (12) Sentezi



Şekil III.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril, 0.0130g (0.00005 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve üzerine 2 ml kinolin ilave edilerek inert ortamda 190 °C de 24 saat refluks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.14 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{112}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Co}$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.058g (%56)

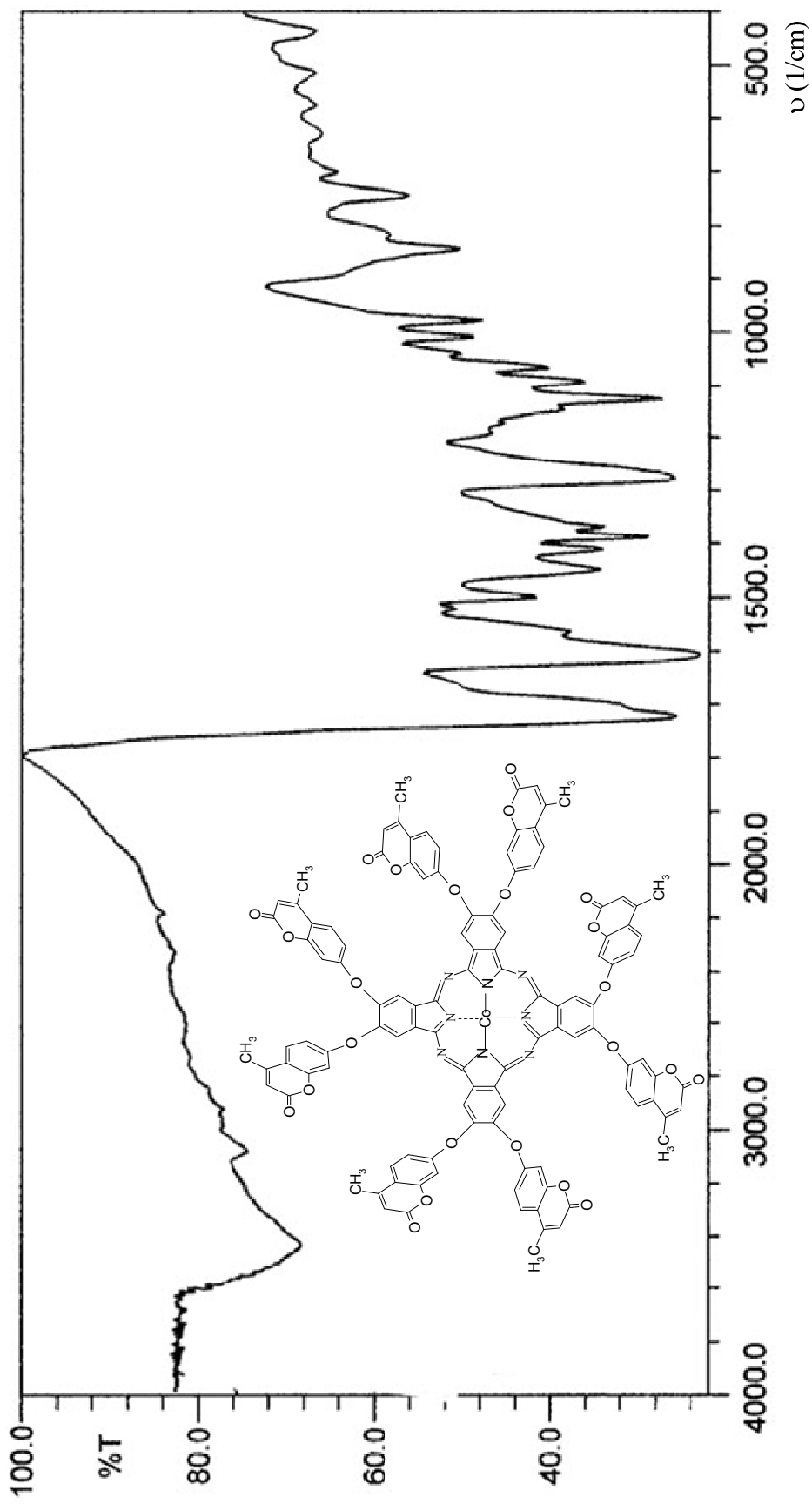
Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

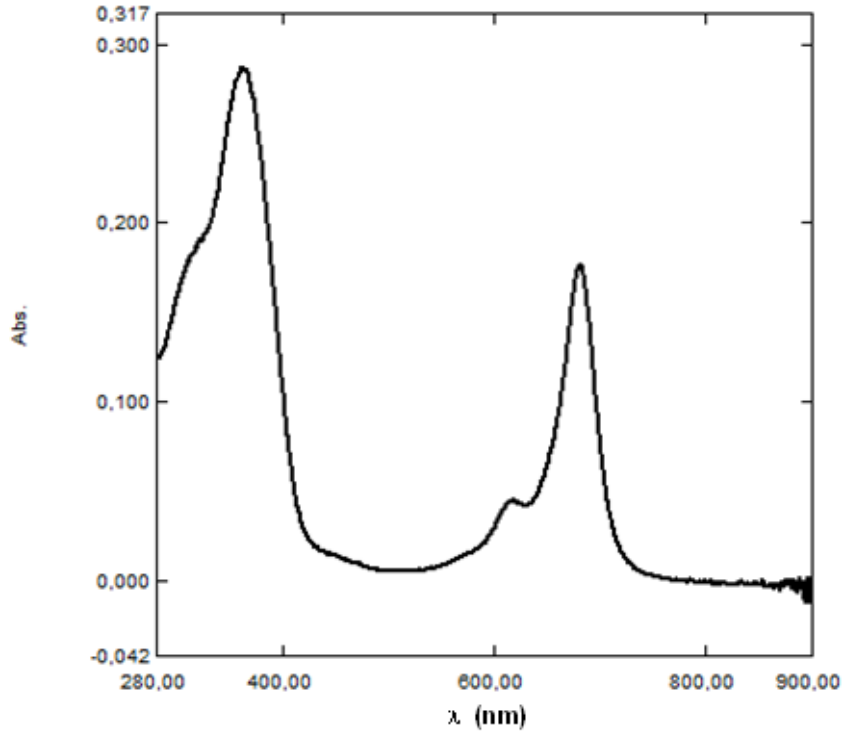
M_A : 1963g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2923 (alkil CH), 1720 (C=O), 1604 (C=C),
1272 (Ar-O-C)

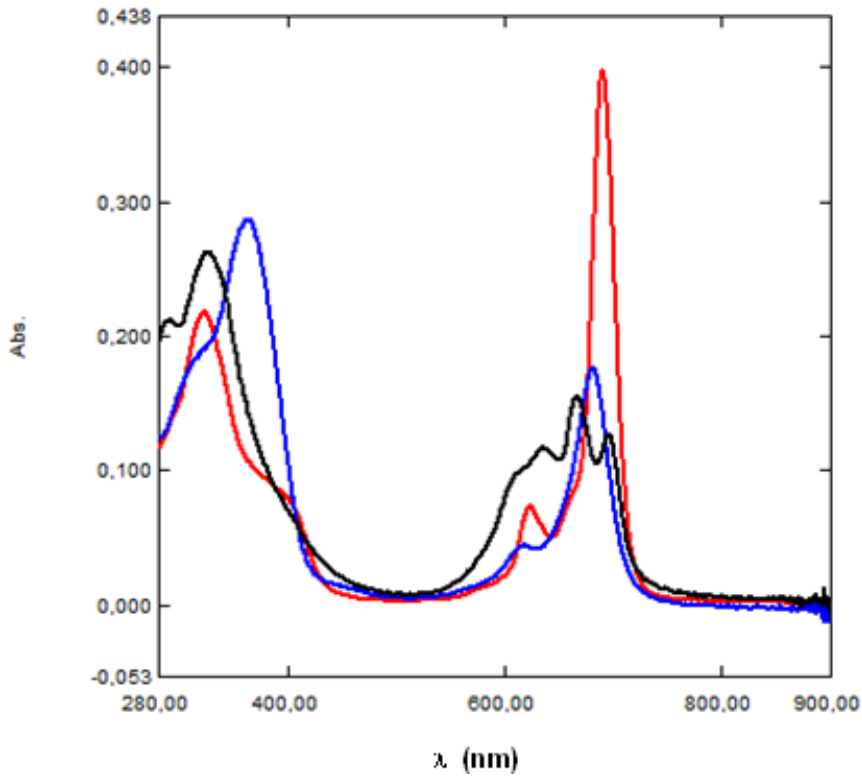
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 628 (4.24), 364 (4.45)



Şekil III-S.39 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilkso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

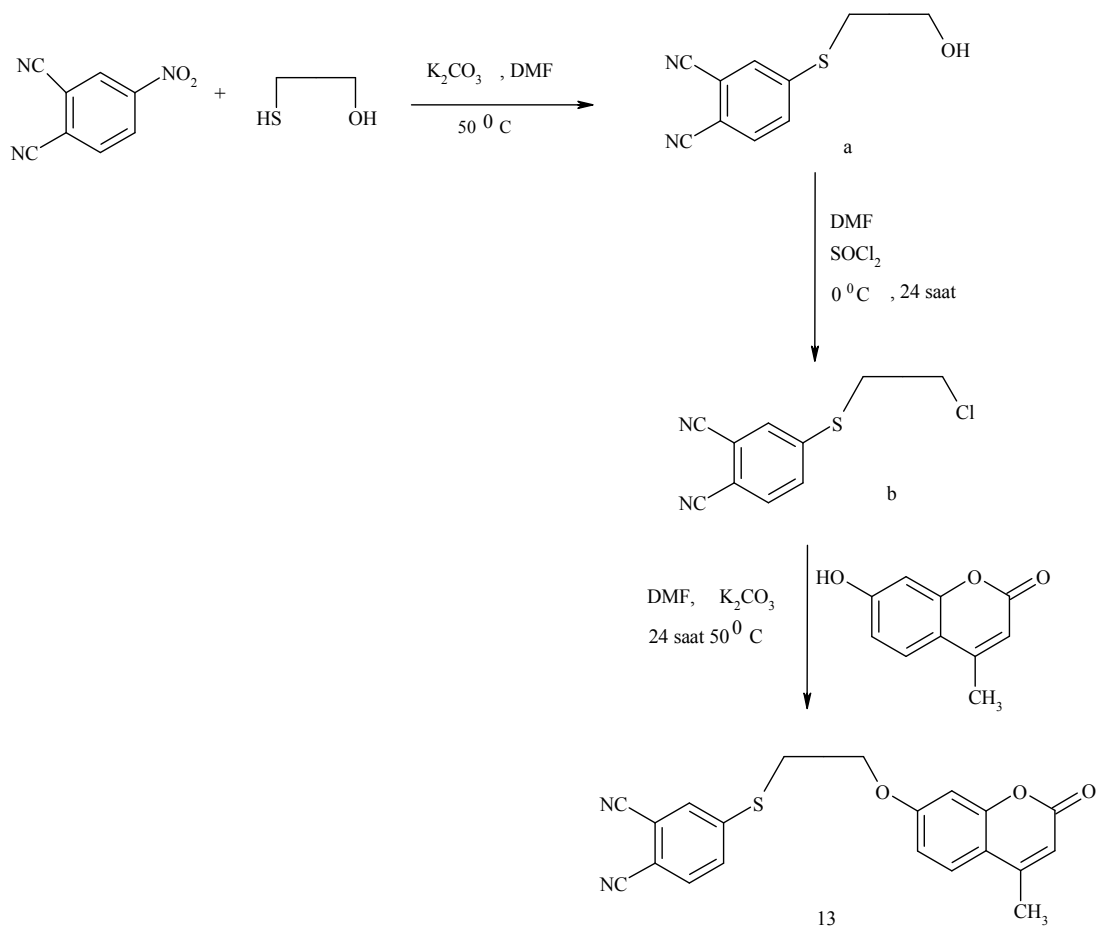


Şekil III-S.40 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.41 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il okso)]Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**13**) Sentezi



Şekil III.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Sentezi

a. 4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril Sentezi

3g (0.017 mol) 4-nitroftalonitril, 1.21ml (1.35g, d:1.115g/ml, 0.017 mol) 2-merkapt etanol ve 4.78g (0.0348 mol) K₂CO₃ 100 ml'lik balona konur üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır, 7. gün sonunda oluşan kırmızı renkli ürün buzlu su içine dökülerek ortam asitlendirilir (pH~5) ve ürünün çökmesi sağlanır. Saf su ile yıkanır ve kurutulur. Ürün saflaştırılma aşamasında etil alkolden kristallendirilir.

Tablo III.15 4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₀H₈N₂OS

Erime Noktası: - (vaks ürün)

Verim: 0.700g (%20)

Renk: Kırmızı

Çözünürlük: Aseton, etil asetat, etil alkol, metil alkol, THF

M_A: 204g/mol

b. 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril Sentezi

4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril (0.700g) (0.0018mol) 10 ml DMF de çözülerek üzerine 2ml SOCl₂ ilave edilir ve inert atmosferde (vakumda) buz banyosunda 0 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilerek 4-(2-hidroksi etiltiyo)ftalonitril elde edilir.

Tablo III.16 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₀H₇N₂SCI

Erime Noktası: 178 °C

Verim: 0.650g (%85)

Renk: Açık kahve

Çözünürlük: Aseton, asetonitril, etil asetat, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO

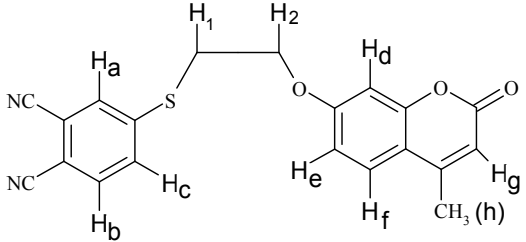
M_A: 222,5 g/mol

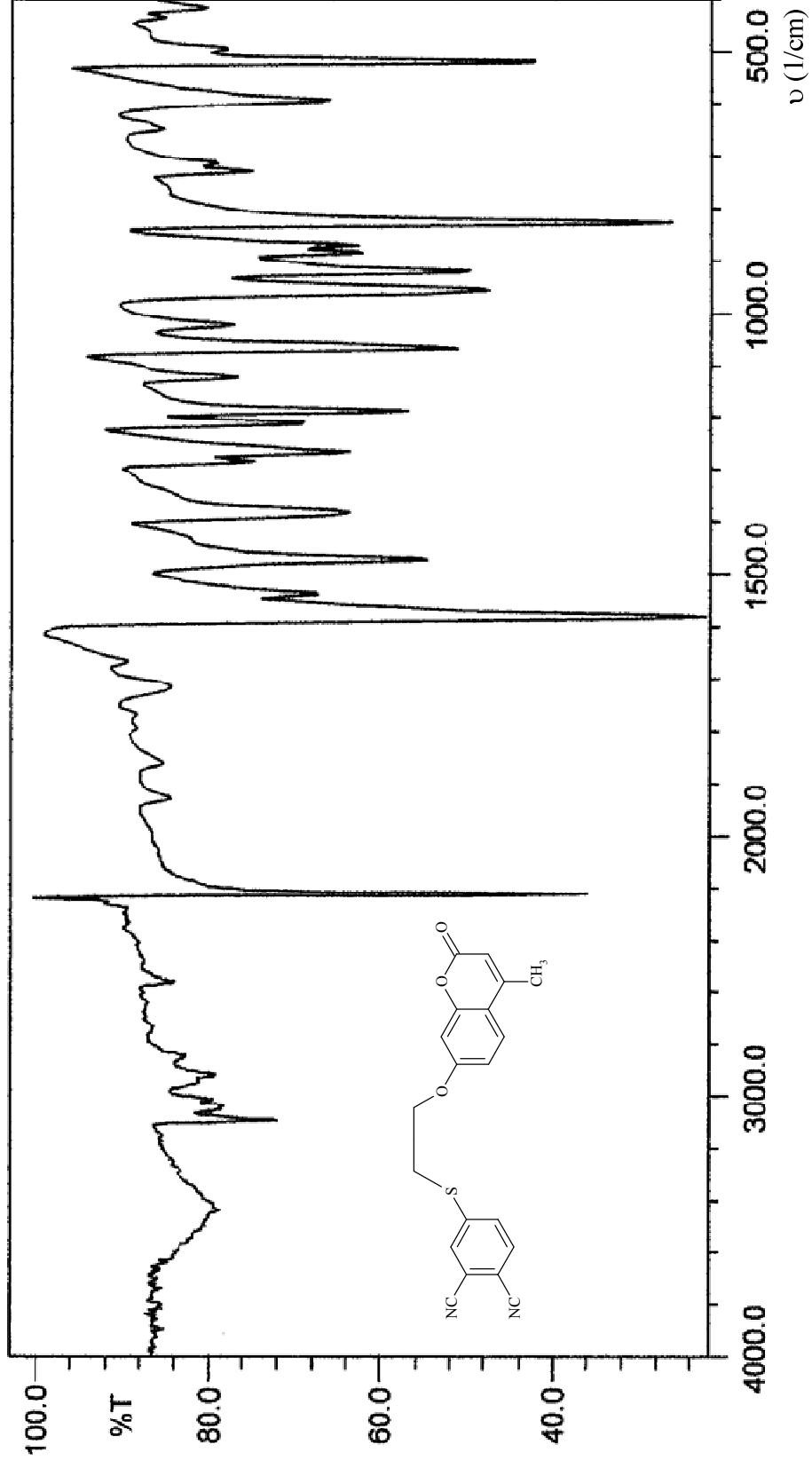
4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (13) Sentezi

4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril (0.500g) 15 ml DMF de çözülür üzerine 0.396g 7-hidroksi-4-metilkumarin ve 0.465g K₂CO₃ ilave edilerek reaksiyon 60 °C de 48 saat devam ettirilir. Oluşan ürün buzlu su içine dökülür, ortam pH~5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Saflaştırılma amacı ile ürüne CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

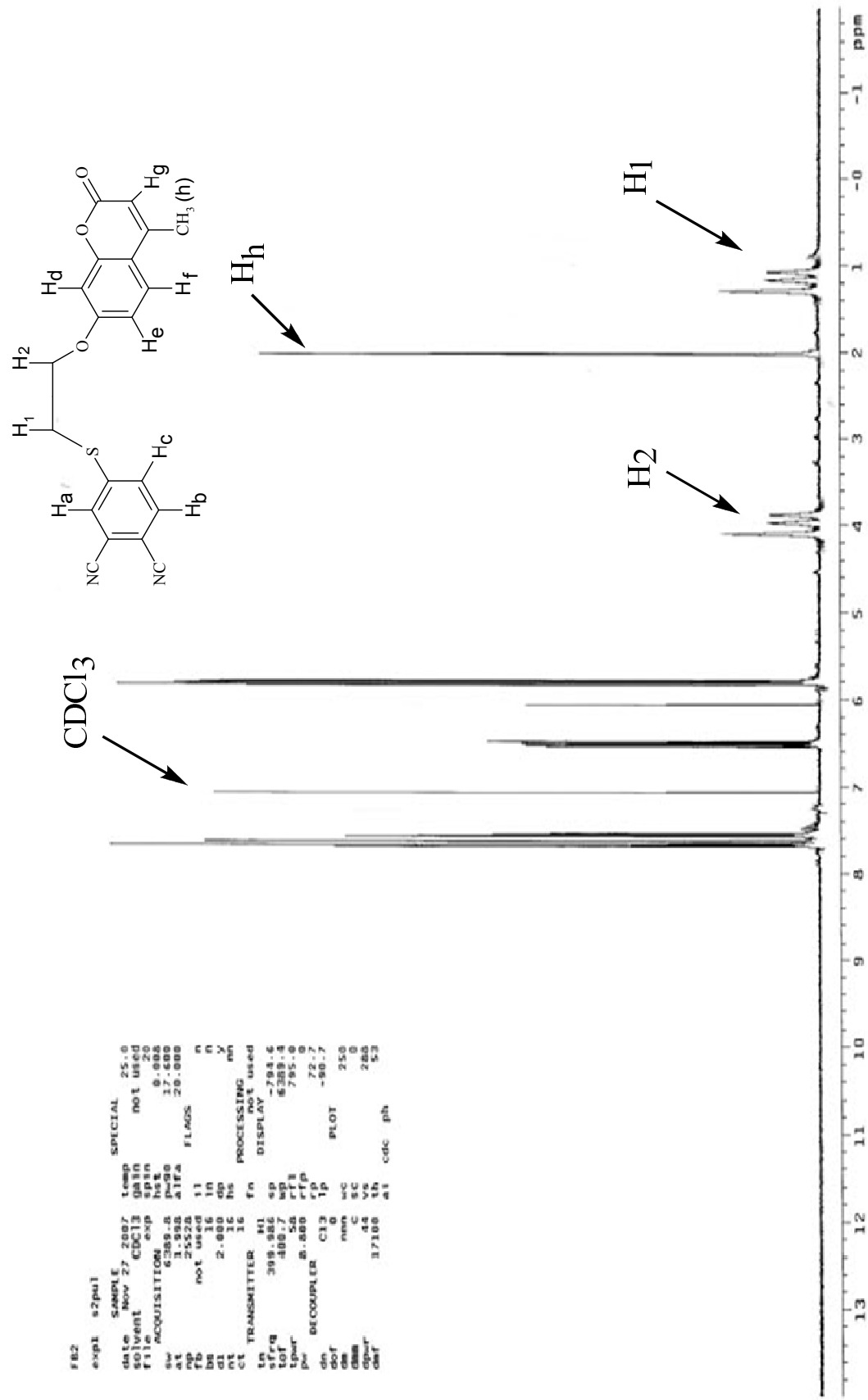
Tablo III.17 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in

DeneySEL Sonuçları

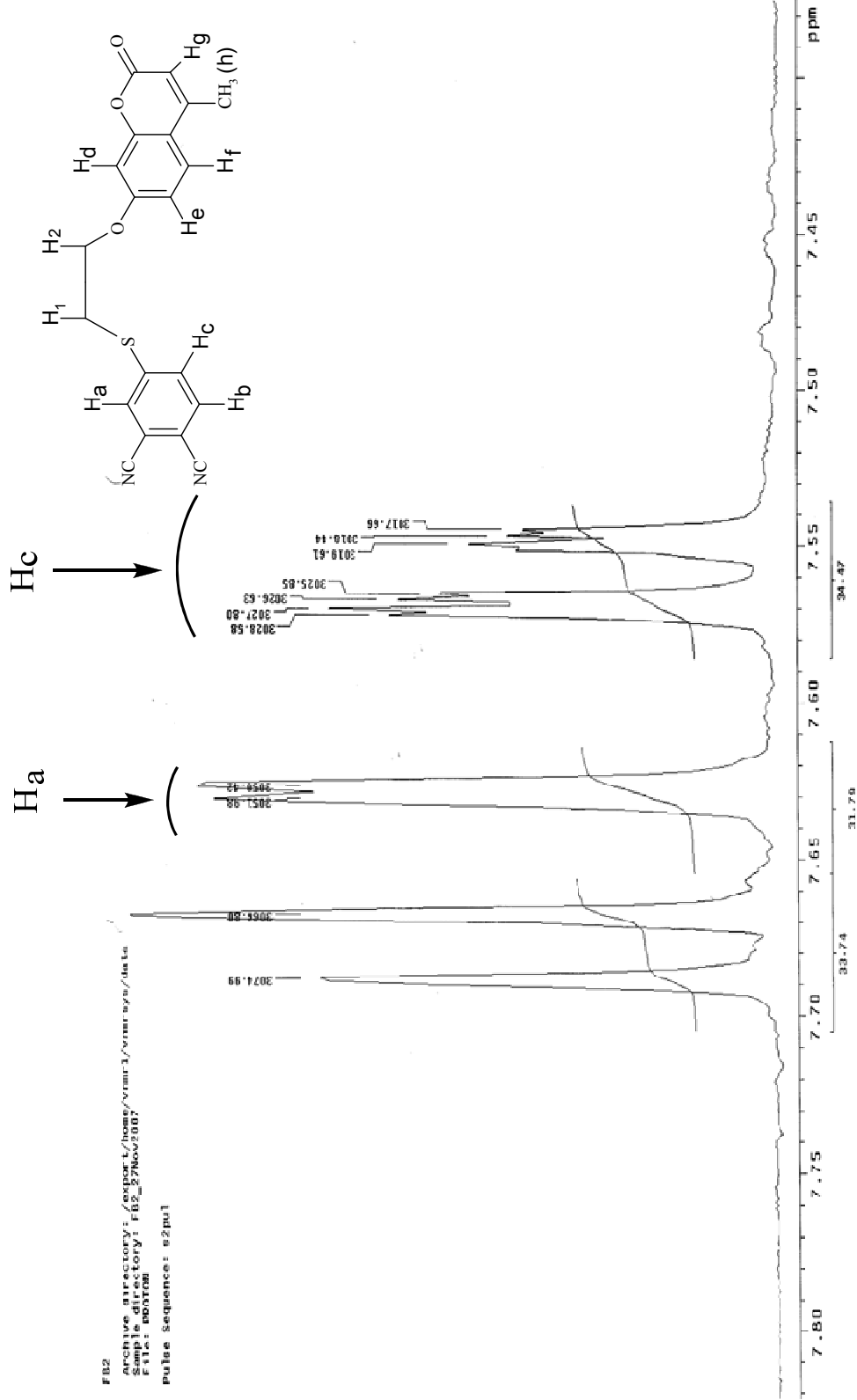
Molekül Formülü: C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	
Erime Noktası: 85-90 °C	
Verim: 0.670g (%82)	
Renk: Kahverengi	
Çözünürlük: Etil asetat, THF, CHCl ₃ , DMF, DMSO	
M_A: 362g/mol	
IR $\gamma_{\max}$ (cm ⁻¹): 3097-3043 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1708 (C=O), 1600 (C=C), 1242 (Ar-O-C)	
¹H-NMR δ_H (CDCl ₃): 7.65 (d, J= 2 Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H _a), 6.49 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _b), 7.55 (dd, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _c), 5.82 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _d), 5.79 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _e), 6.53 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _f), 6.23 (s, 1H, Ar-H _g), 2.42 (s, 3H, CH ₃ (h)), 1.45 (t, 2H, H ₁), 4.06 (t, 2H, H ₂)	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 325 (4.59)	
Floresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 328, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 330 (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 3$	
MS (MALDI-TOF) m/z : 362 [M] ⁺	



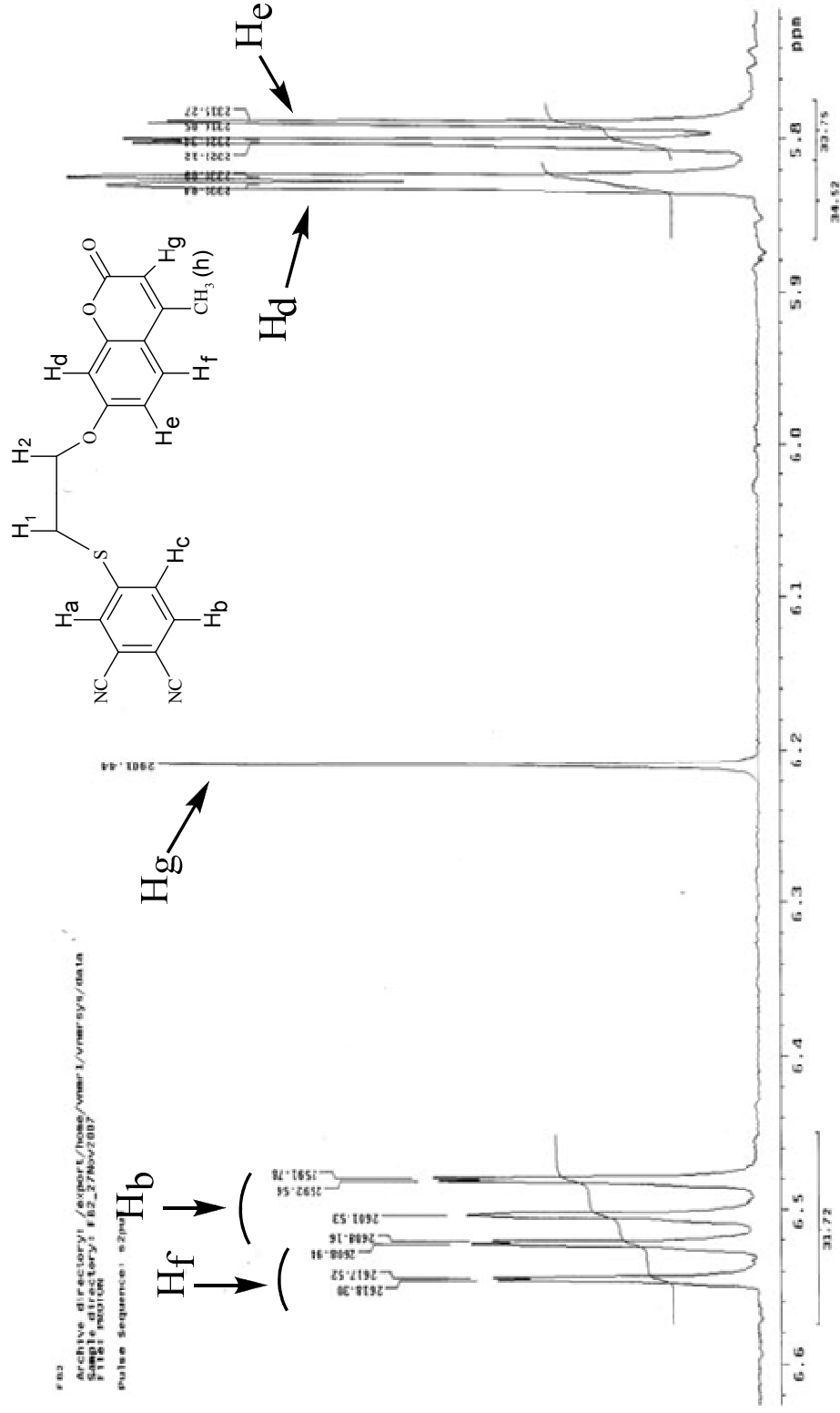
Şekil III-S.42 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril FT-IR Spektrogramu



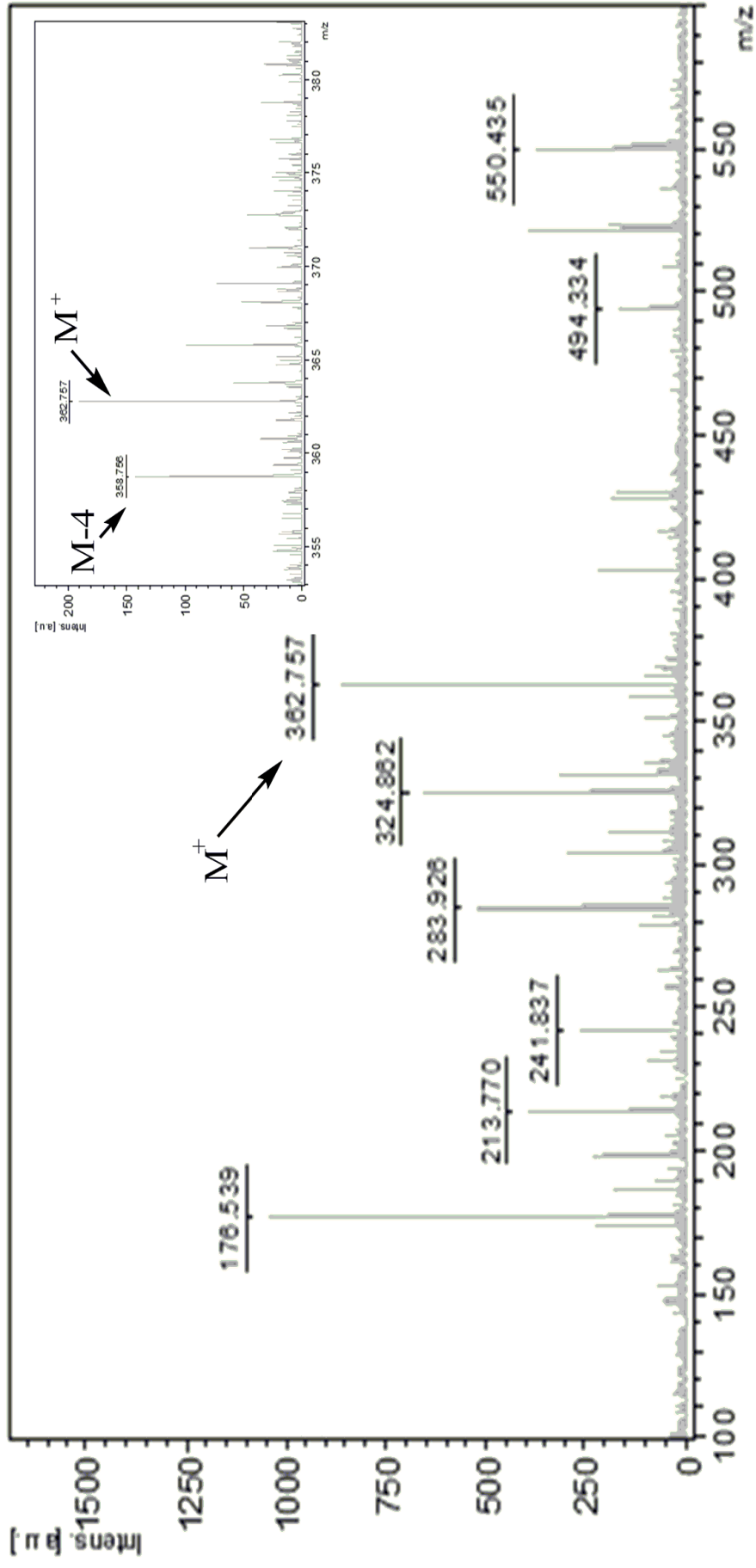
Şekil III-S.43 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiliyo)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



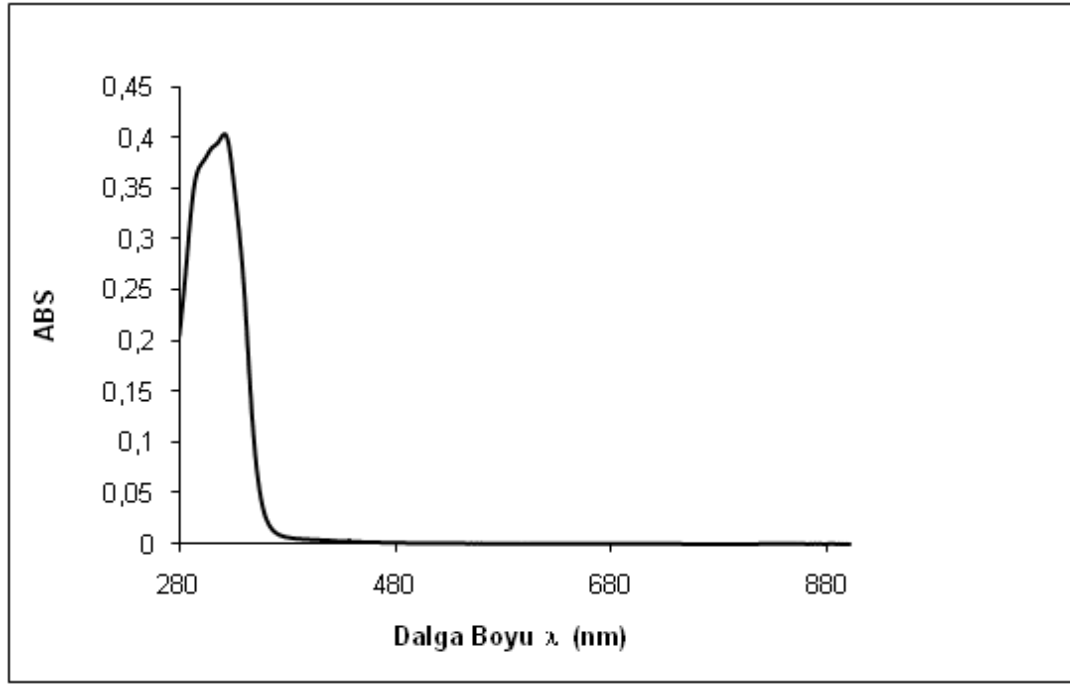
Şekil III-S.43 devam 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etil)tiyofaloniitril'in 1H -NMR Spektrumu



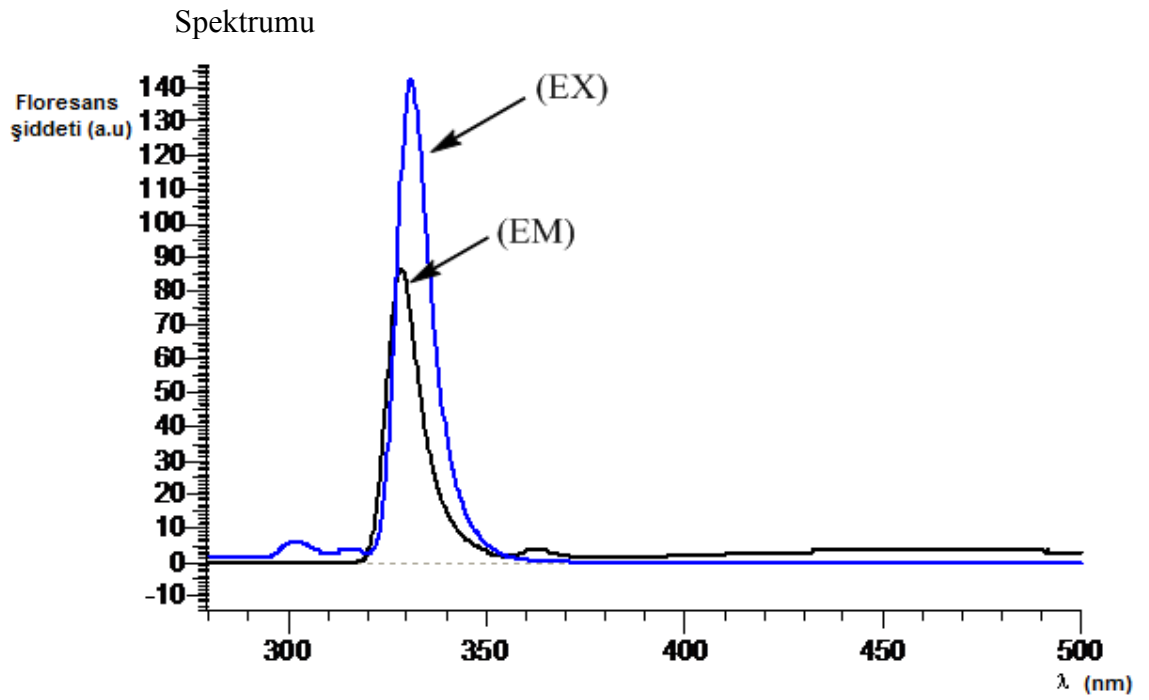
Şekil III-S.43 devam 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etil)nitrobenzotrile'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil III-S.44 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



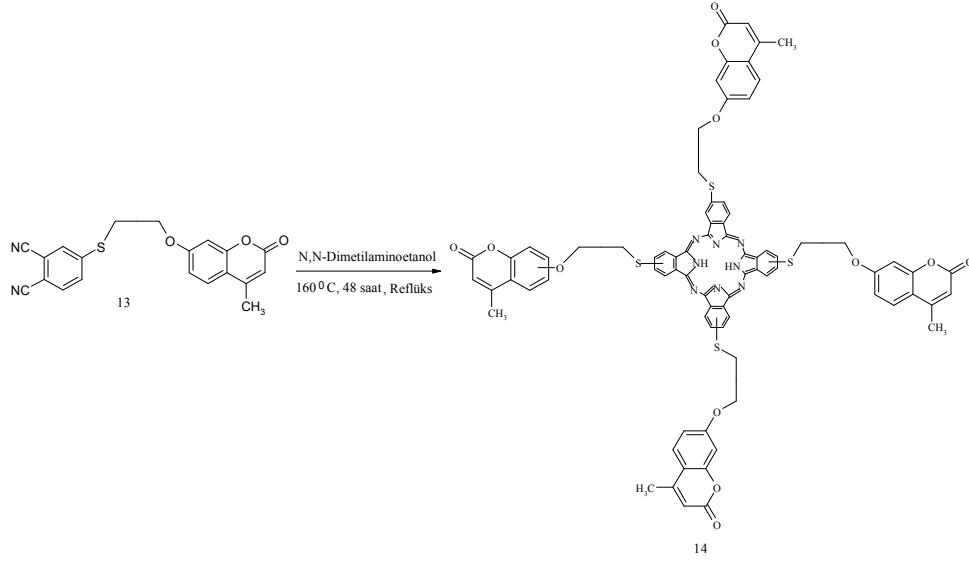
Şekil III-S.45 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS



Şekil III-S.46 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans

Spektrumu

III.2.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiliyo)) Metalsiz Ftalosiyenin (14) Sentezi

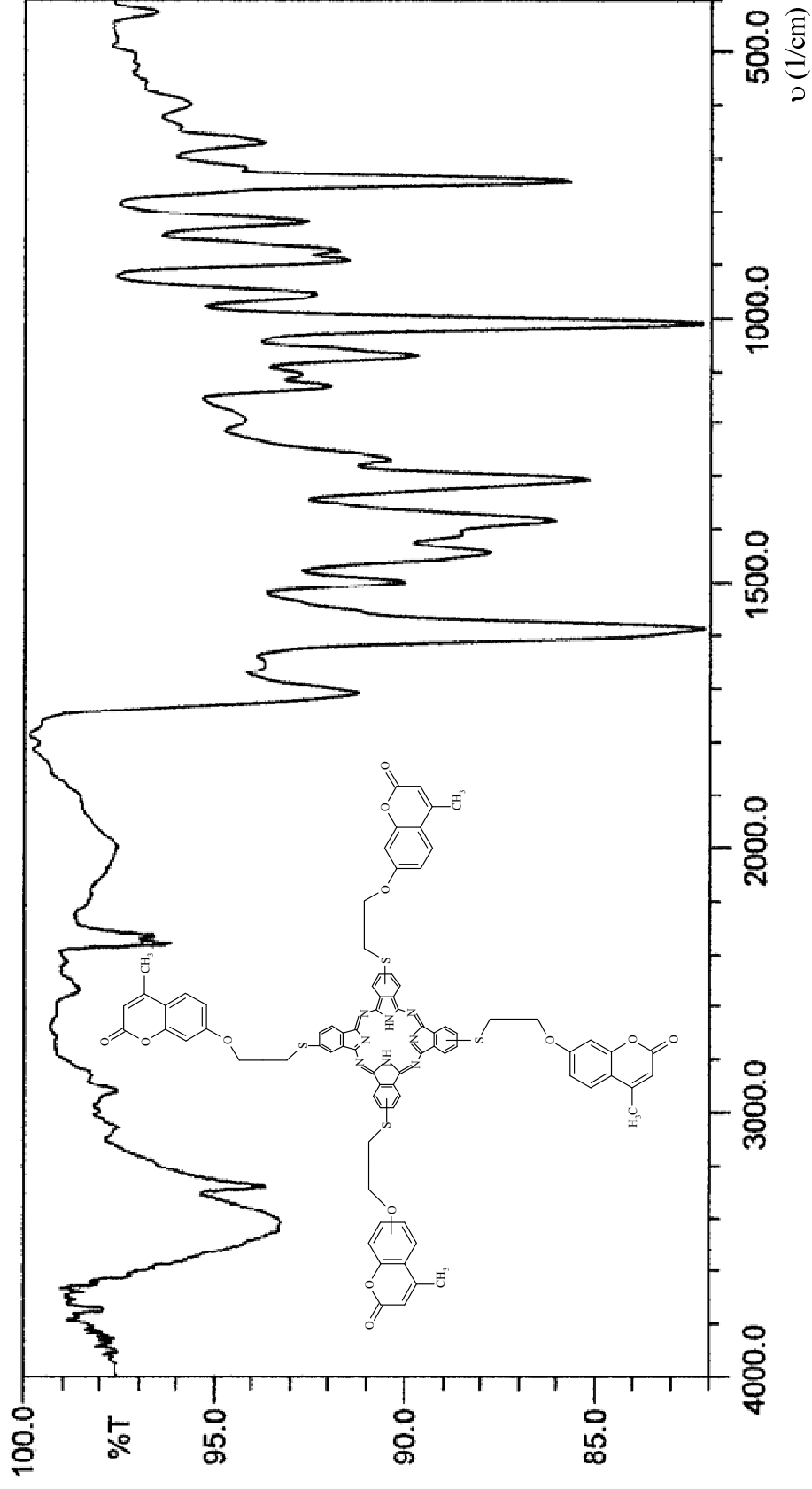


Şekil III.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- il oksietiltiliyo)) Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

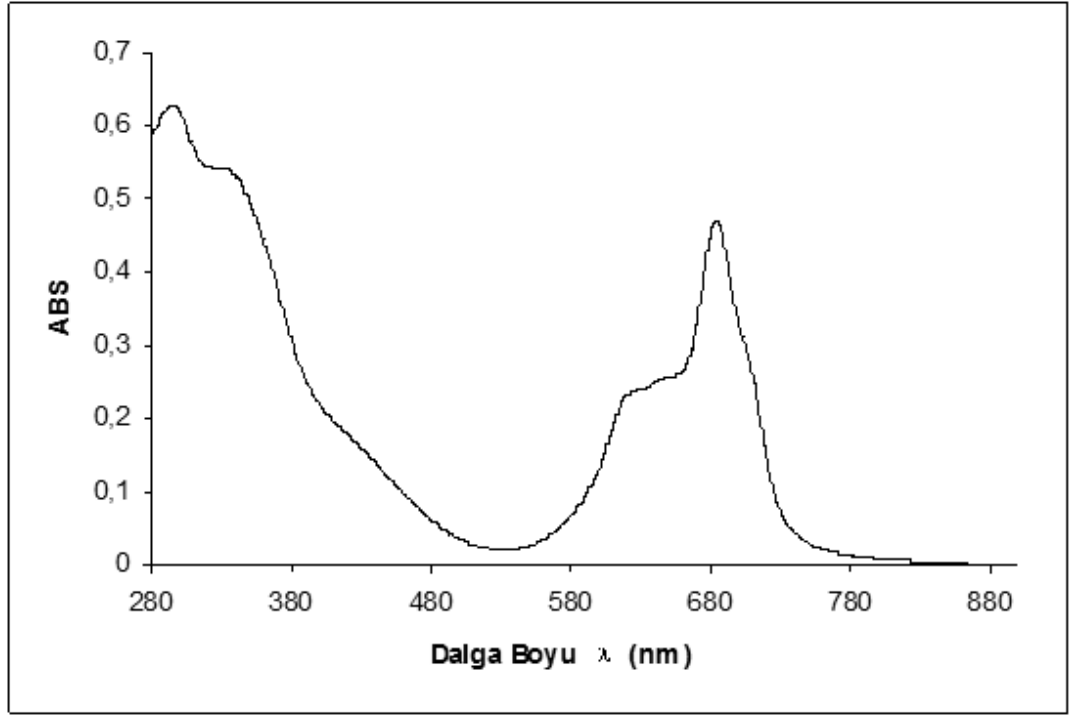
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiliyo)ftalonitril konur, üzerine N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek inert ortamda 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür, ürünün çökmesi sağlanır. Ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanarak saflaştırılır ve kurutulur.

Tablo III.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- il oksietiltiliyo)) Metalsiz Ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları

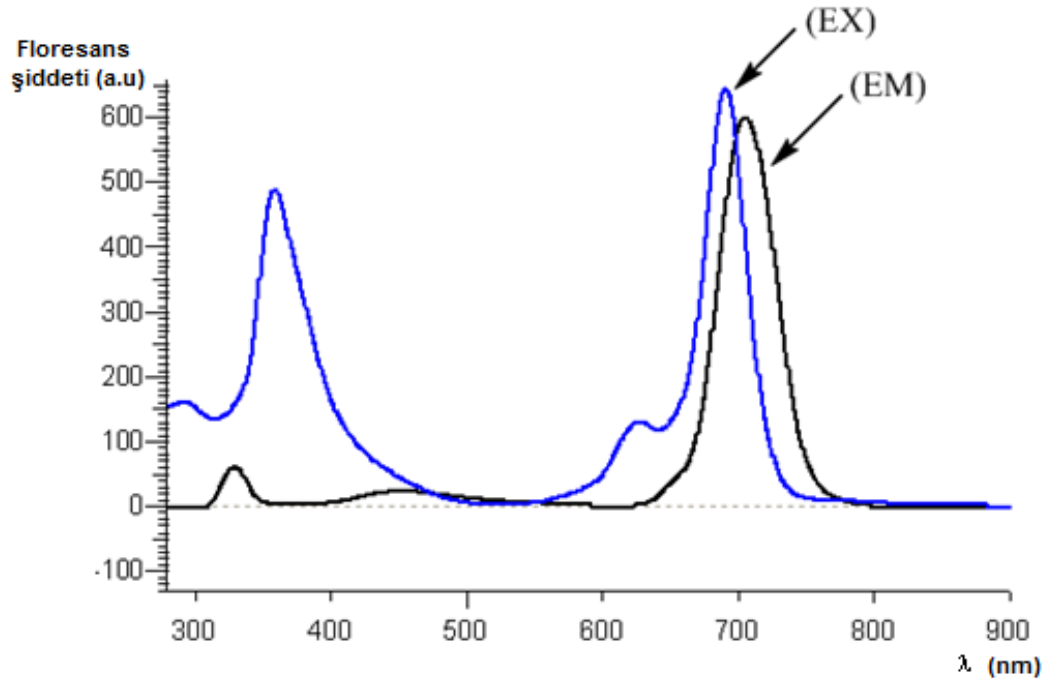
Molekül Formülü: C ₈₀ H ₅₈ N ₈ O ₁₂ S ₄
Erime Noktası: >300 °C
Verim: 0.025g (%25)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 1450g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3282 (NH), 3066 (aril CH), 2923 (alkil CH), 1708 (C=O), 1600 (C=C), 1265 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 680 (4.65), 633 (4.38), 325 (4.73)
Floresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 705, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 690 (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=25$



Şekil III-S.47 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

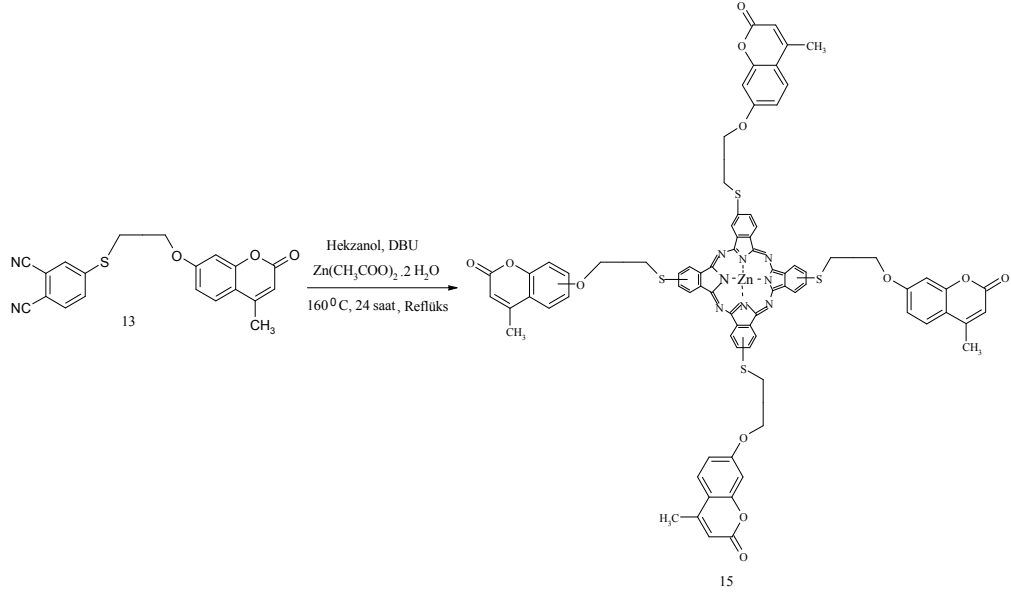


Şekil III-S.48 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsız Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.49 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsız Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin (15) Sentezi

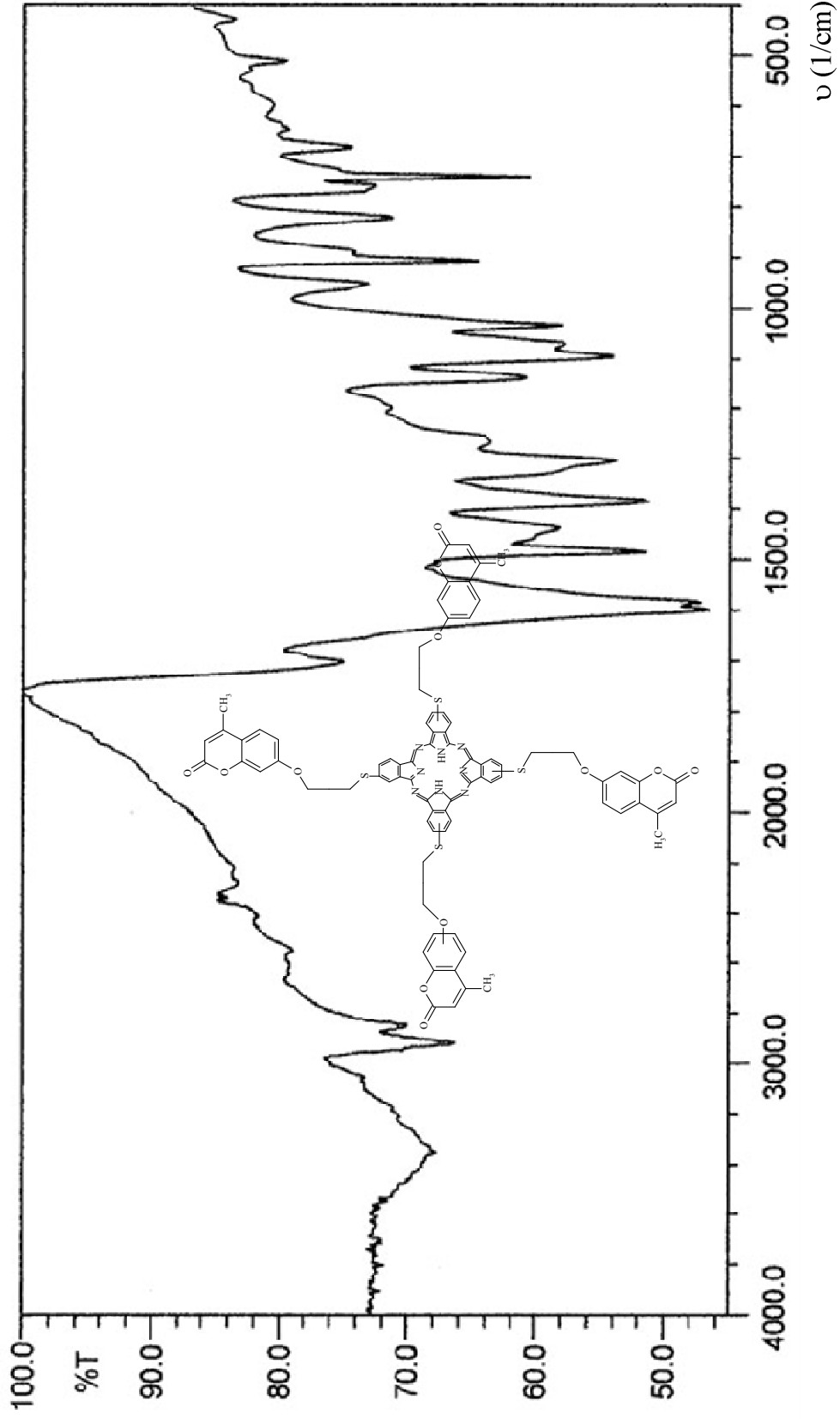


Şekil III.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

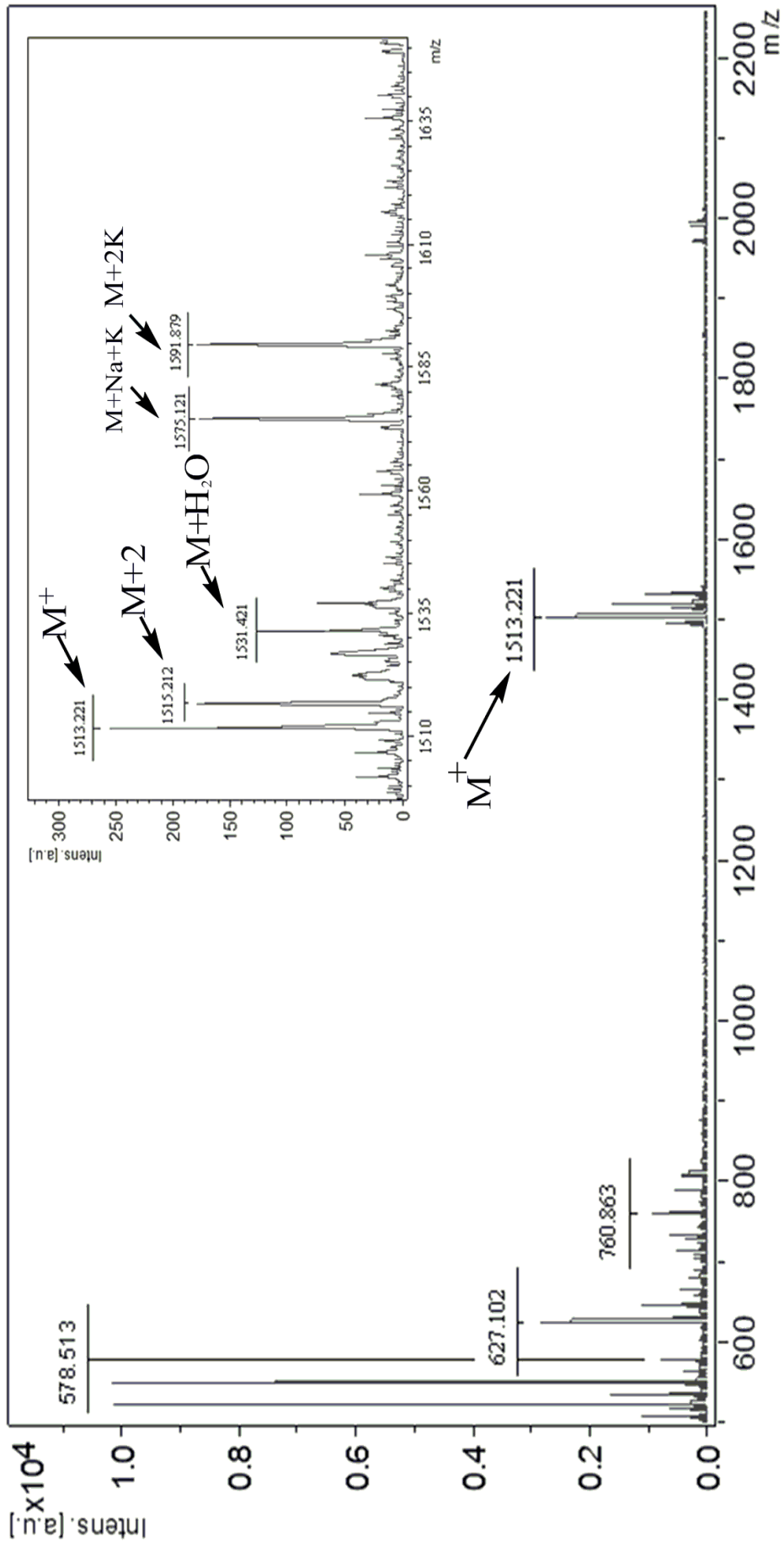
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiltiyo)ftalonitril ve 0.0151g(0.00007 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kurutulur.

Tablo III.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

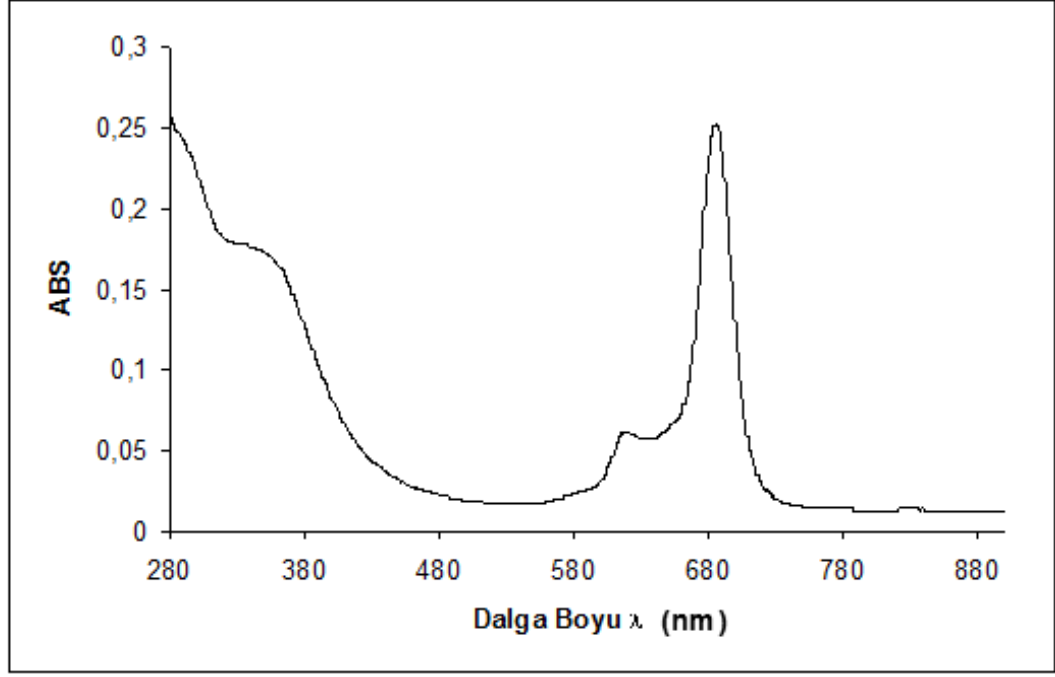
Molekül Formülü: $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$
Erime Noktası: >300 °C
Verim: 0.046g (%44)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 1513g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2916-2858 (alkil CH), 1700 (C=O), 1593 (C=C), 1265 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 683 (4.51), 346 (4.21)
Floresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 703, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 691 (20 slitt) (THF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=20$
MS (MALDI-TOF) m/z: 1513 $[M]^+$ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)



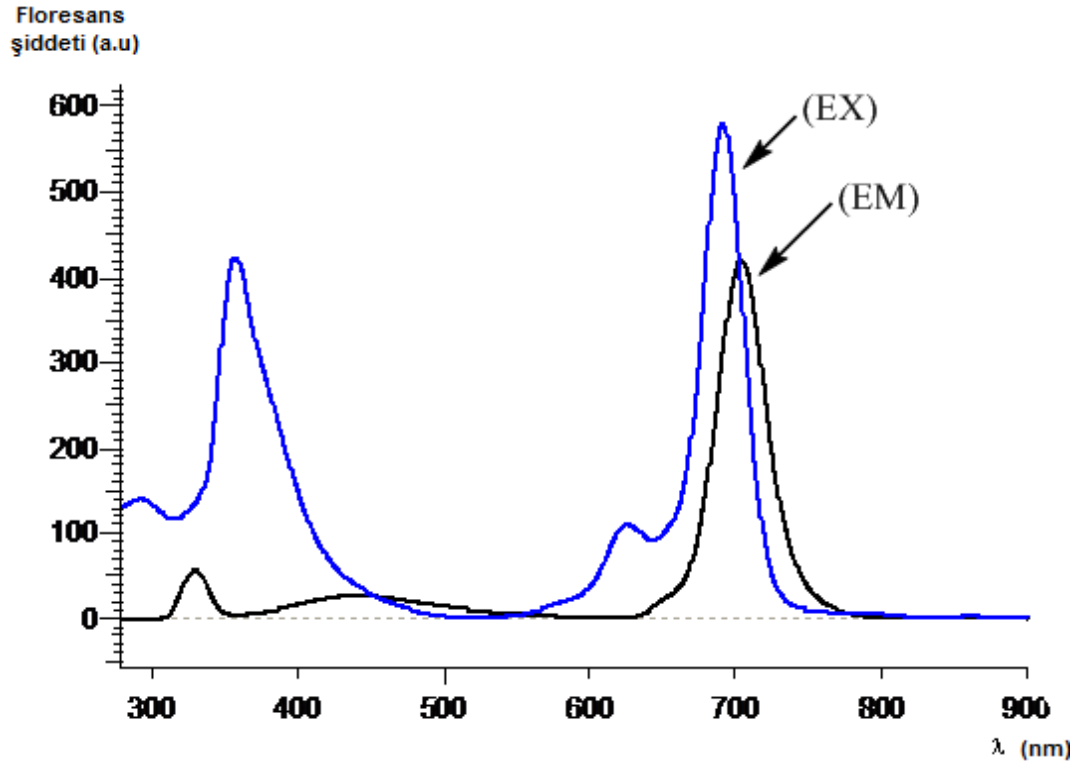
Şekil III-S.50 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.51 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

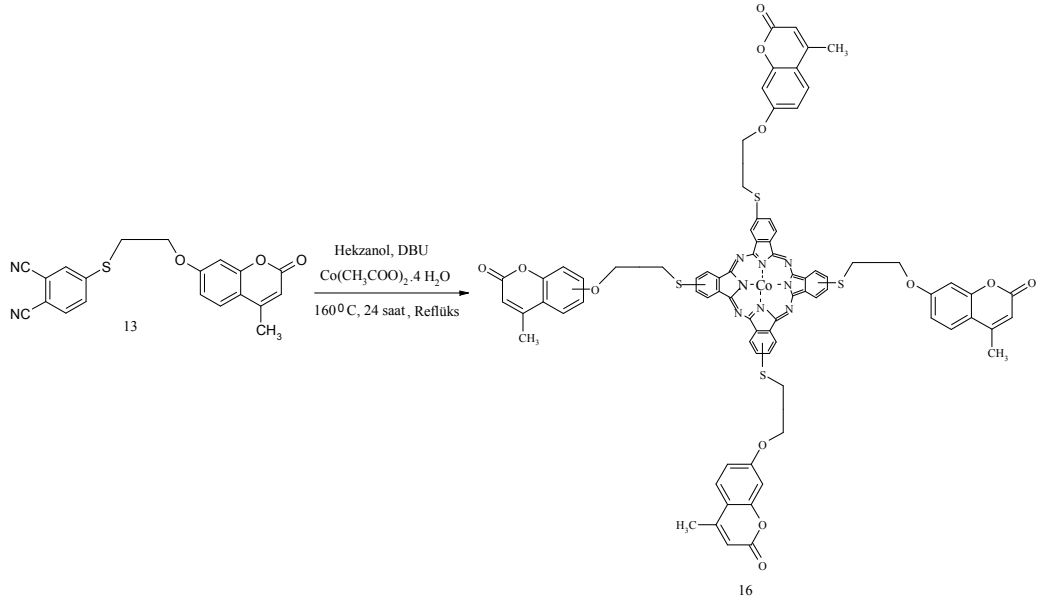


Şekil III-S.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.16 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (16) Sentezi



Şekil III.16 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.00013 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiltiyo)ftalonitril ve 0.0085g (0.000034 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesini sağlamak için santrifüj edilir; daha sonra içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo III.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo)) Kobalt Metalli Ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Co}$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.031g (%30)

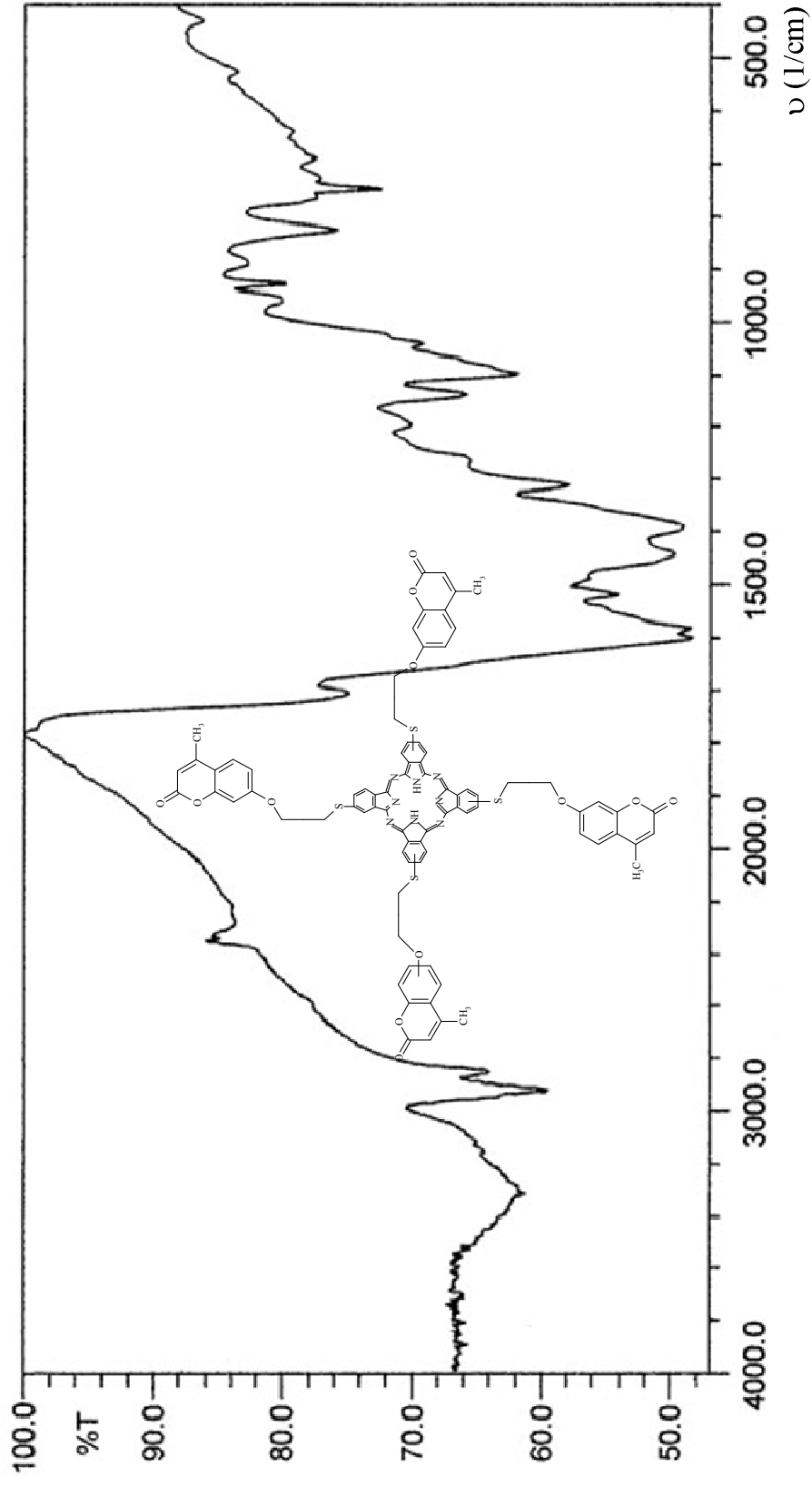
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı),

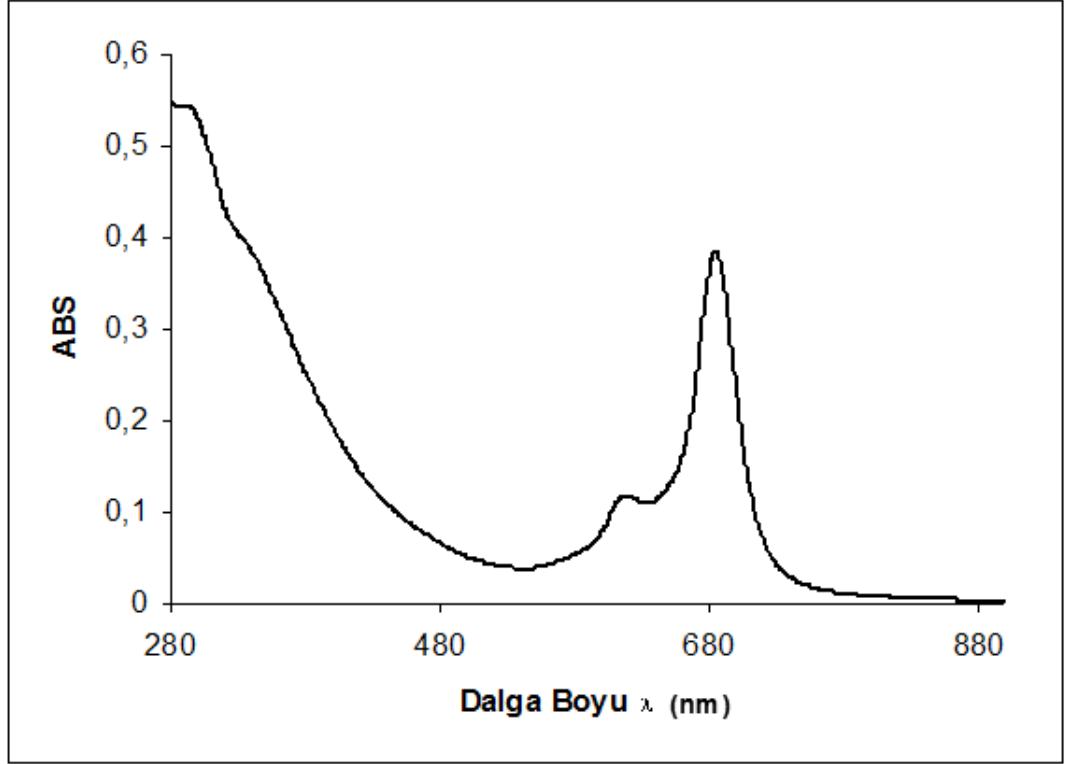
M_A : 1507g/mol;

IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3055 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1704 (C=O), 1604 (C=C),
1265 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10^{-4}M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 681 (4.56), 334 (4.60)

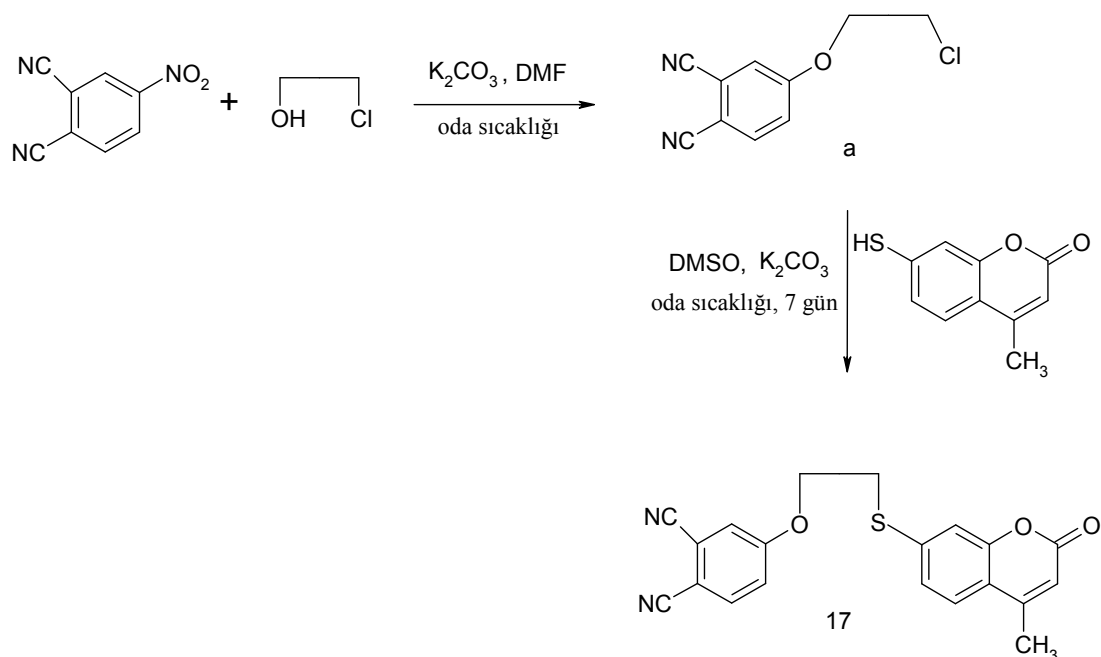


Şekil III-S.54 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metallî Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.2.17 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril (17) Sentezi



Şekil III.17 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Sentezi

a. 4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril Sentezi

100 ml'lik bir balon içine 2g (0.011 mol) 4-nitroftalonitril ve 0.930g (d: 1.202g/mol, 0.774 ml, 0.011 mol) 2-kloroetanol ve 3.19g (0.022 mol) K_2CO_3 ilave edilerek üzerine 20 ml DMF eklenir, inert ortamda oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo III.21 4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{10}H_7N_2OCl$

Erime Noktası: $182^{\circ}C$

Verim: 0.900g (%38)

Renk: Kahverengi

Çözünürlük: DMF, DMSO, Asetonitril

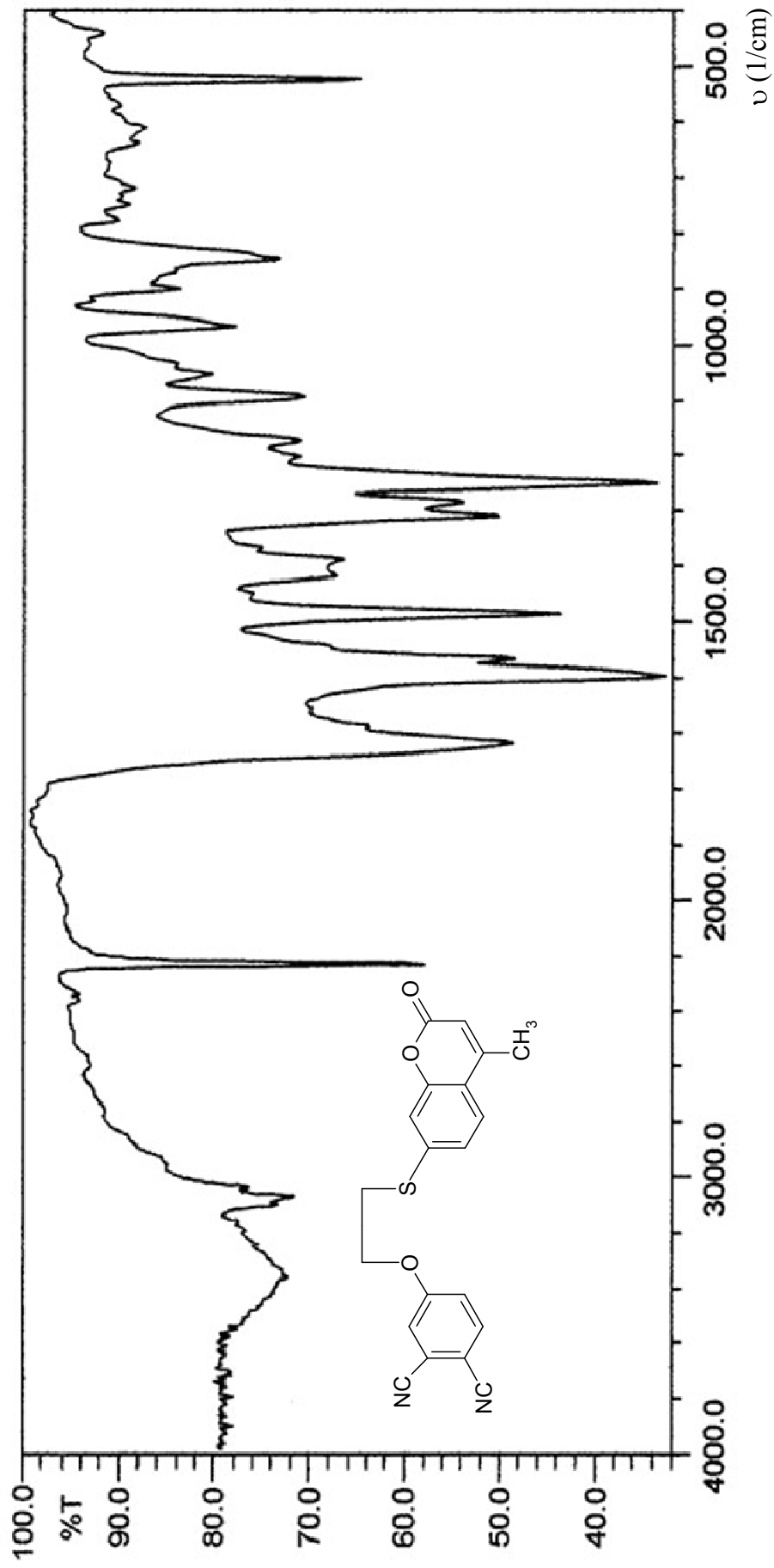
M_A: 206g/mol

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (17) Sentezi

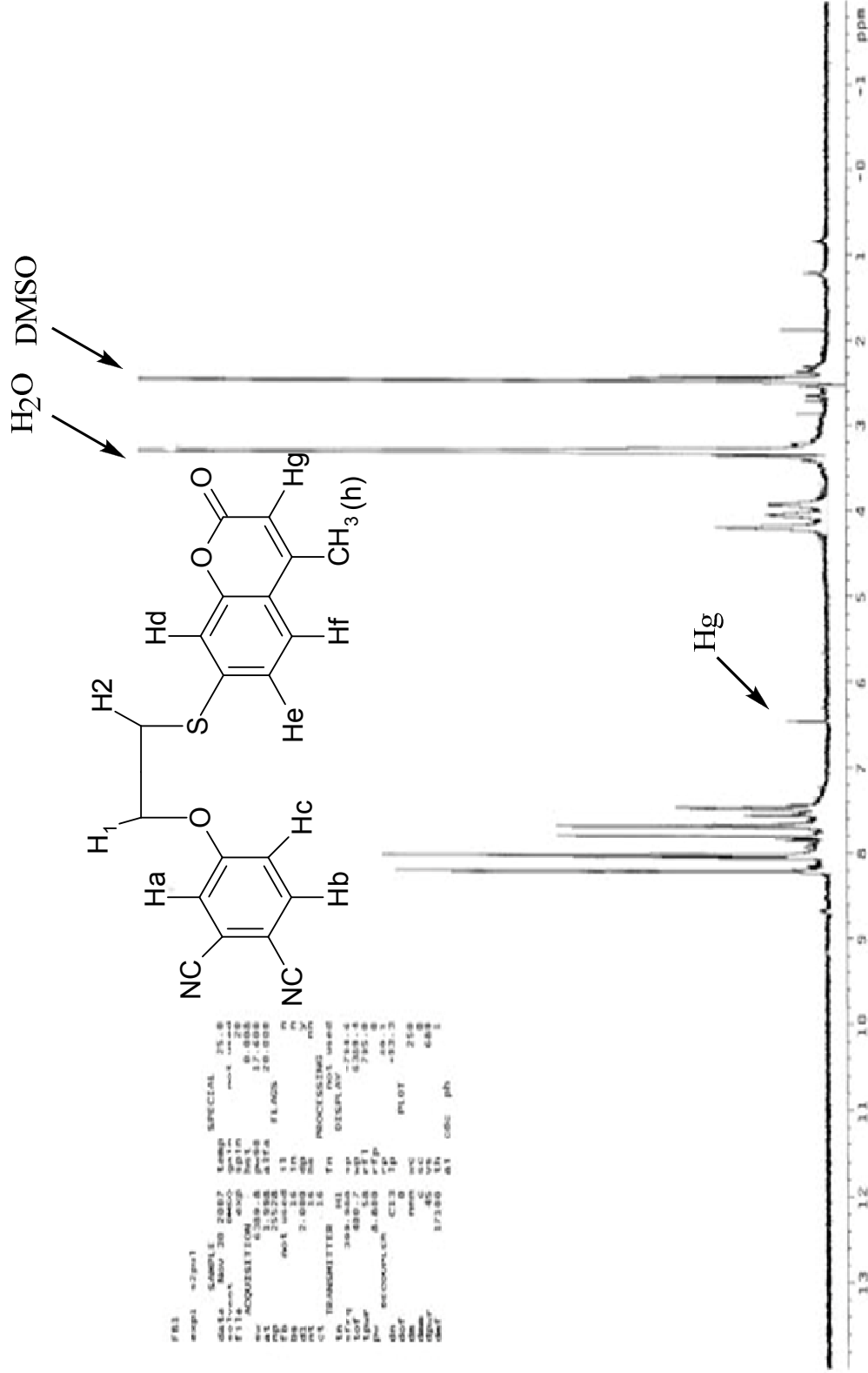
50 ml'lik bir balon içine 0.800g (0.0016 mol) 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril ve 0.323g (0.0016 mol) 7-merkapt-4-metilkumarin (192g/mol), 0.348g (0.0025 mol) K₂CO₃ konarak üzerine 20 ml DMSO ilave edilir, reaksiyon 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür ve seyreltik HCl ile asitlendirilir; süzülür ve nötralleşene kadar saf su ile yıkanır kurutulur.

Tablo III.22 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

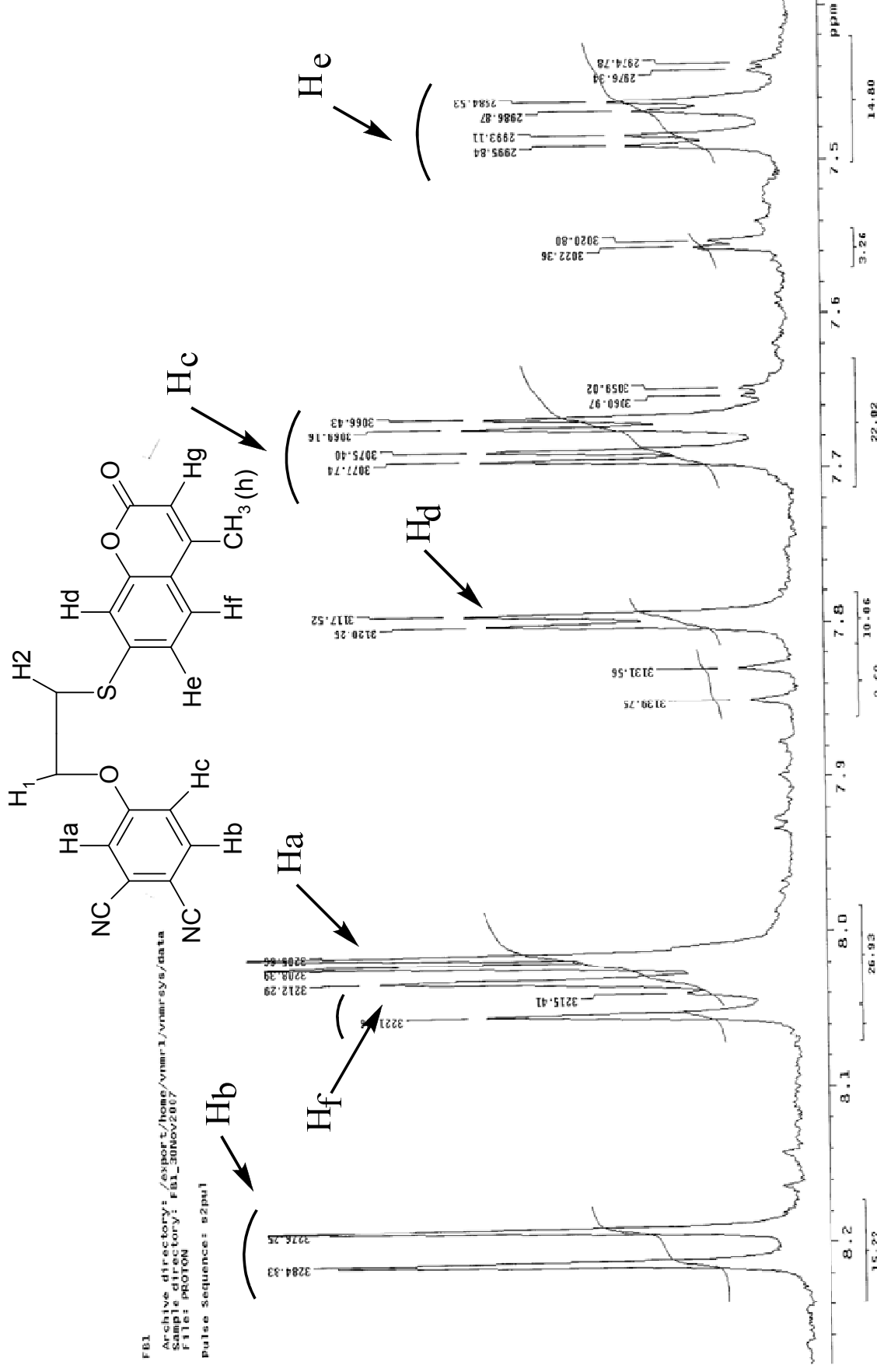
Molekül Formülü: C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	
Erime Noktası: 200-205 °C	
Verim: 0.543g (%39)	
Renk: bej	
Çözünürlük: DMF, DMSO	
M_A: 362g/mol	
IR $\gamma_{\max}$ (cm ⁻¹): 3089 (aril CH), 2916-2858 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1716 (C=O), 1593 (C=C), 1249 (Ar-O-C)	
¹H-NMR δ_H (DMSO): 8.02 (d, J= 2 Hz, 1H, Ar-H _a), 8.20 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _b), 7.68 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H _c), 7.80 (d, J= 3 Hz, 1H, Ar-H _d), 7.47 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H _e), 8.04 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _f), 6.46 (s, 1H, Ar-H _g), 2.42 (s, 3H, CH _{3(h)}), 4.06 (t, 2H, H ₁), 2.86 (t, 2H, H ₂)	
UV-VIS (DMF, 1.10 ⁻⁵ M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 321 (4.03)	
Floresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 328, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 330 (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 7$	
MS (MALDI-TOF) m/z : 362 [M] ⁺	



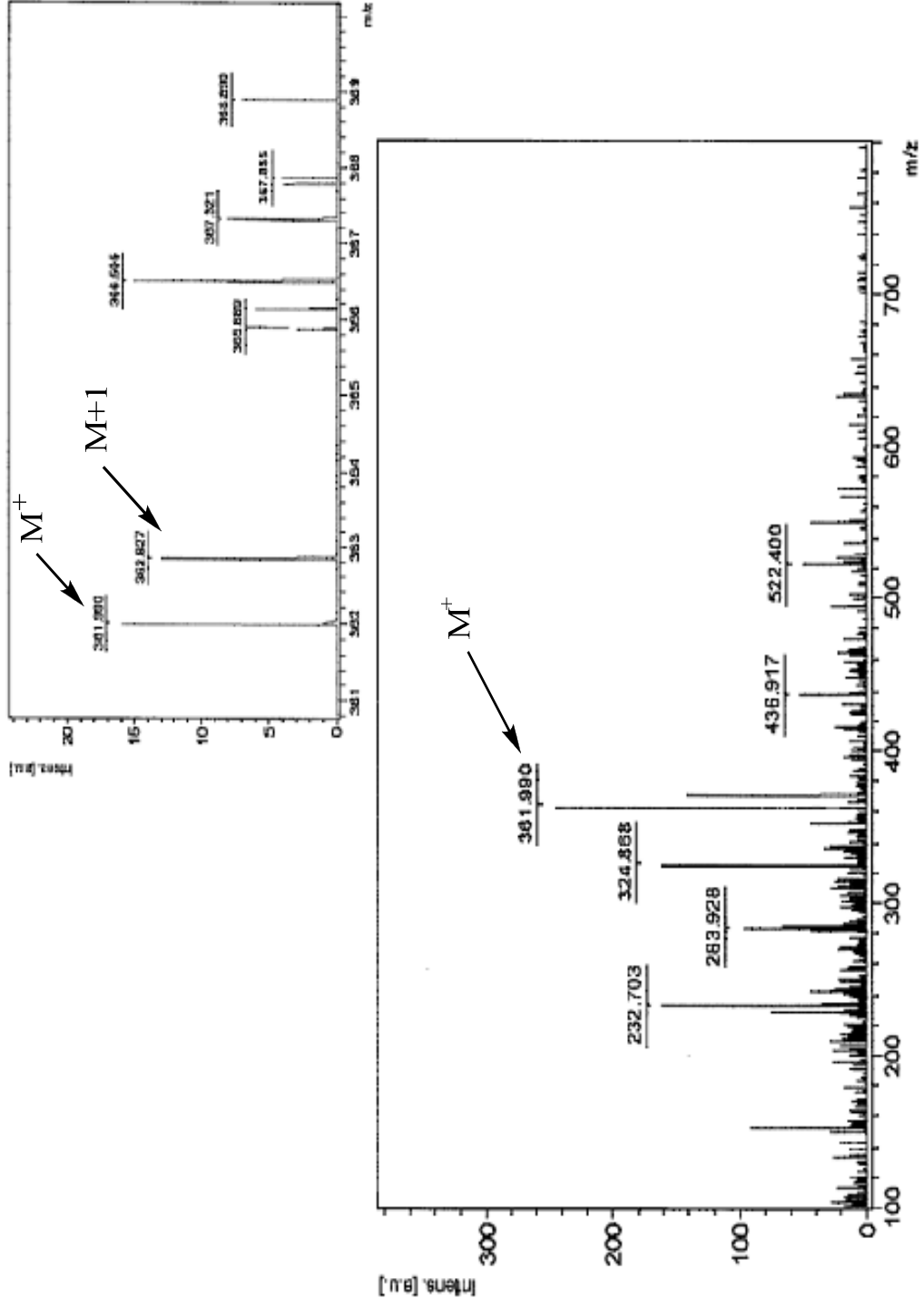
Şekil III-S.56 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



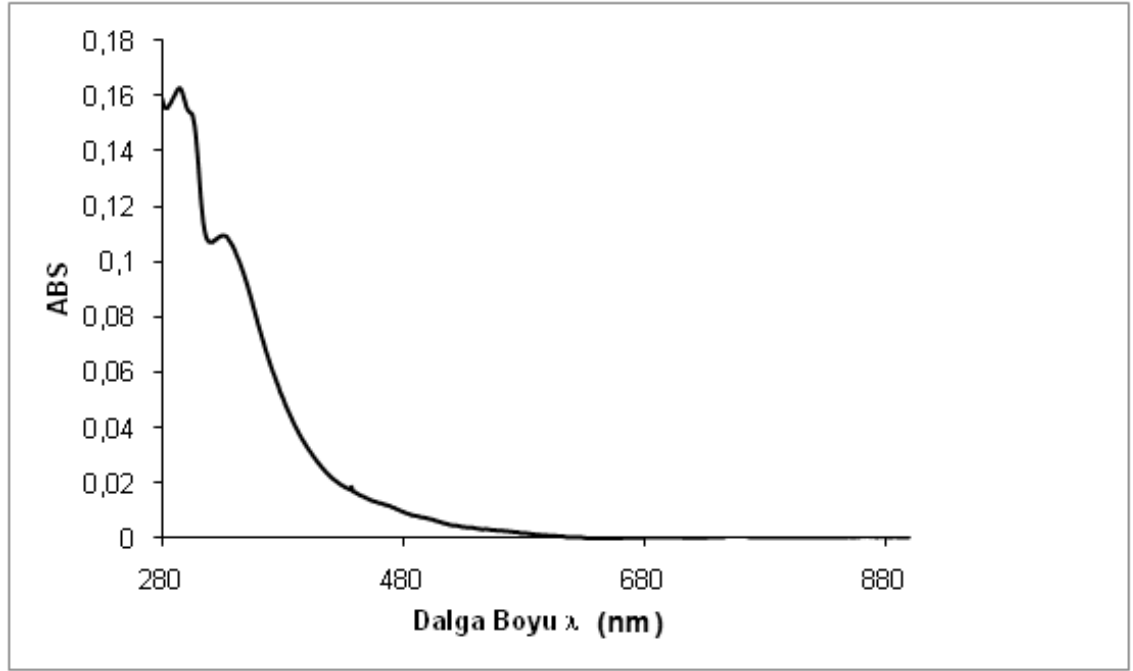
Şekil III-S.57 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



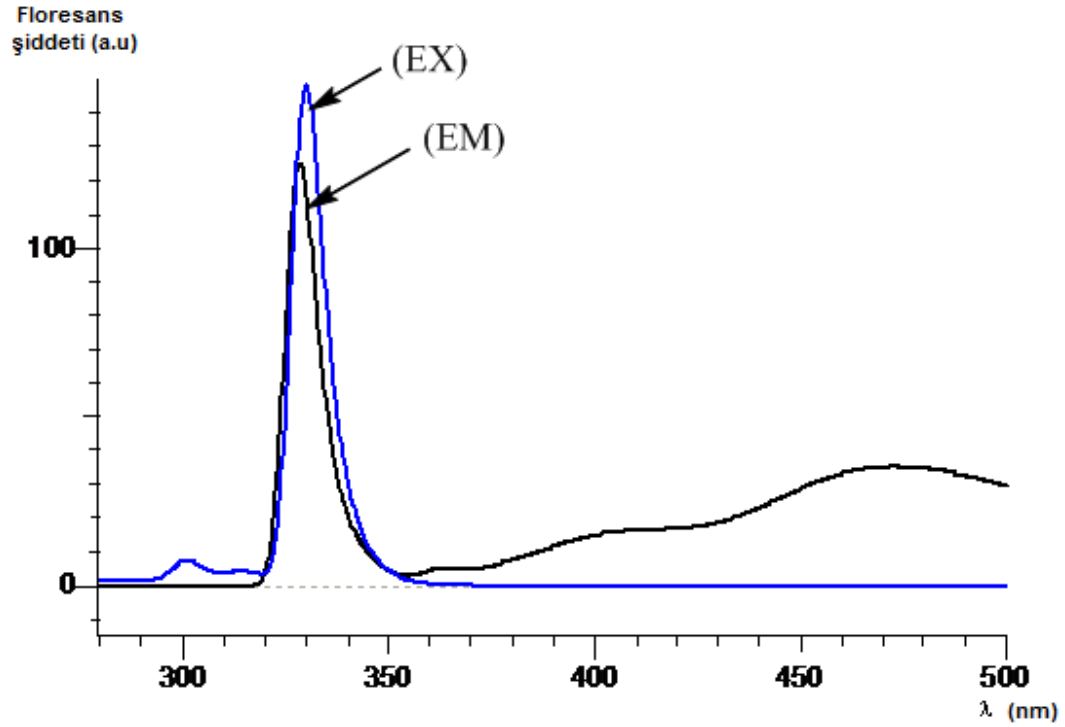
Şekil III-S.57 devam 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)flaloniiril'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.58 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

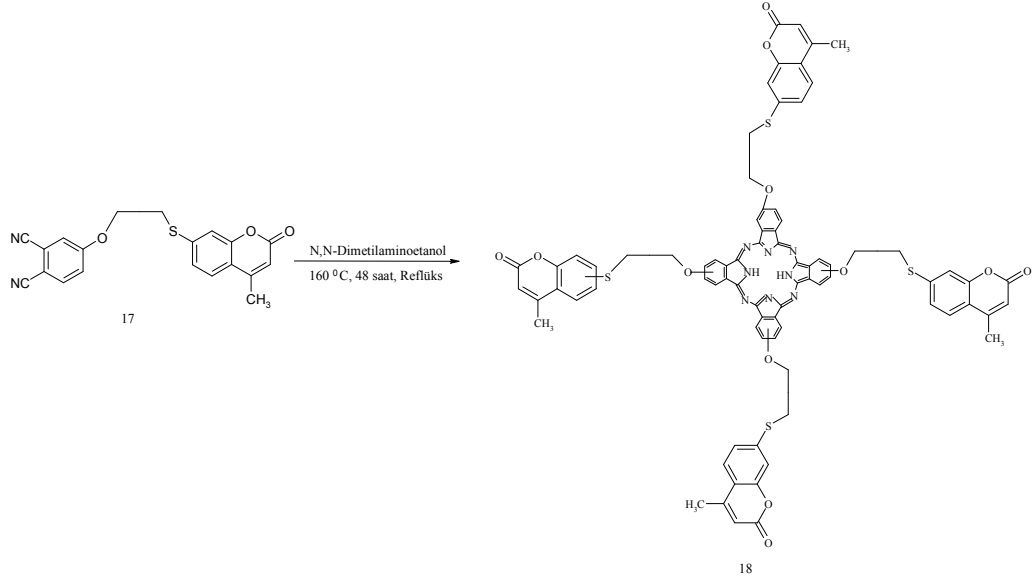


Şekil III-S.59 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.60 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.2.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin (**18**) Sentezi

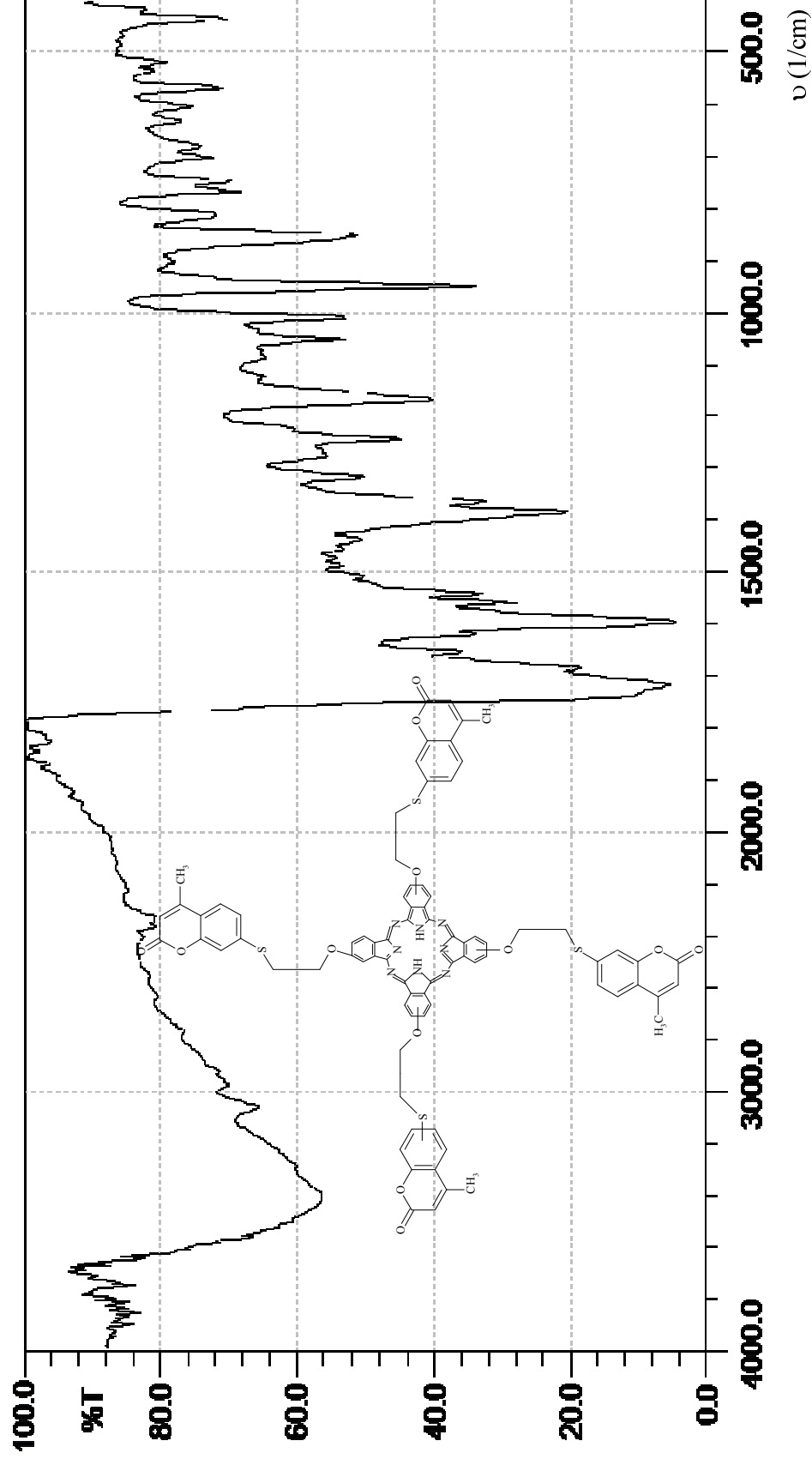


Şekil III.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

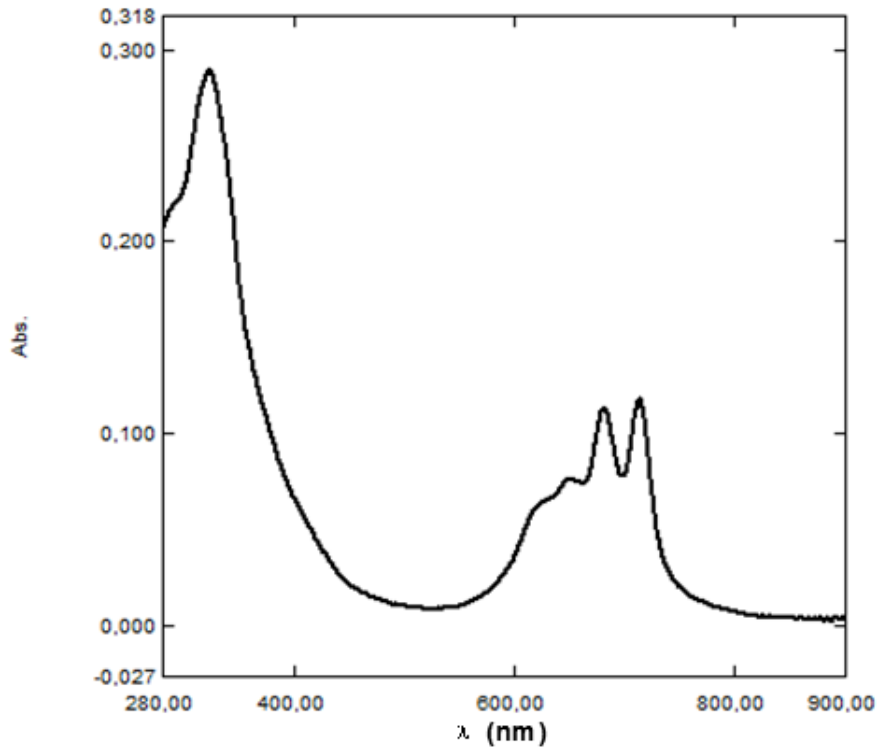
Schelenk tüpü içine 0.1g (0.00027 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril konarak üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, 160 °C de 48 saat inert ortamda reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülerek çöktürülür, çöken ürün santrifüj edilir. İçerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, etil asetat, diklorometan, kloroform, su, EtOH ve MeOH ile yıkanarak saflaştırılır, kurutulur.

Tablo III.23 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi)) Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

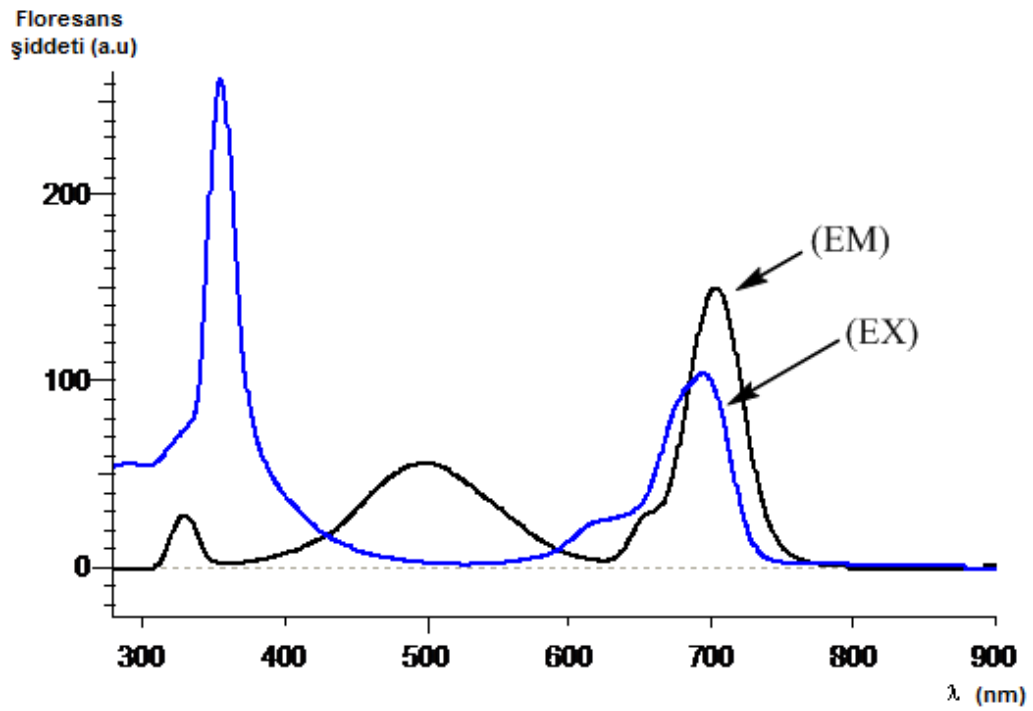
Molekül Formülü: $C_{80}H_{58}N_8O_{12}S_4$
Erime Noktası: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$
Verim: 0.069g (%69)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 1450g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3276 (NH), 3058 (aril CH), 2954-2850 (alkil CH), 1714 (C=O), 1695 (C=C), 1238 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 712 (4.10), 682 (4.05), 321 (4.45)
Fluoresans Data: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em} : 703, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex} : 694 (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=9$



Şekil III-S.61 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsız Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

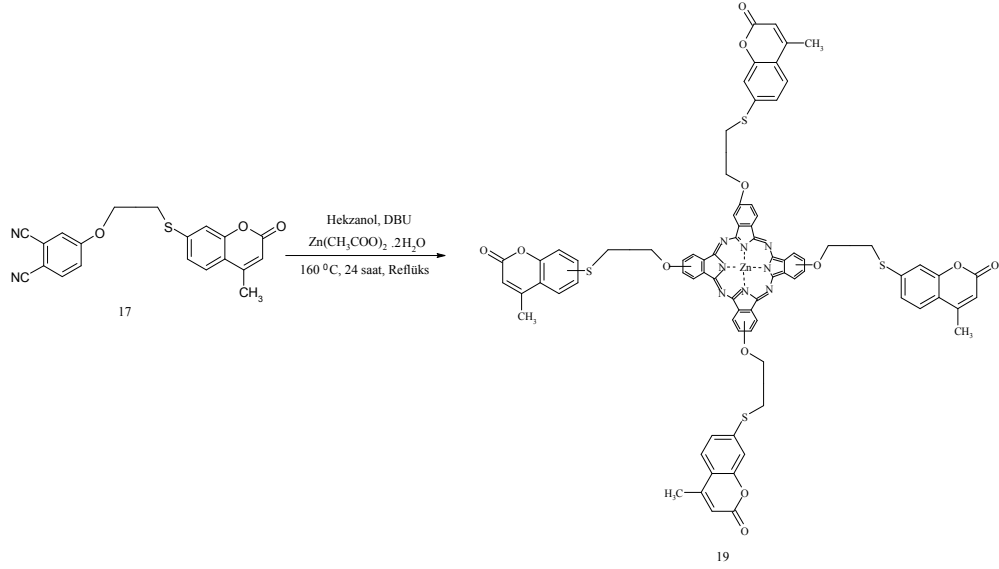


Şekil III-S.62 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsız Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.63 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Metalsız Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metallik Ftalosiyenin (19) Sentezi

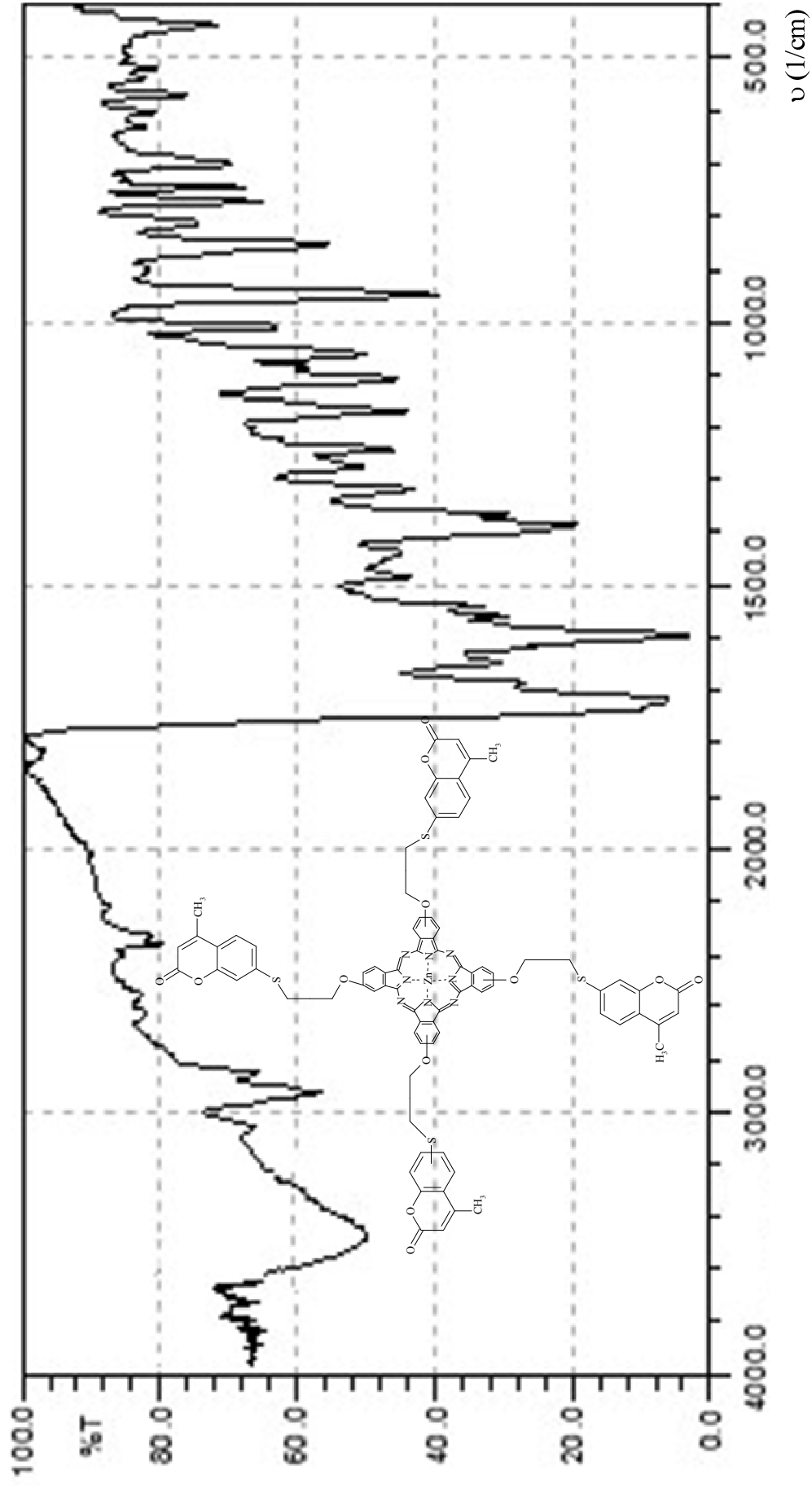


Şekil III.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metallik Ftalosiyenin Sentezi

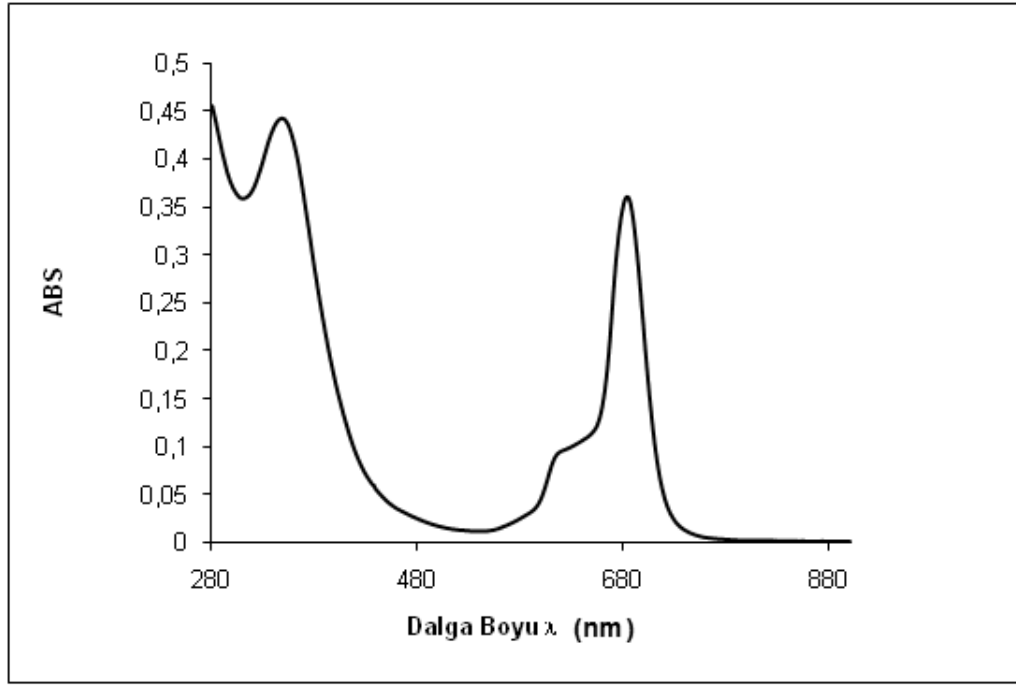
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril ve 0.0153g (0.00007 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, etil asetat, su, EtOH, MeOH, CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo III.24 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metallik Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

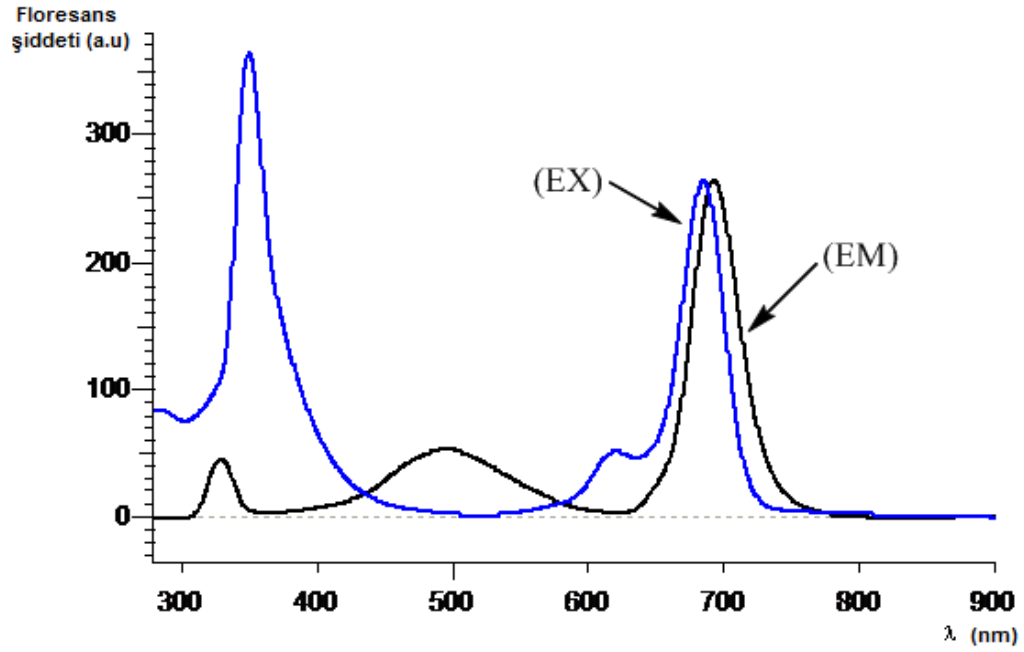
Molekül Formülü: $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$
Erime Noktası: : >300 °C
Verim: 0.097g (%93)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)
M_A: 1513g/mol
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3051 (aril CH), 2931 (alkil CH), 1716 (C=O), 1600 (C=C), 1269 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 680 (4.54), 340 (4.63)
Fluoresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 692, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 684 (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=12$



Şekil III-S.64 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

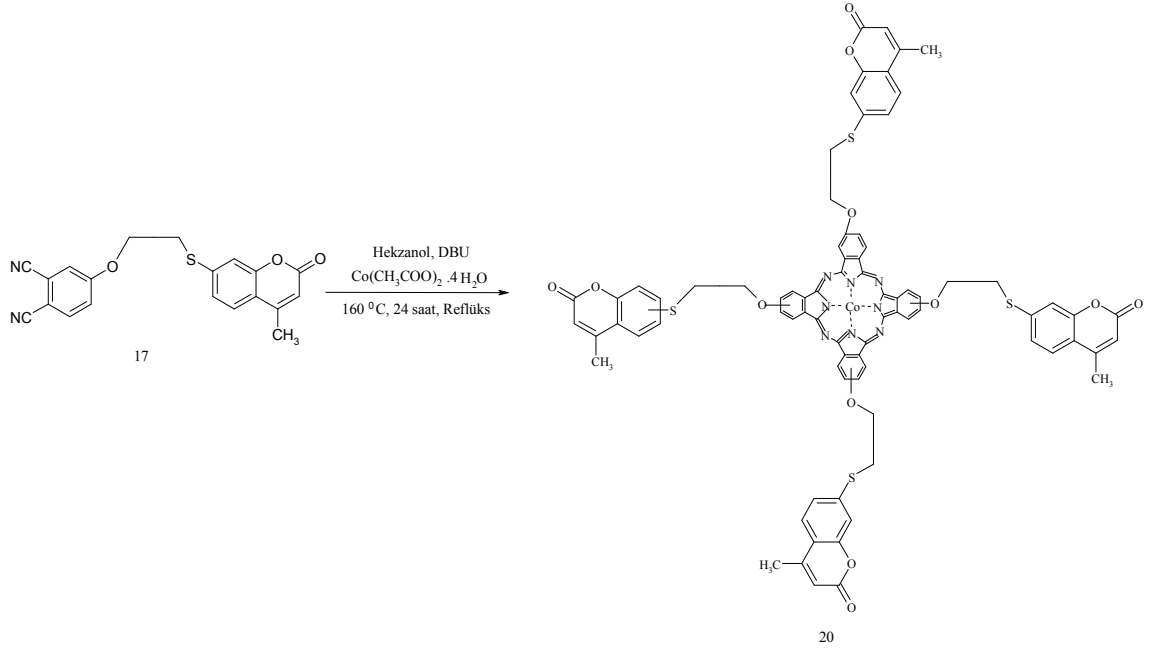


Şekil III-S.65 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.66 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (20) Sentezi



Şekil III.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.00013 mol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi)ftalonitril ve 0.0086g (0.000034 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöktürülür, çöken ürün santrifüj edilir; daha sonra içerdiği safsızlıklardan kurtarmak için aseton, etil asetat, su, MeOH ve EtOH ile yıkanır, kurutulur.

Tablo III.25 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Co}$

Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$

Verim: 0.031g (%30)

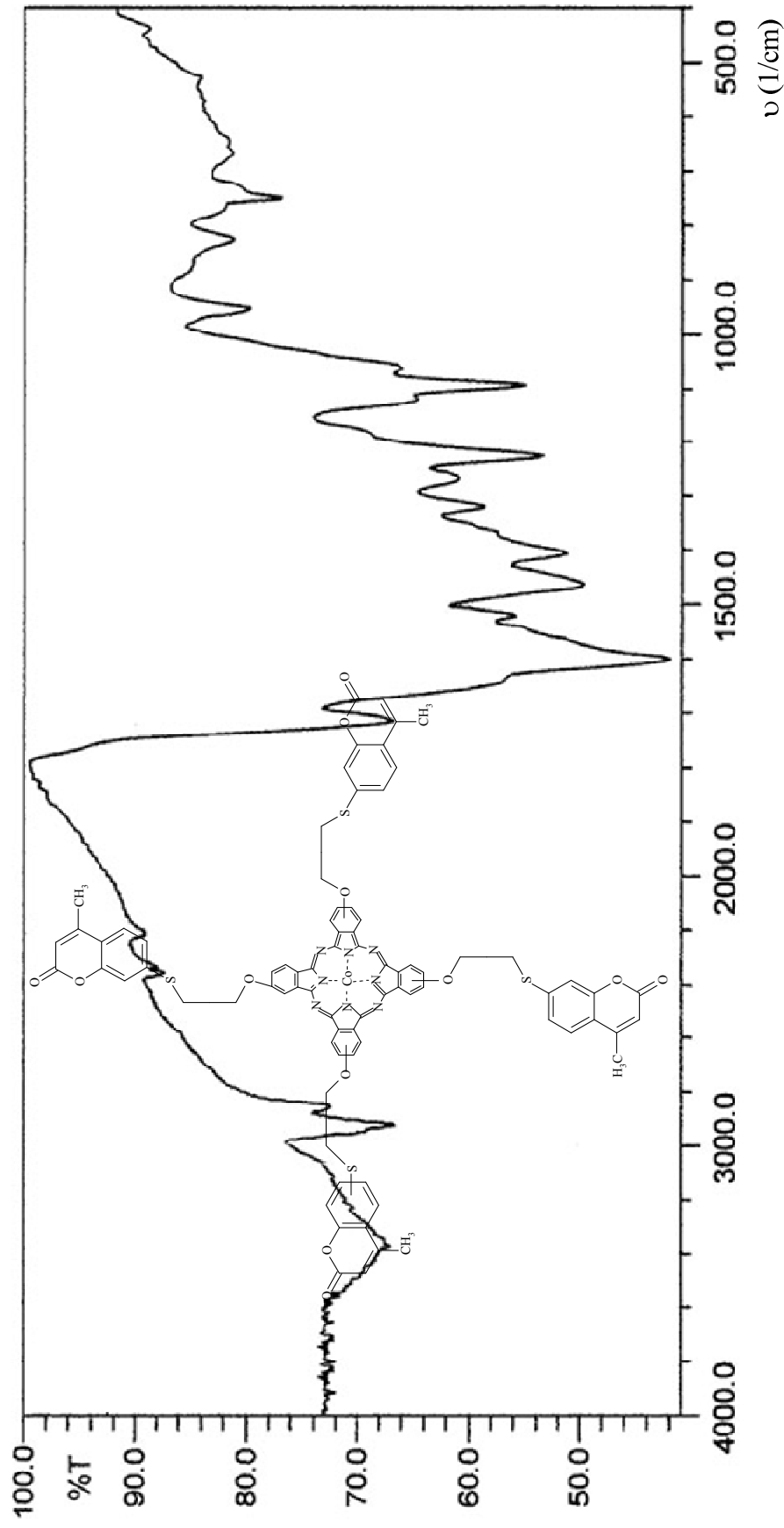
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

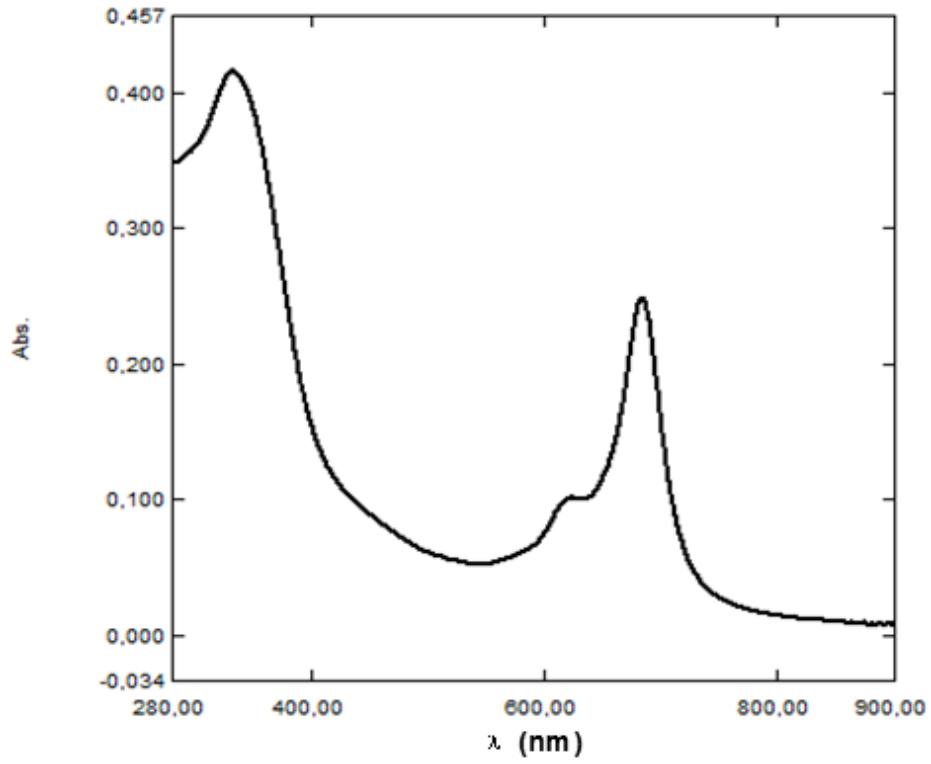
M_A : 1507g/mol

IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2923-2858 (alkil CH), 1712 (C=O), 1604 (C=C),
1269 (Ar-O-C)

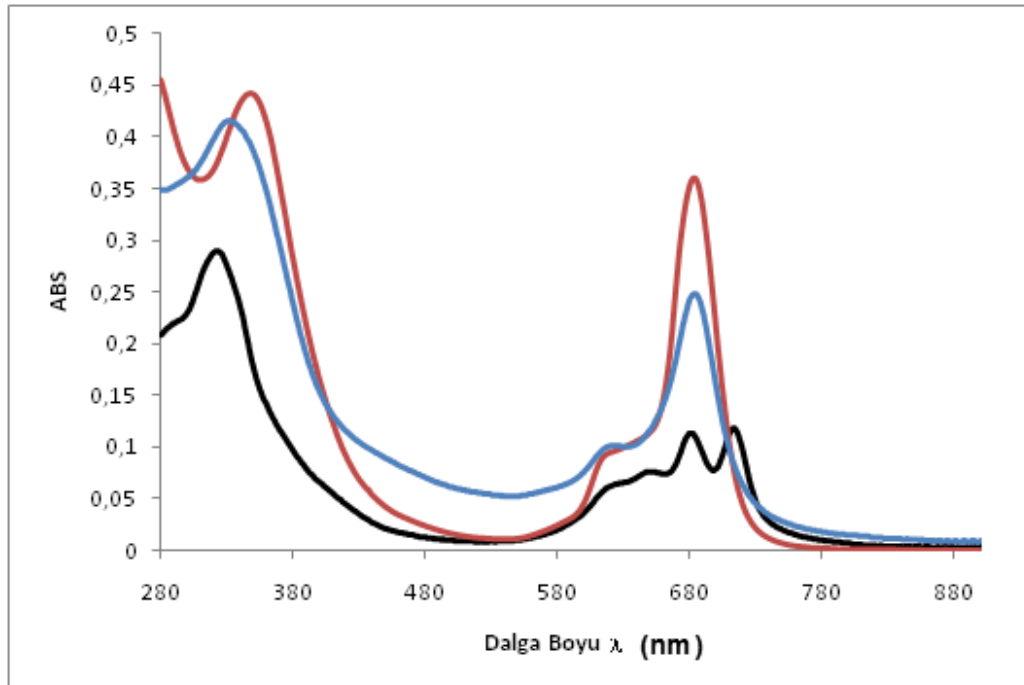
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 684 (4.40), 333(4.61)



Şekil III-S.67 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metallî Ftaloziyanin FT-IR Spektrumu



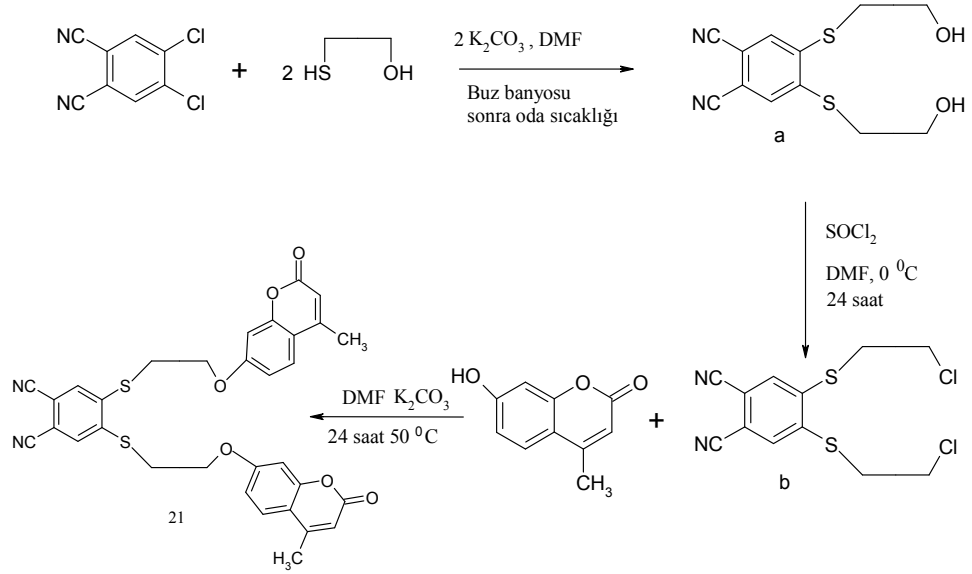
Şekil III-S.68 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.69 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.21 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21)

Sentezi



Şekil III.21 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril

Sentezi

a. 4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril Sentezi

2g (0.010mol) 4,5-diklorodisiyanobenzen, 1.42 ml (1.58g, 0.020mol, d:1.115g/ml, 78g/mol) 2-merkaptetanöl ve 4g (0.030mol) K₂CO₃, 100 ml'lik balona konur, üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 5 gün oda sıcaklığında karıştırılır. 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür, asitliği pH~5 olana kadar HCl ile asitlendirilir, vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Tablo III.26 4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂H₁₂N₂O₂S₂

Erime Noktası: : 182 °C

Verim: 2g (%70)

Renk: Bej

Çözünürlük: Aseton, CHCl₃, EtOAc, THF, EtOH, MeOH

M_A:280g/mol

b. 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril

4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril (2g, 0.0078 mol) 100 ml'lik bir balona alınır ve üzerine 20 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, üzerine 1.35 ml SOCl₂ (1.63g/ml 118.97g/mol, 0.012 mol) ilave edilerek reaksiyon buz banyosu içinde 48 saat devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülerek çökmesi sağlanır, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.27 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂H₁₀N₂S₂Cl₂

Erime Noktası: : 205 °C

Verim: 1.5g (%61)

Renk: Sarı

Çözünürlük: CHCl₃, EtOAc, THF

M_A: 317g/mol

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21) Sentezi

4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitrilden 1.5g (0.0047 mol) alınarak 100 ml'lik balona konur, üzerine 1.66g (0.0094 mol) 7-hidroksi-4-metilkumarin, 1.973g (0.014 mol) K₂CO₃, 50 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, reaksiyon vakumda 48 saat oda sıcaklığında devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür, ortamı nötralleştirmek için üzerine biraz HCl ilave edilir, vakumda süzülür ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, kurumaya bırakılır.

Tablo III.28 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₃₂H₂₄N₂O₆S₂

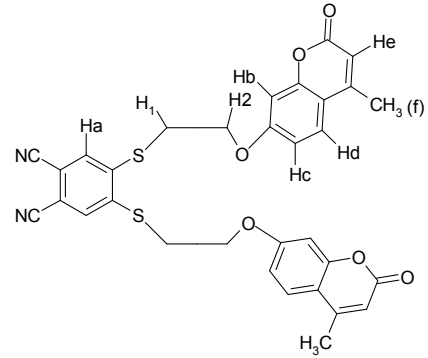
Erime Noktası: : 105-110 °C

Verim: 1.43g (%51)

Renk: bej

Çözünürlük: DMF, DMSO

M_A:596g/mol



IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3082 (aril CH), 3001-2947 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1666 (C=O), 1593 (C=C), 1261 (Ar-O-C)

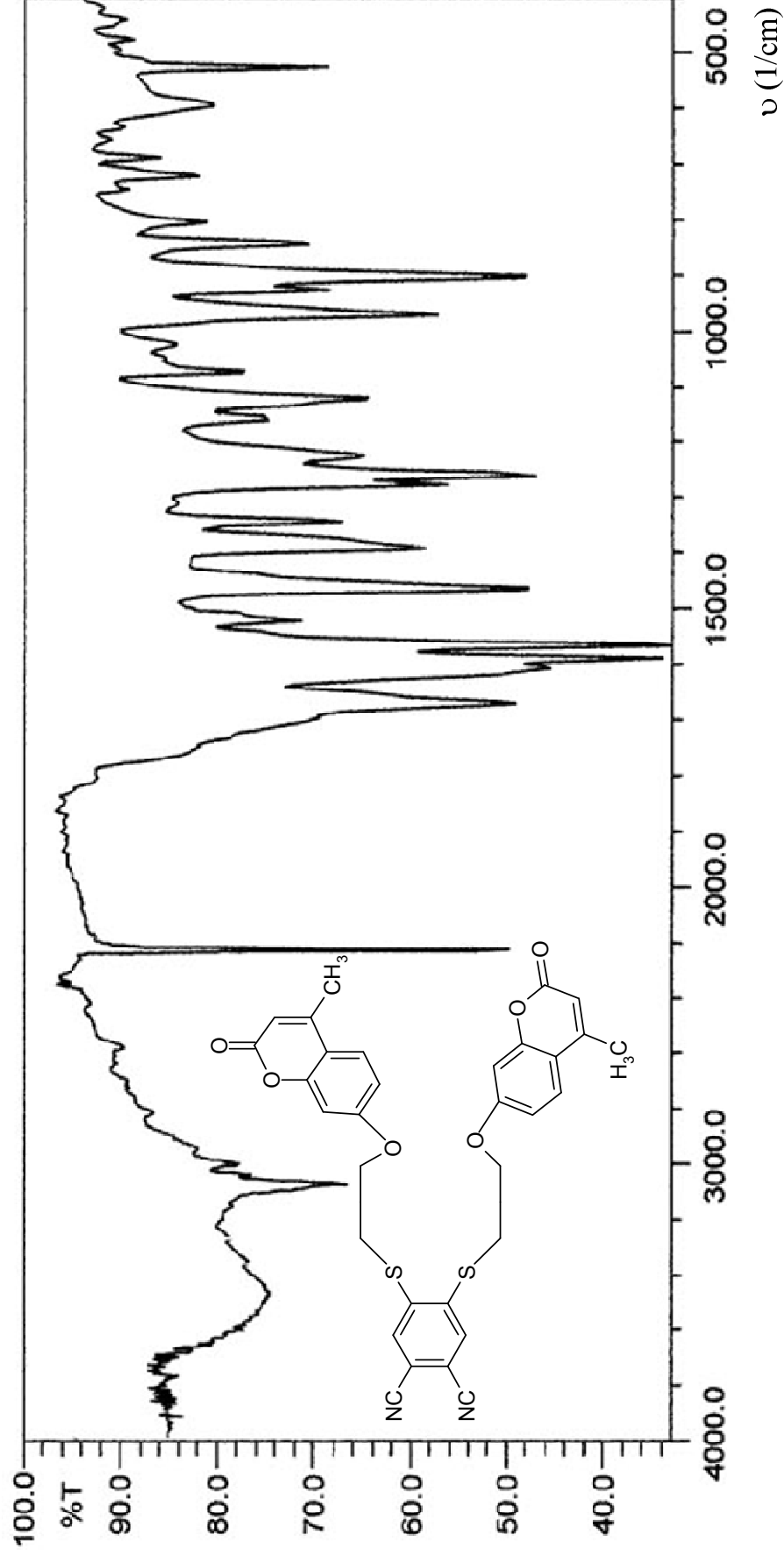
¹H-NMR δ_H (CDCl₃): 7.72 (s, 2H, Ar-H_a), 7.55 (d, J= 3 Hz, 2H, Ar-H_b), 6.46 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 2H, Ar-H_c), 7.47 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H_d), 6.23 (s, 2H, Ar-H_e), 2.39 (s, 6H, CH_{3(f)}), 4.06 (t, 4H, H₁), 2.94 (t, 4H, H₂)

UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 323 (4.38)

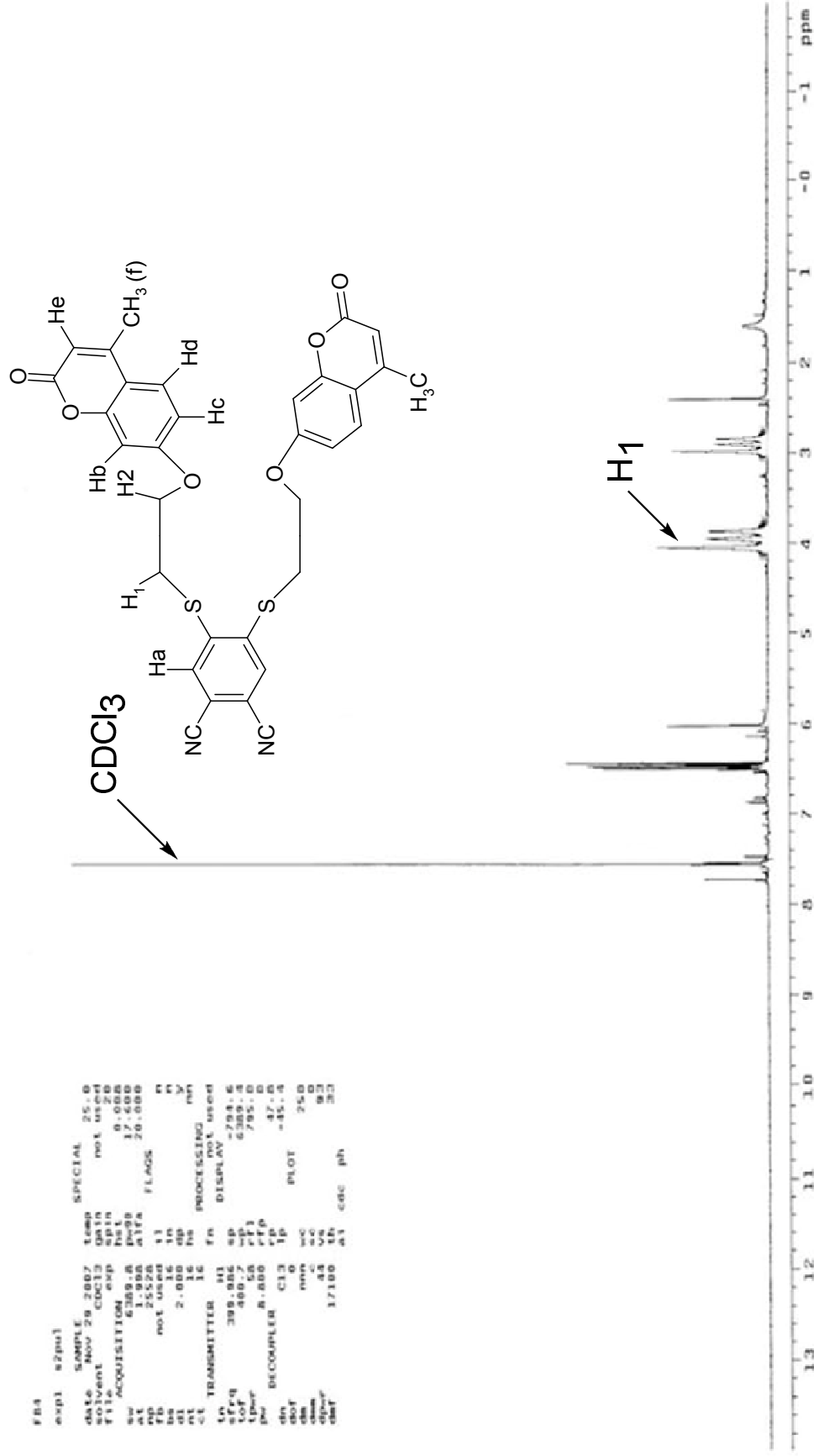
Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 387, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 389

(5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 64$

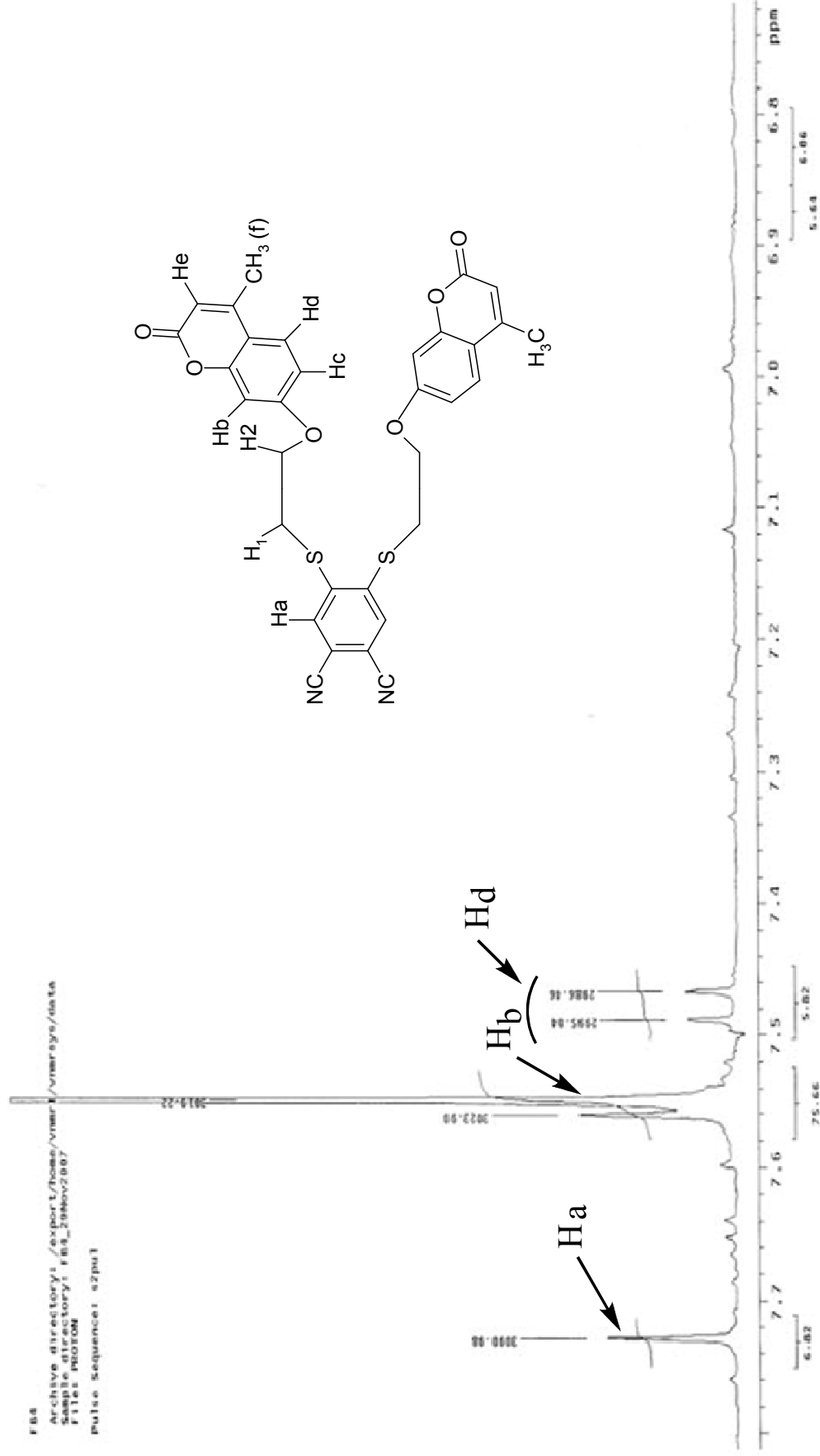
MS (MALDI-TOF) m/z :596 [M]⁺



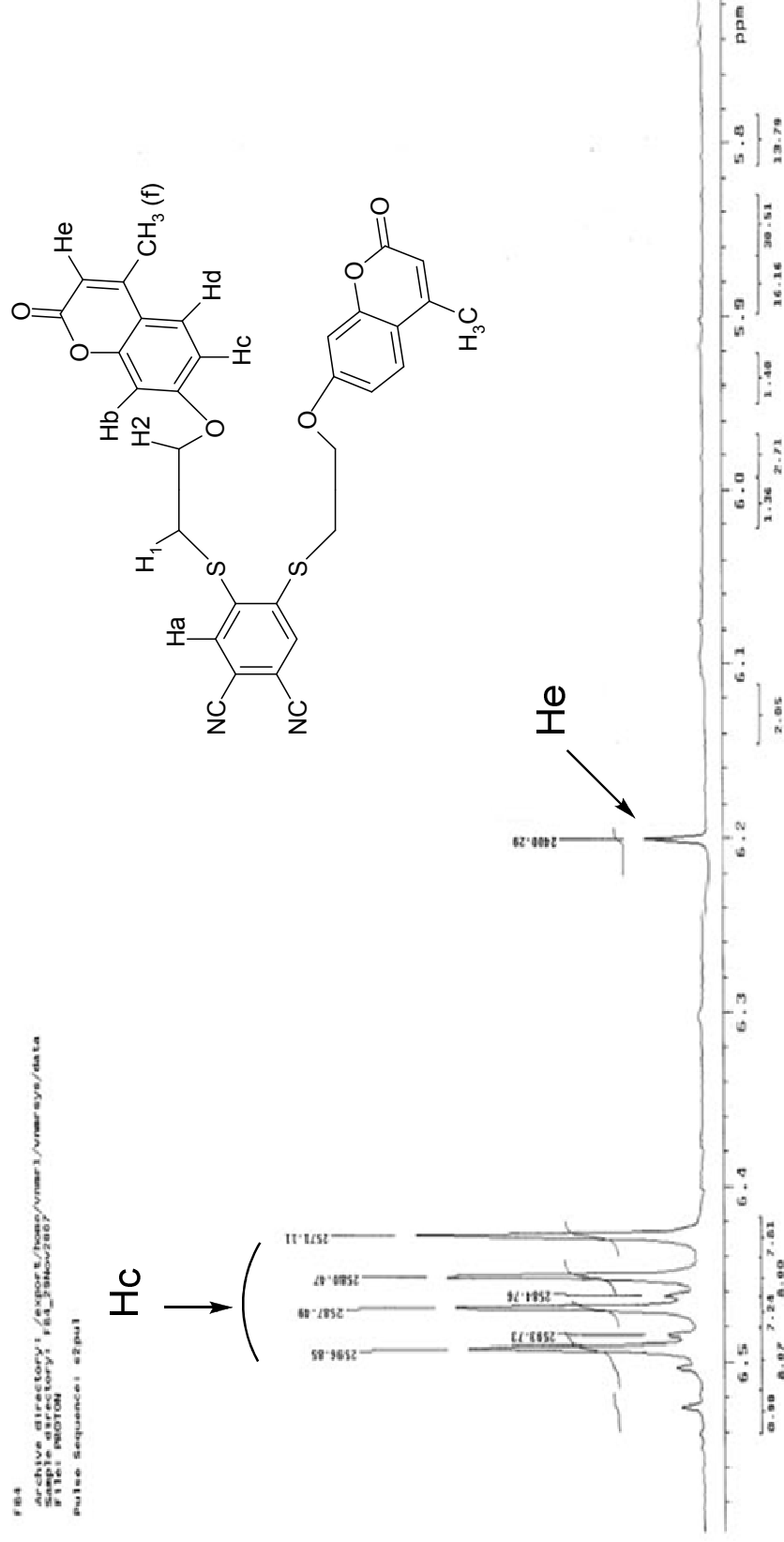
Şekil III-S.70 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiliyo)ftalonitri'l'in FT-IR Spektrumu



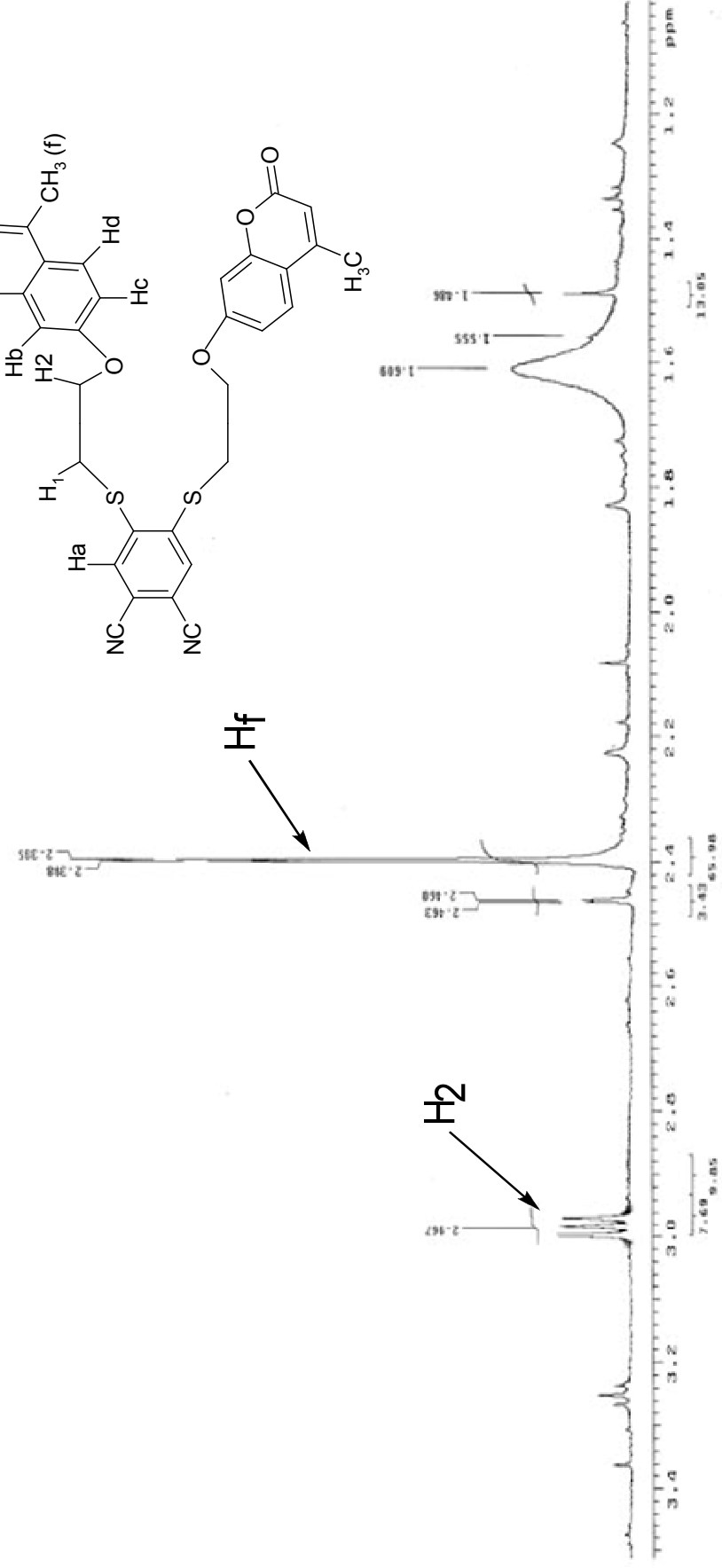
Şekil III-S.71 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltio)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



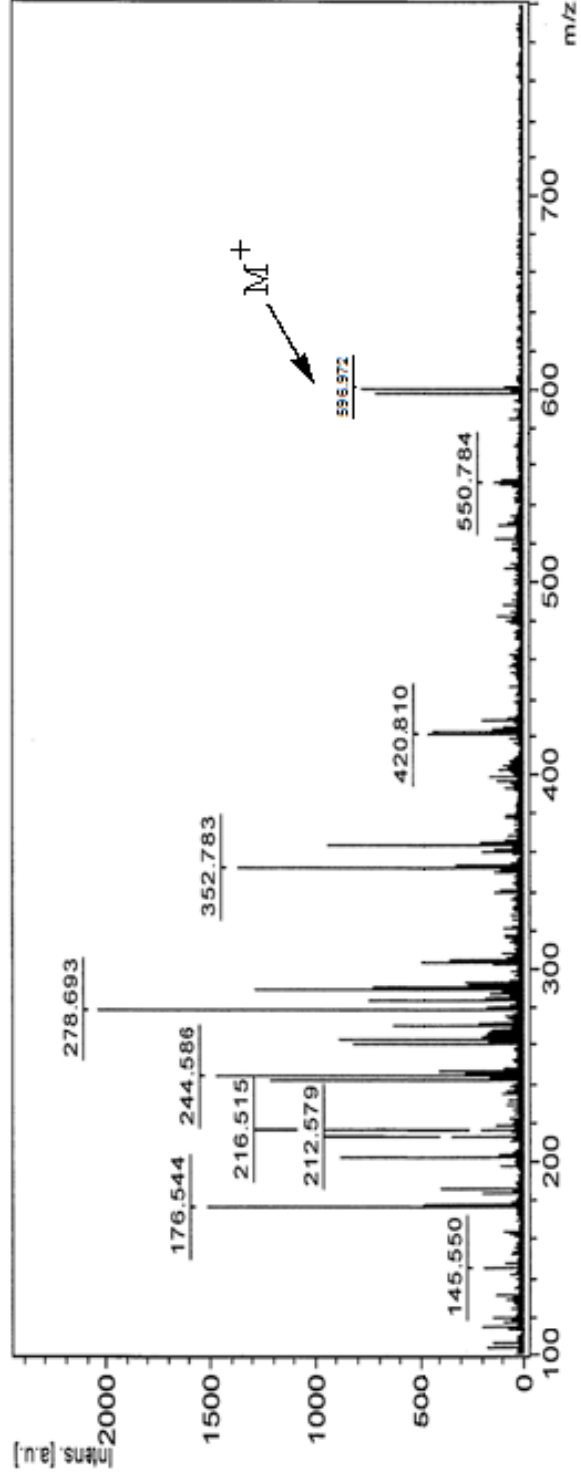
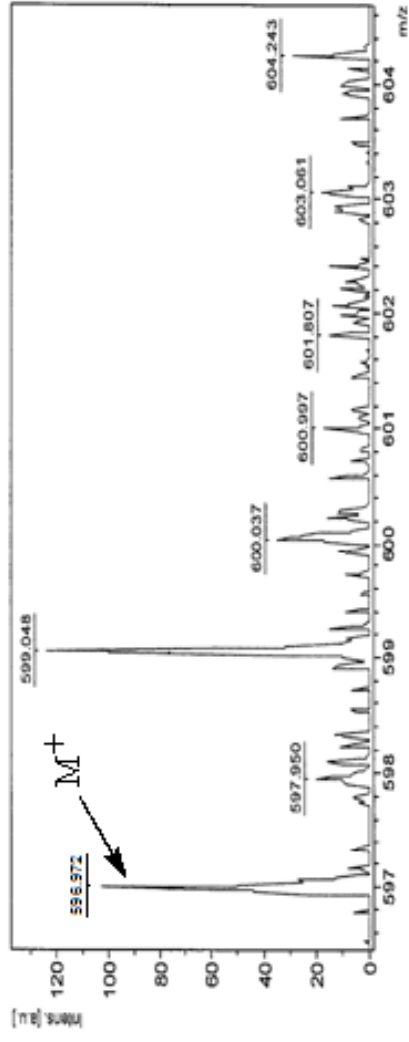
Şekil III-S.71 devam 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiliyo)flalonitil'in ¹H-NMR Spektrumu



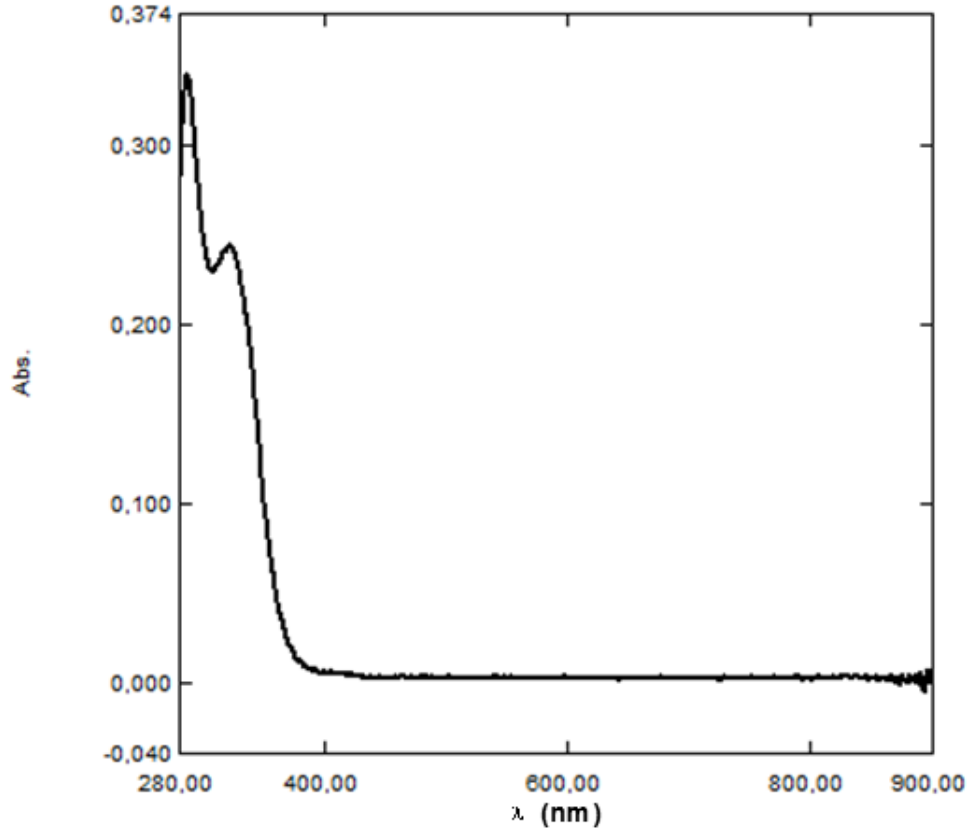
Şekil III-S.71 devam 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiliyo)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



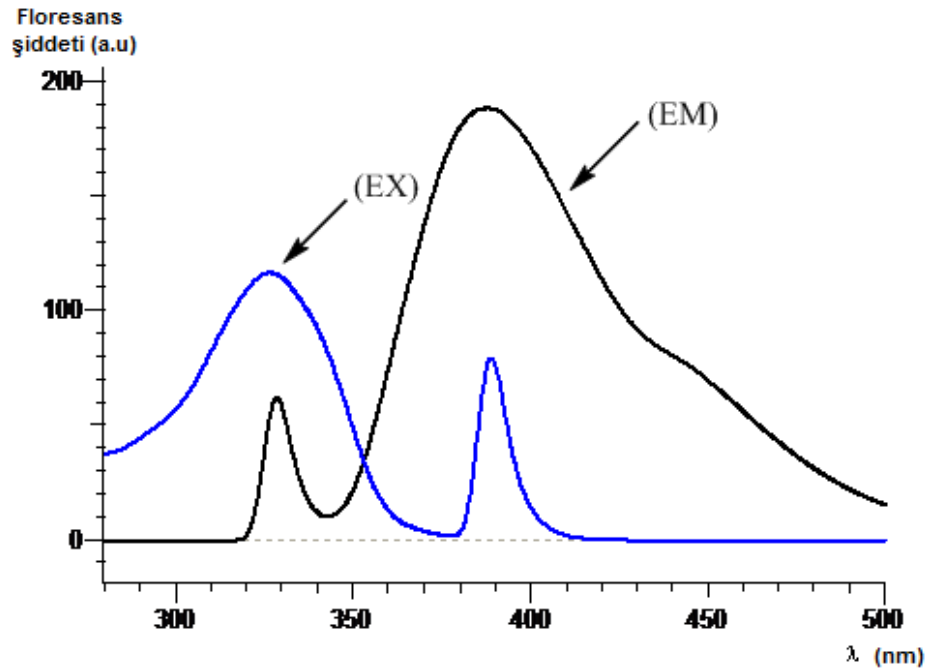
Şekil III-S.71 devam 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiliyo)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.72 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

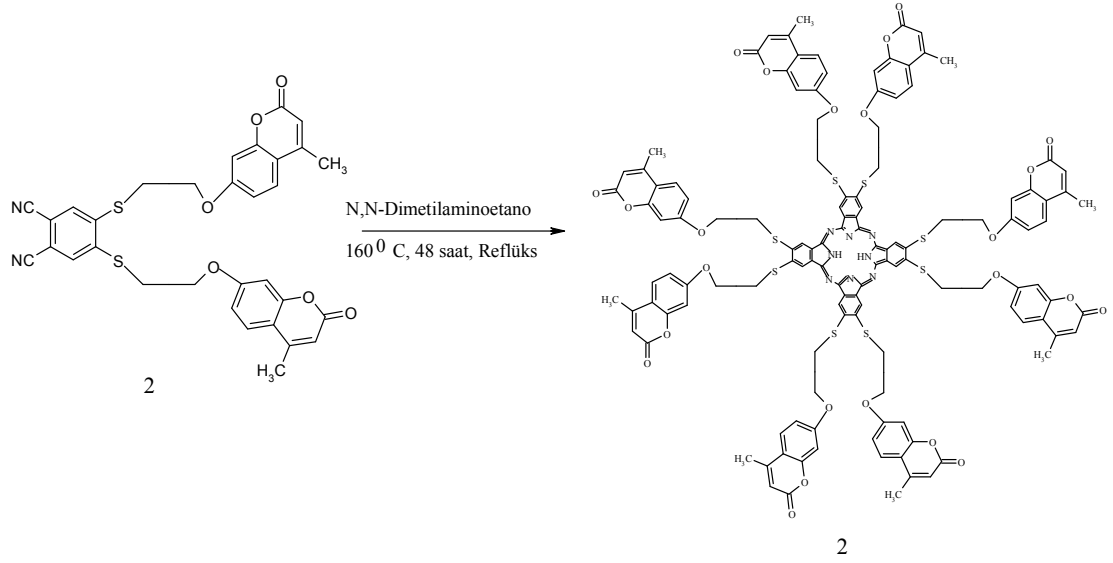


Şekil III-S.73 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.74 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu

III.2.22 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiyo)))Metalsız Ftalosiyanın (22) Sentezi



Şekil III.22 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiyo)))Metalsız Ftalosiyanın Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-krosmen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril konur, üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenerek 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilir; içerdiği safsızlıklardan ise su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak arındırılır, kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.29 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)))Metalsız Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂₈H₉₈N₈O₂₄S₈

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.045g (%45)

Renk: Yeşil

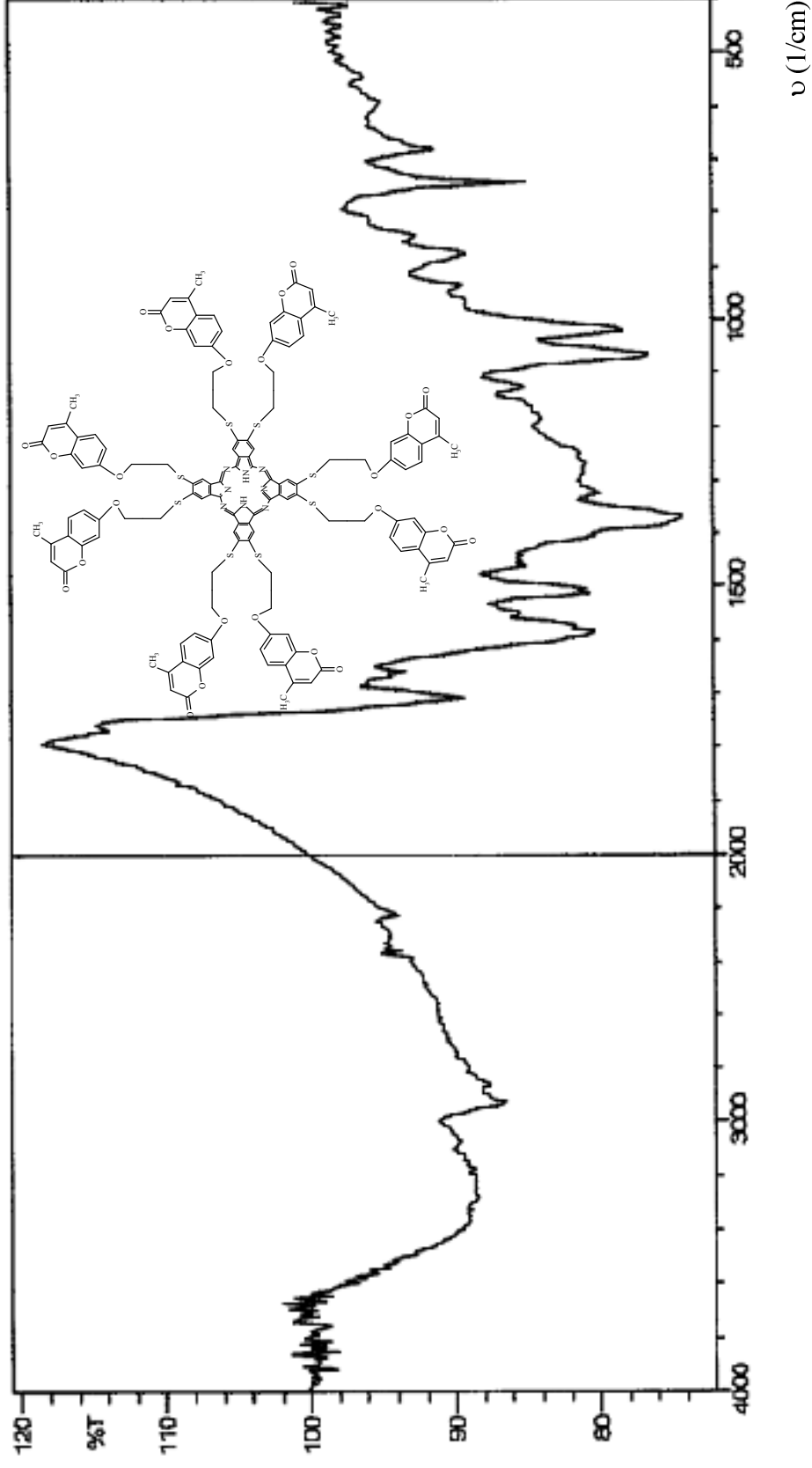
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

M_A: 2386g/mol

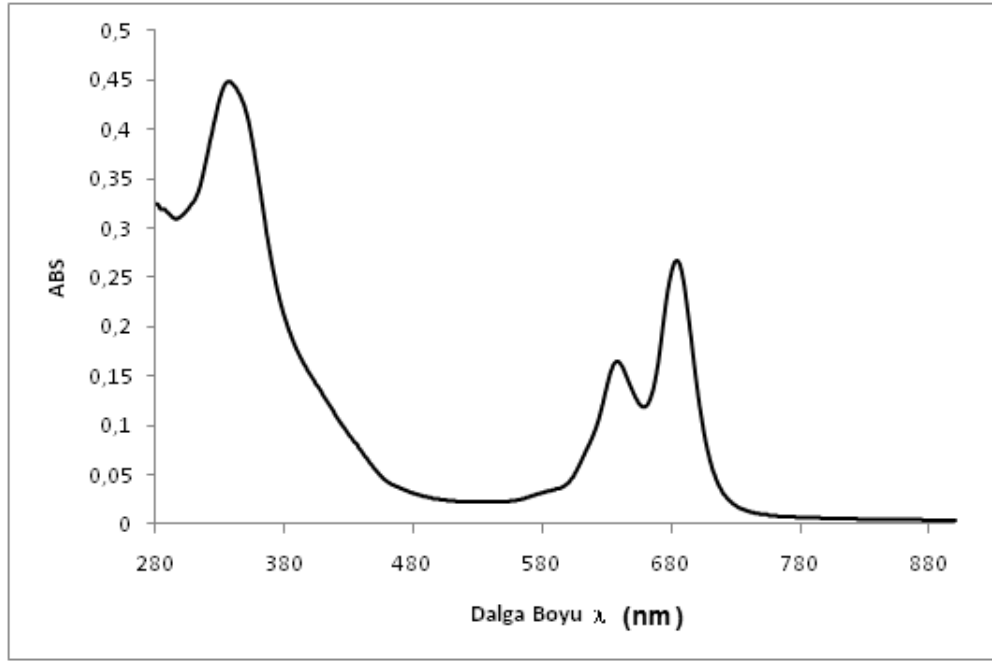
IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3282 (NH), 3066 (aril CH), 2918 (alkil CH), 1705 (C=O),
1583 (C=C), 1234 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 679 (4.40), 632 (4.18), 332 (4.64)

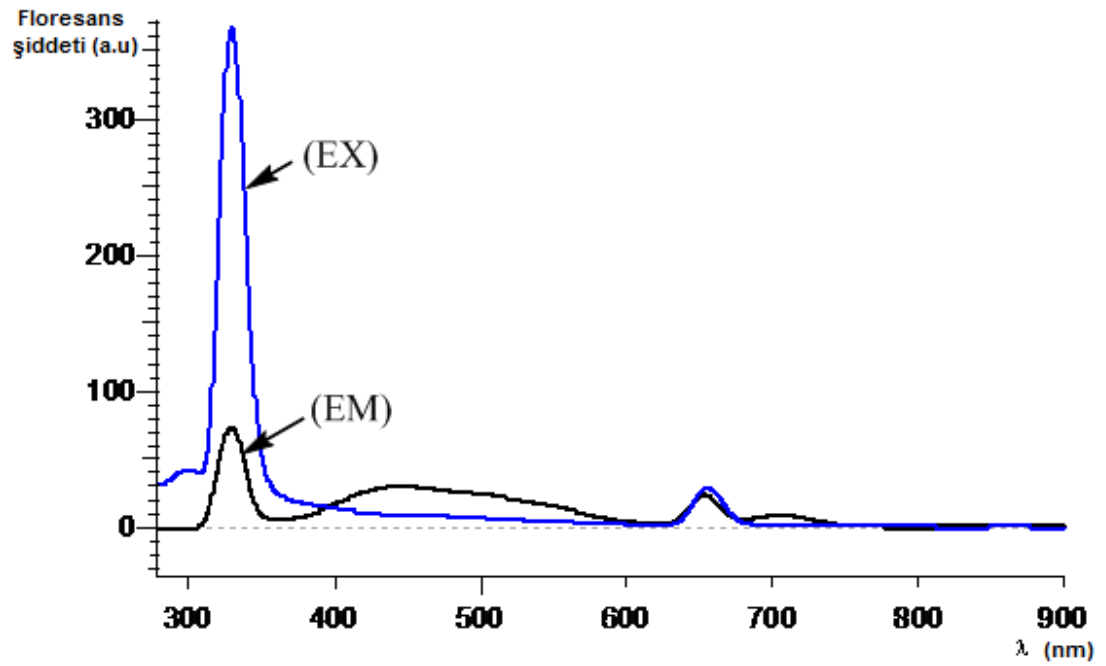
Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 707, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 656
(20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 28$



Şekil III-S.75 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

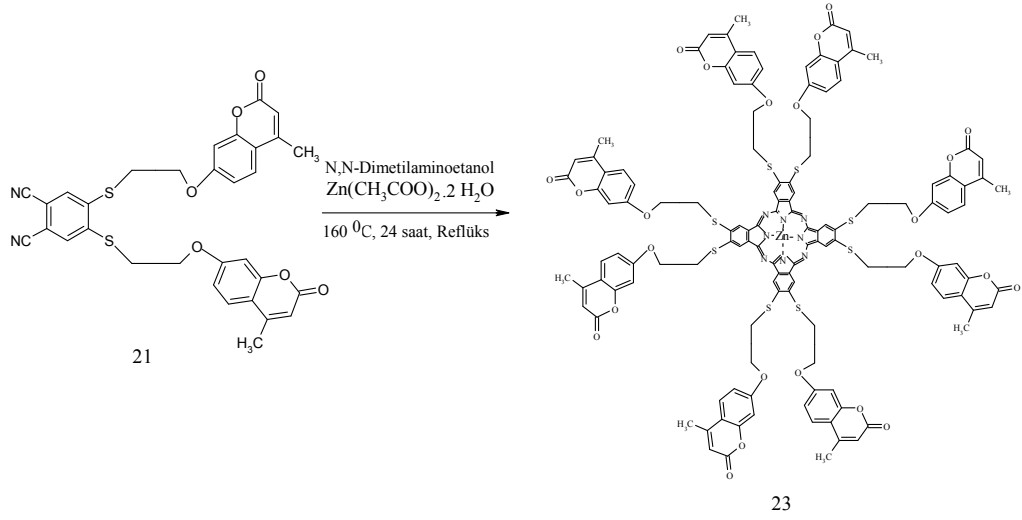


Şekil III-S.76 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)))Metalsız Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.77 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)))Metalsız Ftalosiyanin floresans Spektrumu

III.2.23 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiyo)))Çinko Metallî Ftalosiyânin (23) Sentezi

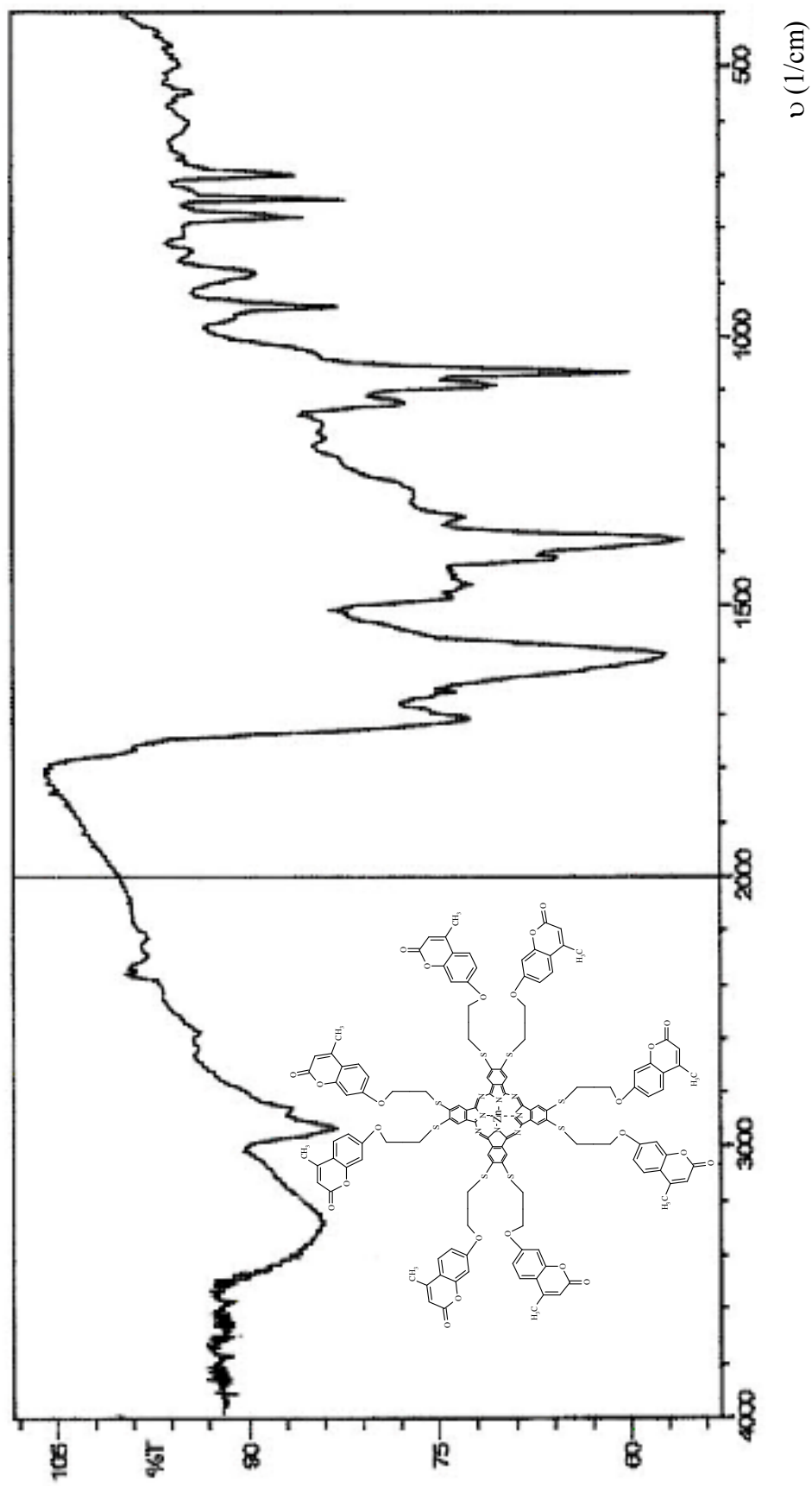


Şekil III.23 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiyo)))Çinko Metallî Ftalosiyânin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril ve 0.0091g (0.000041 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ konur, üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenerek 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

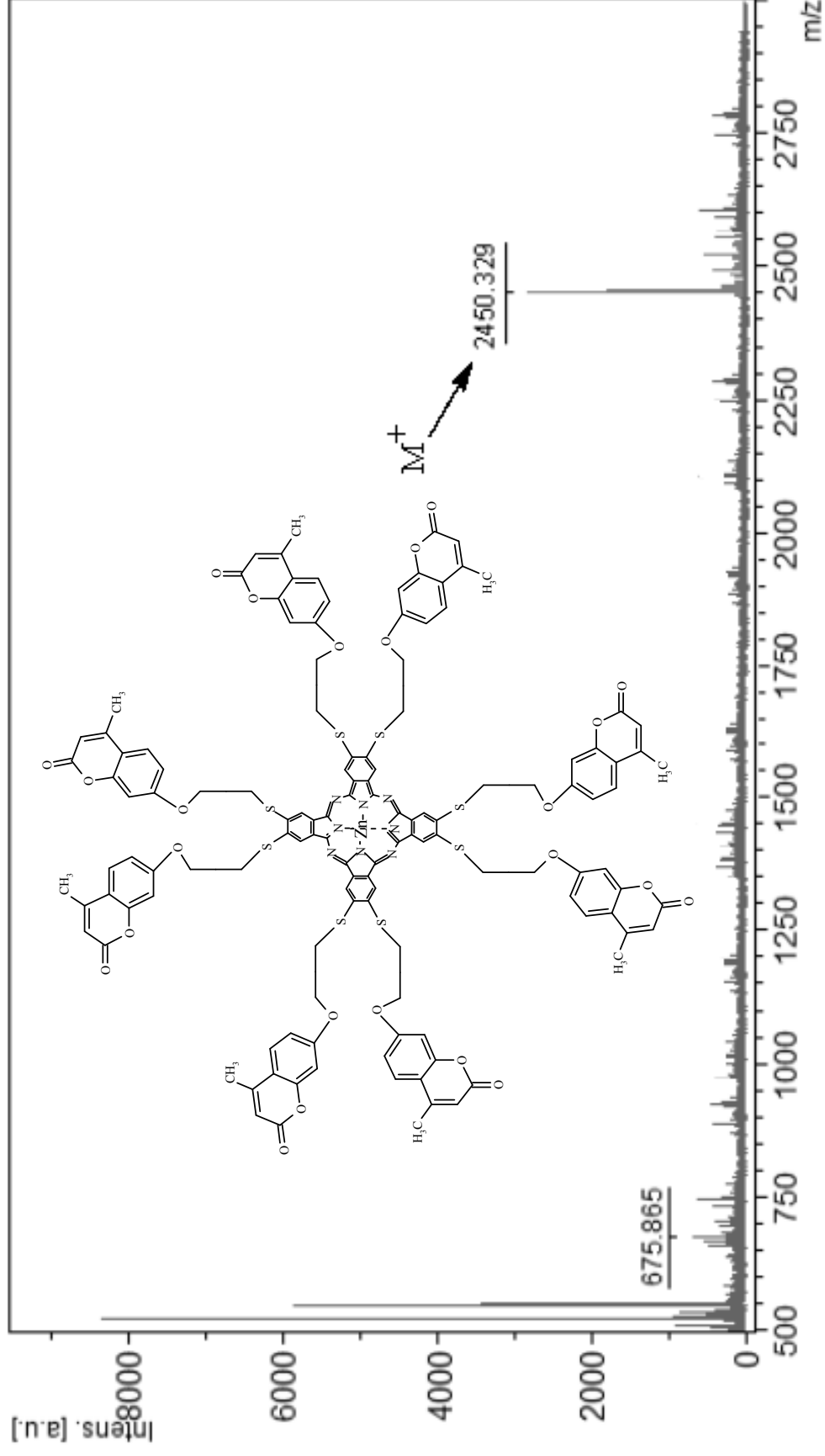
Tablo III.30 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)))Çinko Metallî Ftalosiyânin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Zn$
Erime Noktası: $>300\text{ }^{\circ}C$
Verim: 0.054g (%53)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF ve DMSO (ısı)
M_A: 2449g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3051 (aril CH), 2926-2854 (alkil CH), 1707 (C=O), 1587 (C=C), 1286 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 696 (4.39), 358 (4.23)
Fluoresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 710, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 702 (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=14$
MS (MALDI-TOF) m/z: 2450 [M+1] (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriksi)



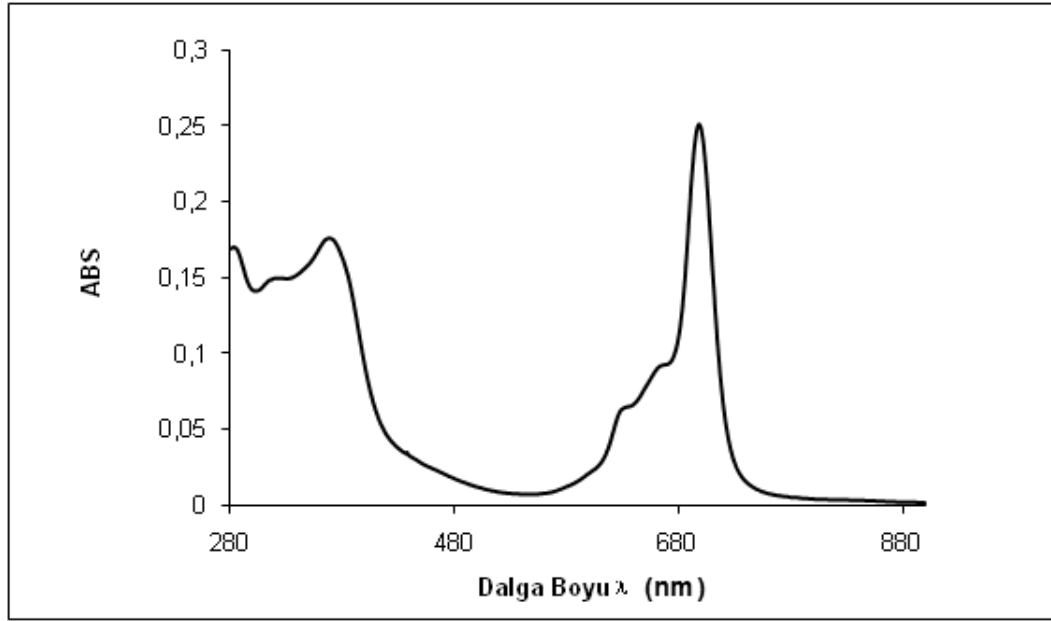
Şekil III-S.78 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etilitiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR

Spektrum

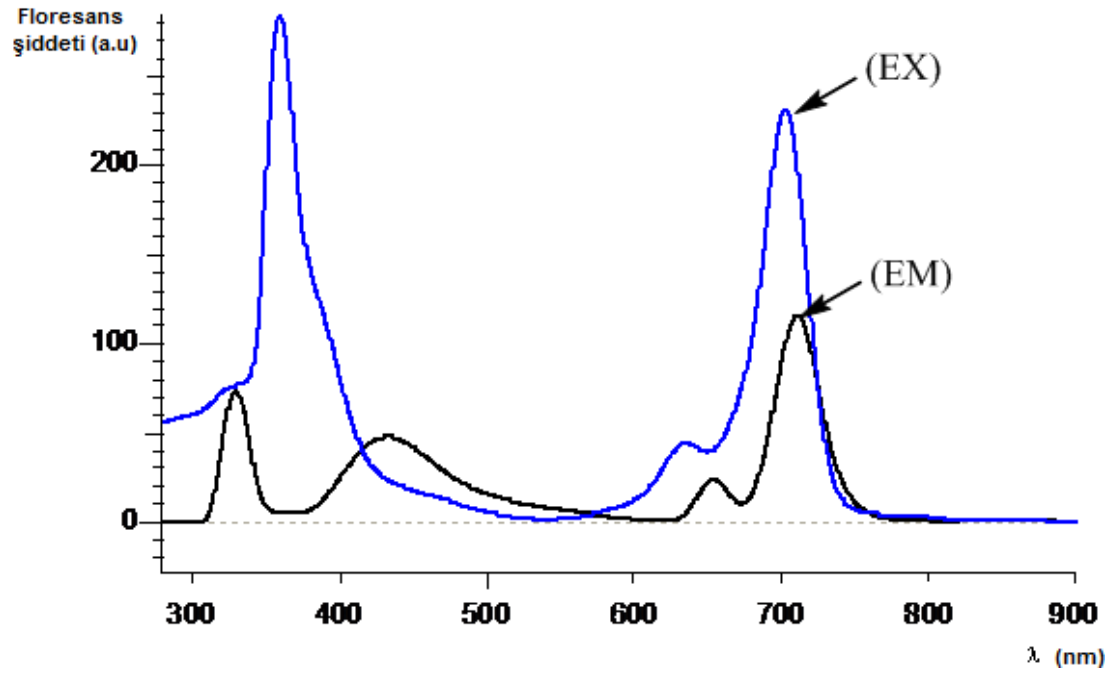


Şekil III-S.79 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR

Spektrumu

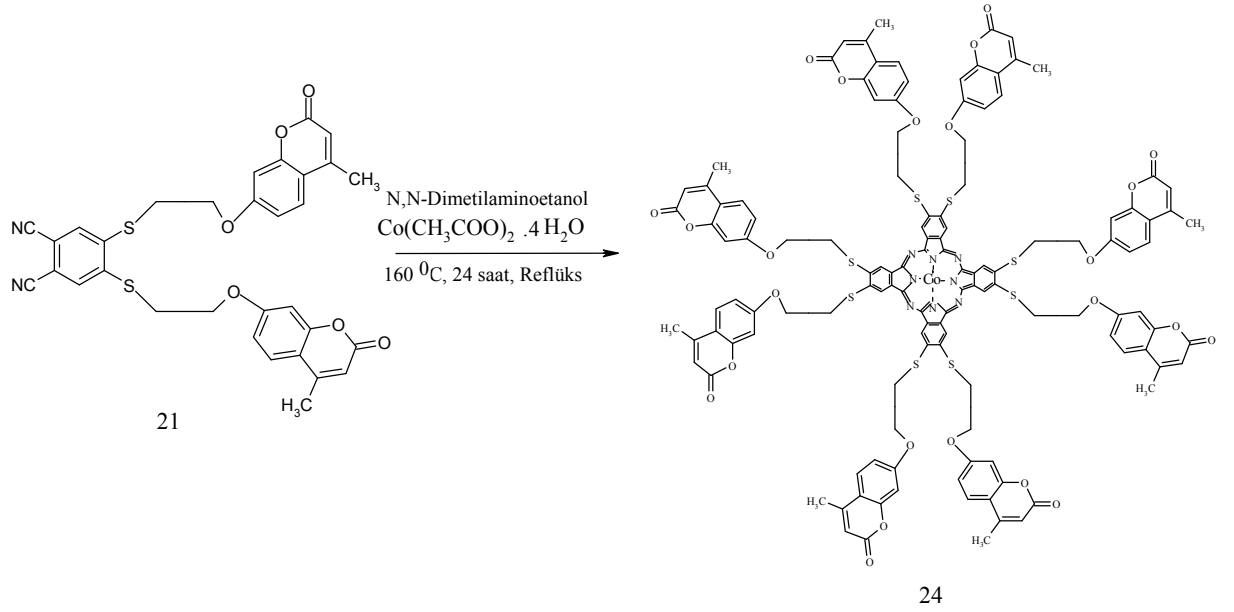


Şekil III-S.80 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.81 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.24 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo)))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (24) Sentezi



Şekil III.24 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il oksietiltiltiyo)))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiltiyo)ftalonitril ve 0.0104g (0.000041 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konur, üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenir, 160°C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilir; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.31 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiltiyo)))Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{128}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Co}$

Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$

Verim: 0.046g (%45)

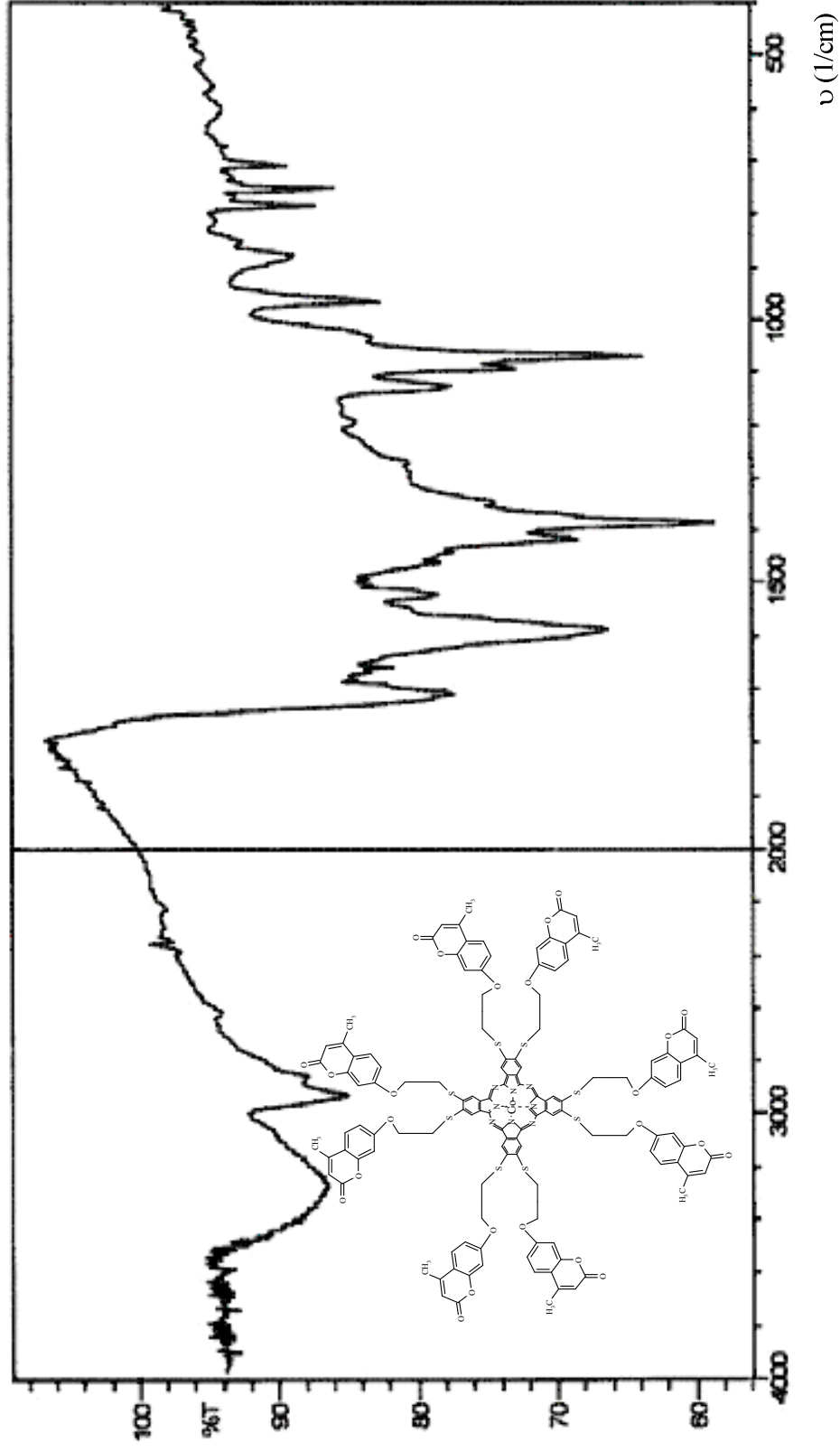
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)

M_A : 2443g/mol

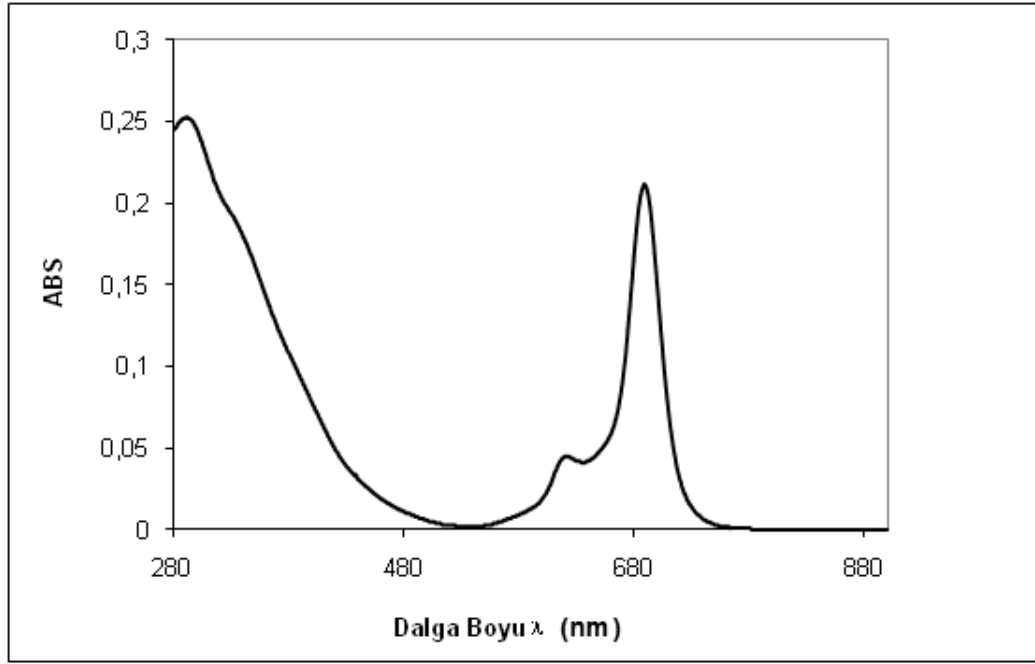
IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2924-2856 (alkil CH), 1707 (C=O), 1585 (C=C),
1269 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 686 (4.31), 323 (4.39)

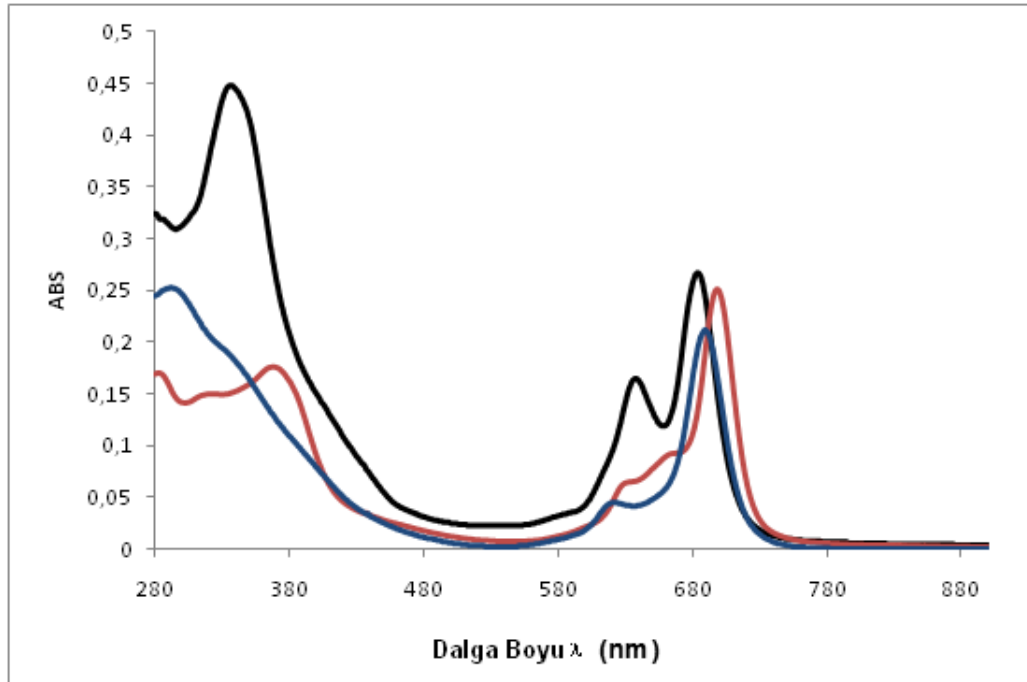


Şekil III-S.82 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR

Spektrumu

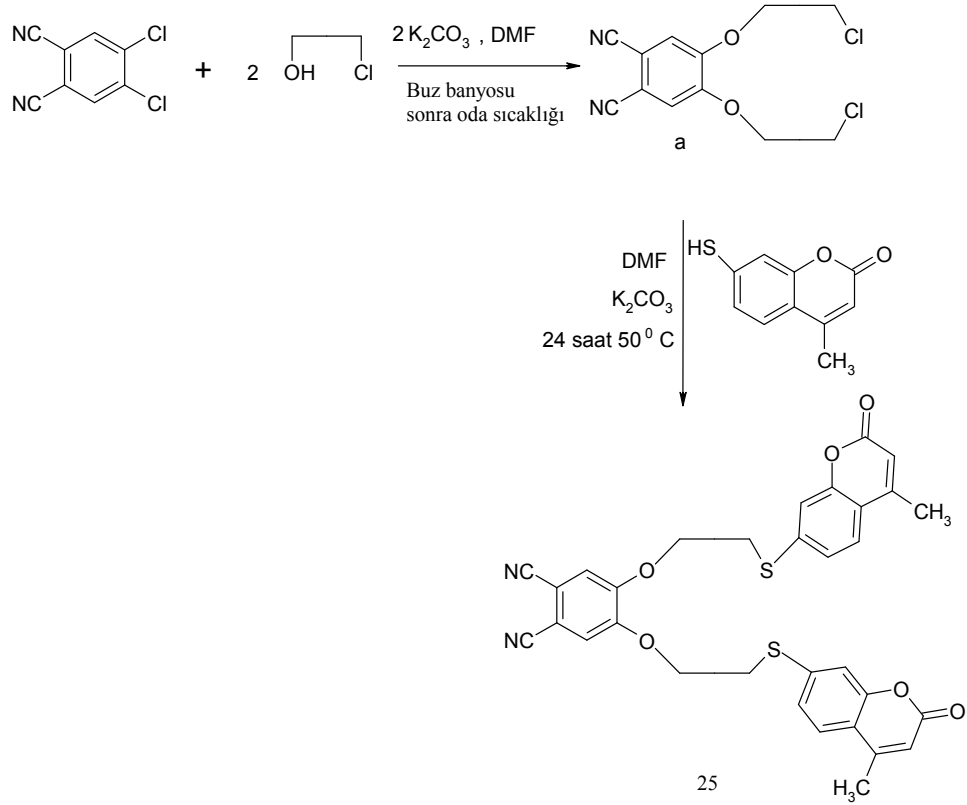


Şekil III.83 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III.84 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.2.25 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (**25**) Sentezi



Şekil III.25 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Sentezi

a. 4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril

2g (0.0101mol, 197g/mol) 4,5-diklorodisiyanobenzen, 1.36 ml (1.63g, 0.0203mol, d:1.202g/ml, 80.5g/mol) 2-kloroetanol ve 4.20g (0.030mol) K_2CO_3 , 100 ml'lik balona konur, üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır. 7.gün sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür, asitliği pH~5 olana kadar HCl ile muamele edilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo III.32 4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{12}H_{10}N_2O_2Cl_2$

Erime Noktası: : 207-210 °C

Verim: 1.9873g (%69)

Renk: Kahverengi

Çözünürlük: DMF, DMSO

M_A :285g/mol

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (25) Sentezi

1.98g (0.0069mol) 4,5-bis(2-kloroetoksi)ftalonitril alınarak 100 ml'lik balona konur, üzerine 2.68g (0.0034 mol, 192g/mol) 7-merkapt-4-metilkumarin, 2.90g (0.020 mol) K₂CO₃, 70 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, reaksiyon inert ortamda 5 gün oda sıcaklığında devam ettirilir, 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür, pH'ı~5 olana kadar HCl ile asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, kurumaya bırakılır. Oluşan ürünü saflaştırmak için CHCl₃ ile kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.33 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₃₂H₂₄N₂O₆S₂

Erime Noktası: : 230-235 °C

Verim: 3.585g (%86)

Renk: Sarı

Çözünürlük: DMF, DMSO

M_A:596g/mol

IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3066 (aril CH), 2939-2904 (alkil CH), 2225 (C≡N), 1724 (C=O), 1593 (C=C), 1253 (Ar-O-C)

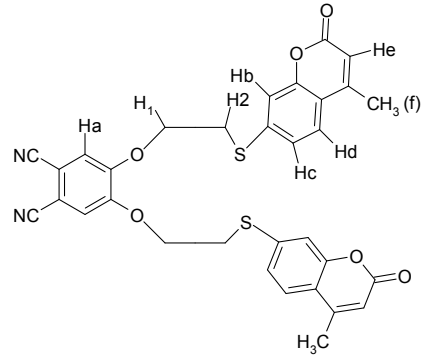
¹H-NMR δ_H (DMSO): 7.85 (s, 2H, Ar-H_a), 7.38 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H_b), 7.77 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 2H, Ar-H_c), 7.55 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H_d), 6.26 (s, 2H, Ar-H_e), 2.39 (s, 6H, CH_{3(f)}), 4.18 (t, 4H, H₁), 3.18 (t, 4H, H₂)

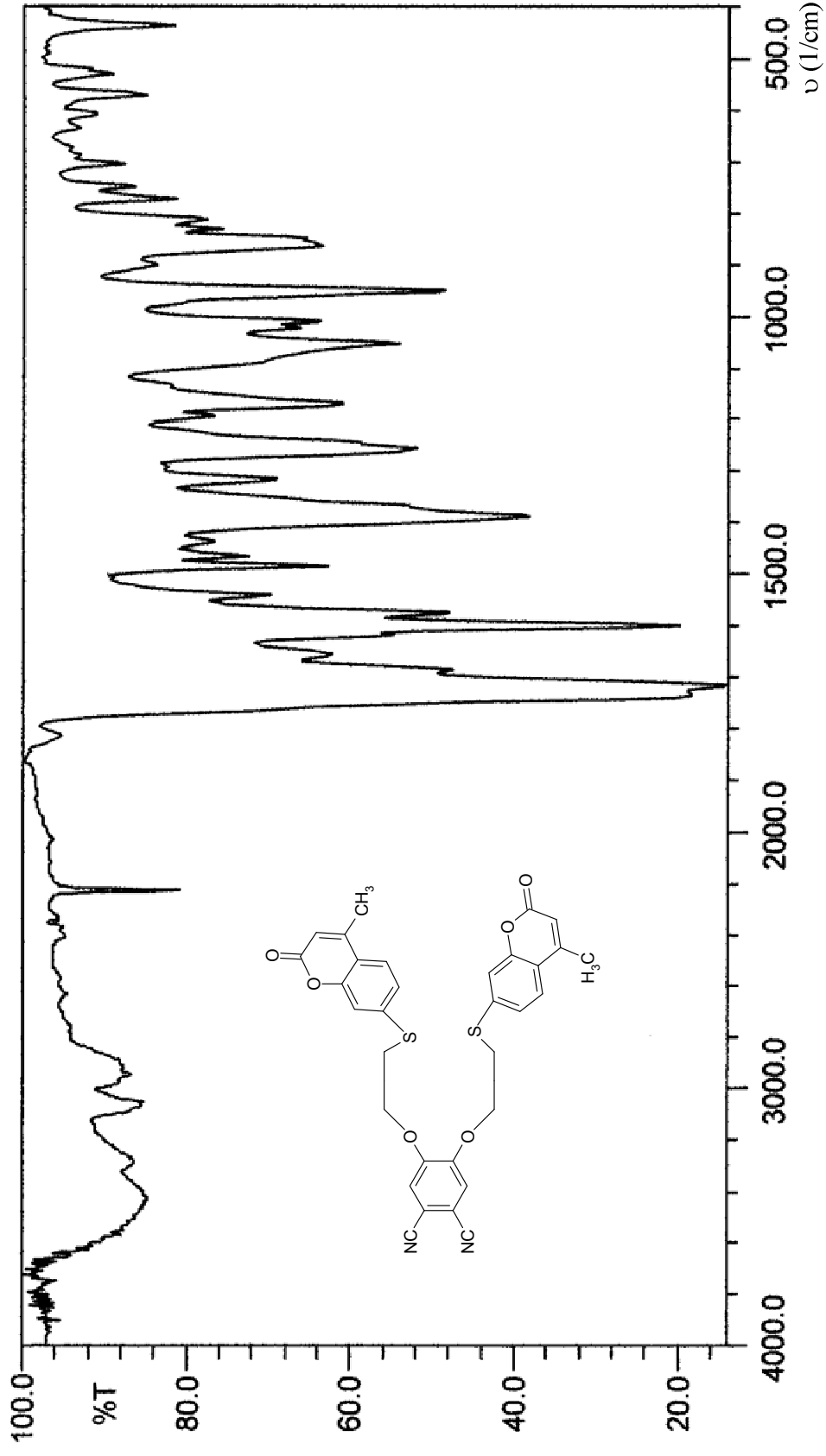
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 343 (4.99)

Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 404, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 406

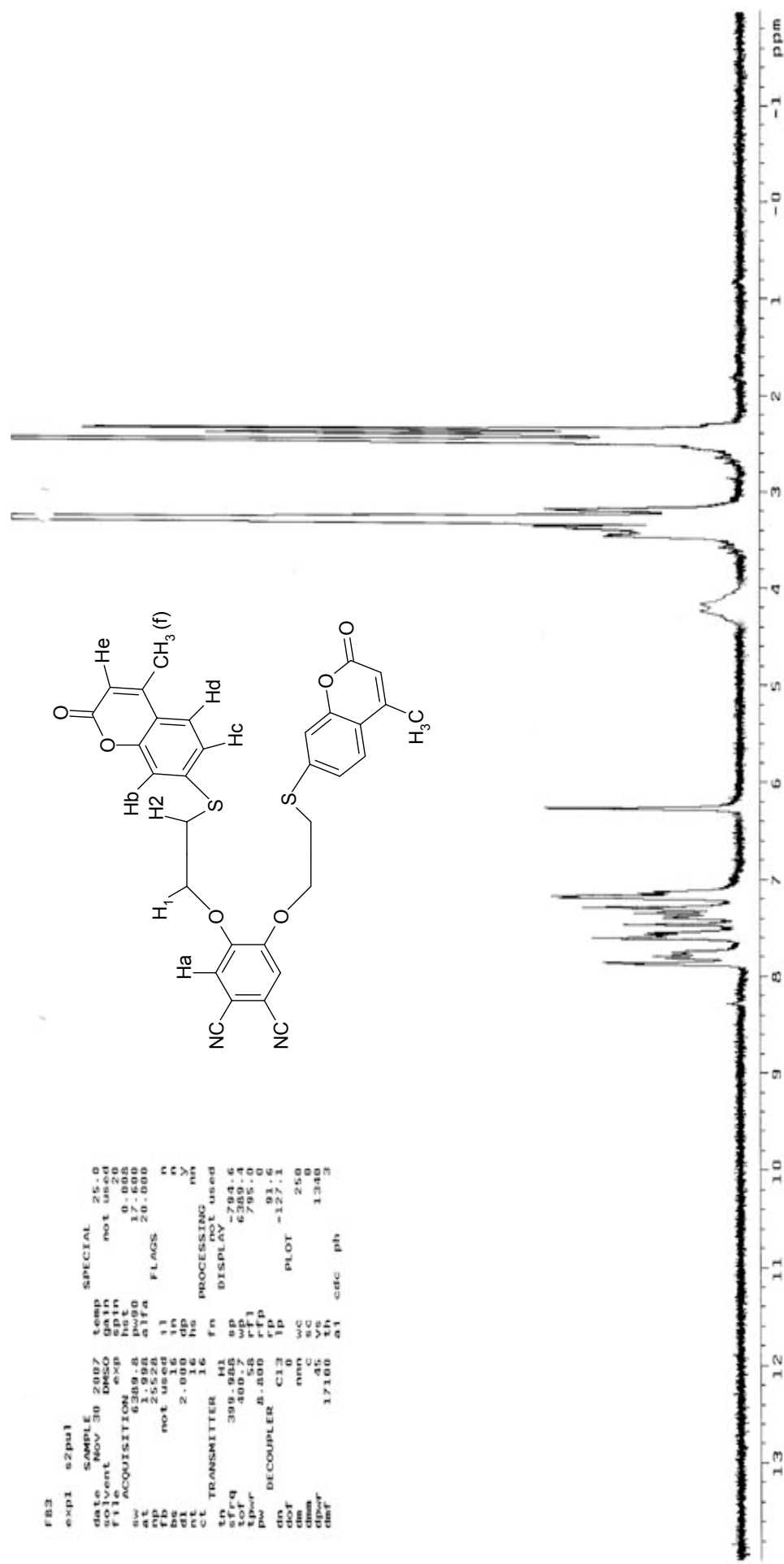
(5 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=61$

MS (MALDI-TOF) m/z :596 [M]⁺



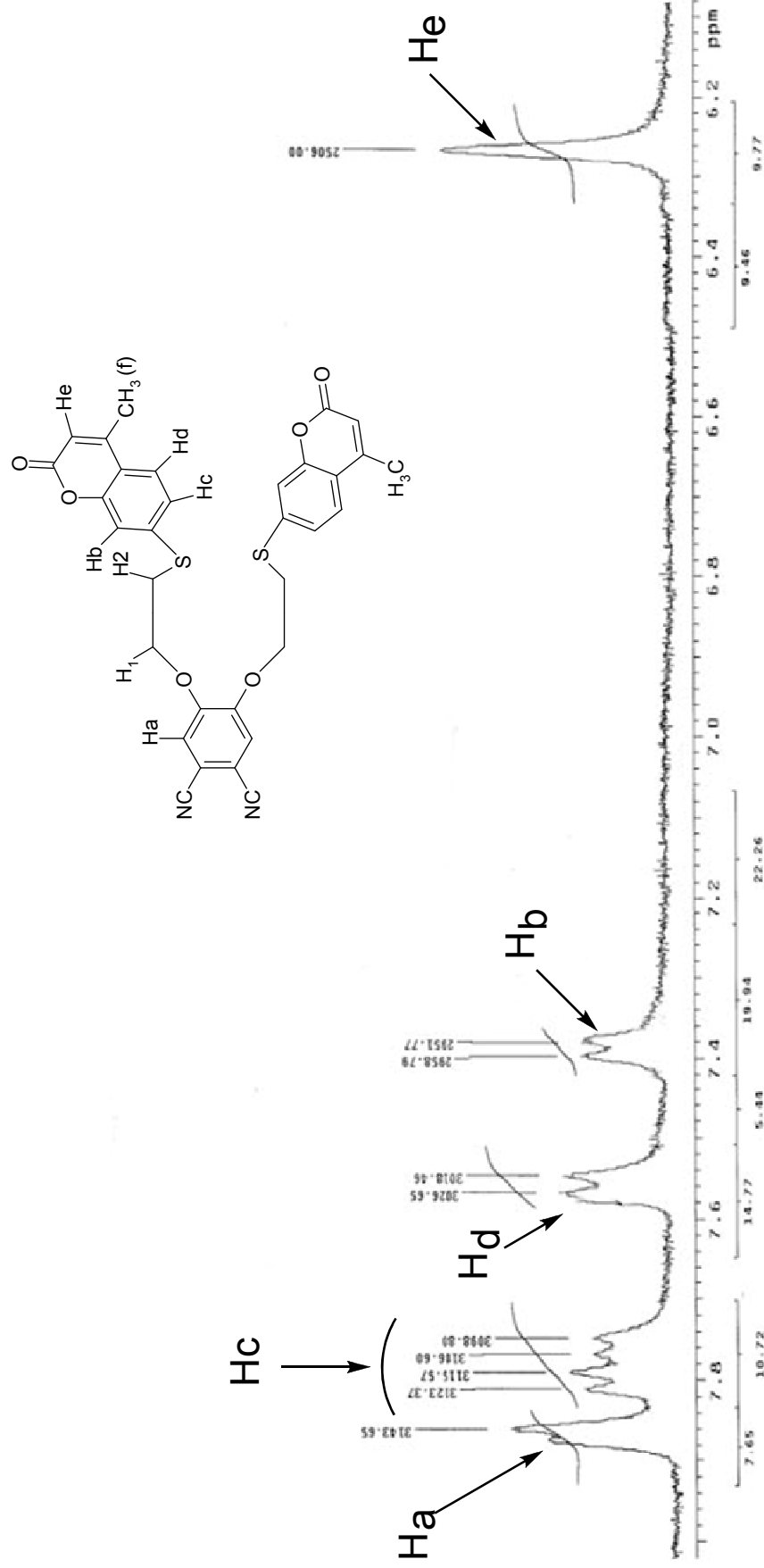


Şekil III-S.85 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu

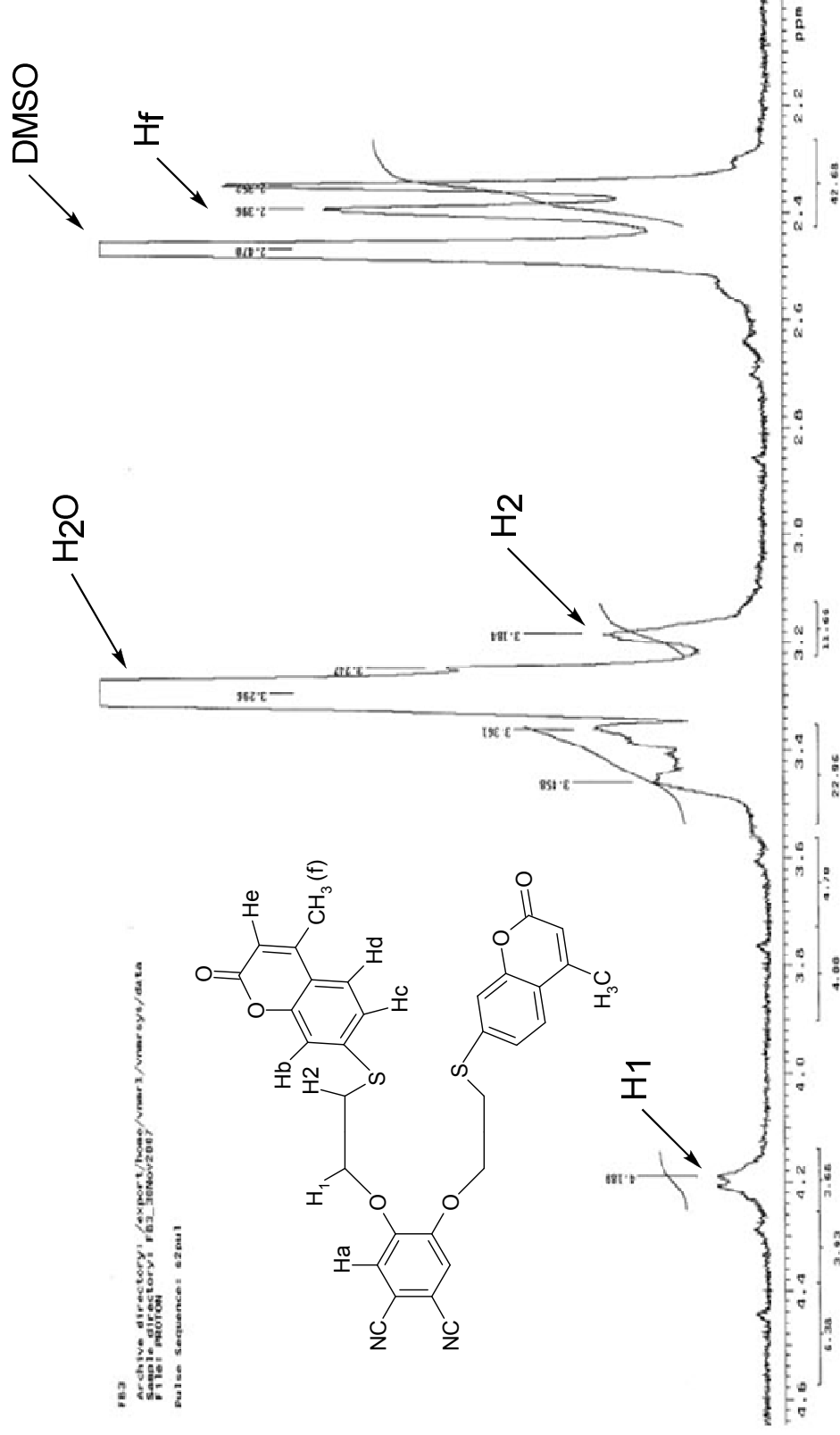


Şekil III-S.86 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu

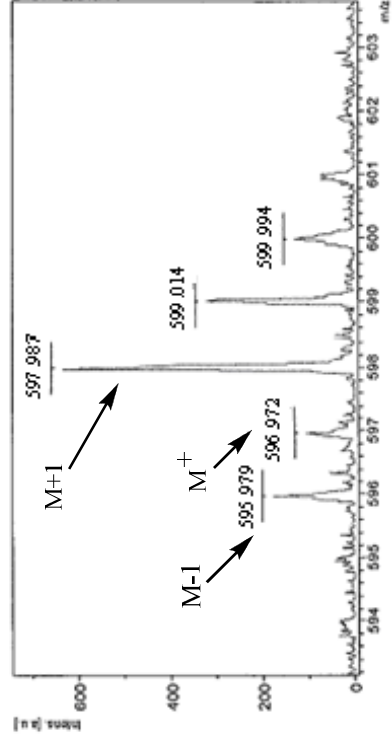
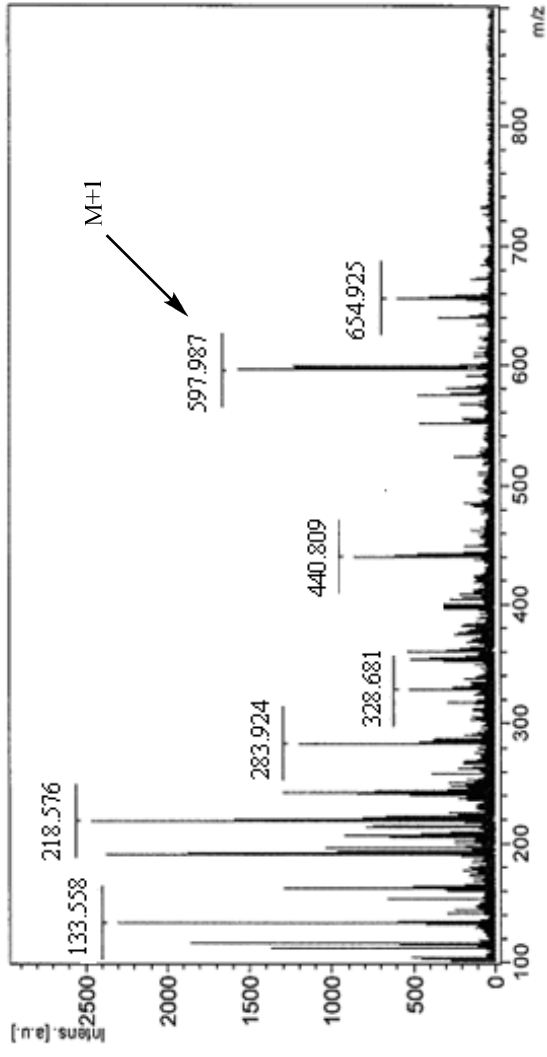
F03
 Archive directory: /export/home/vnmr3/vnmrsys/data
 Sample directory: F03_30Nov2007
 File: PROTON
 Pulse Sequence: a2pul



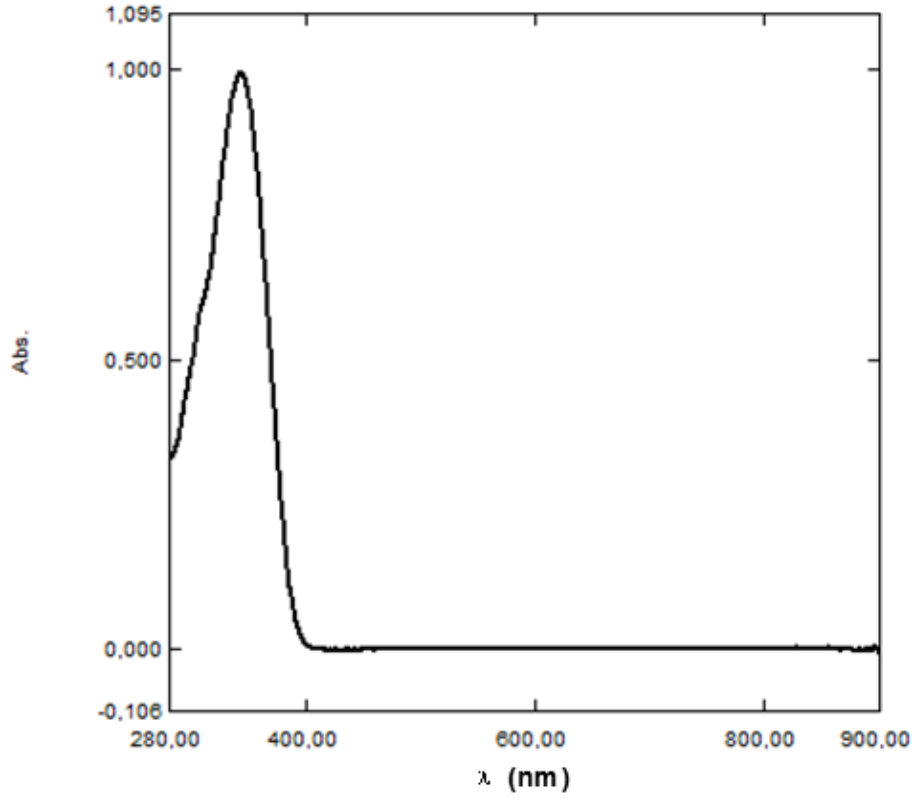
Şekil III-S.86 devam 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



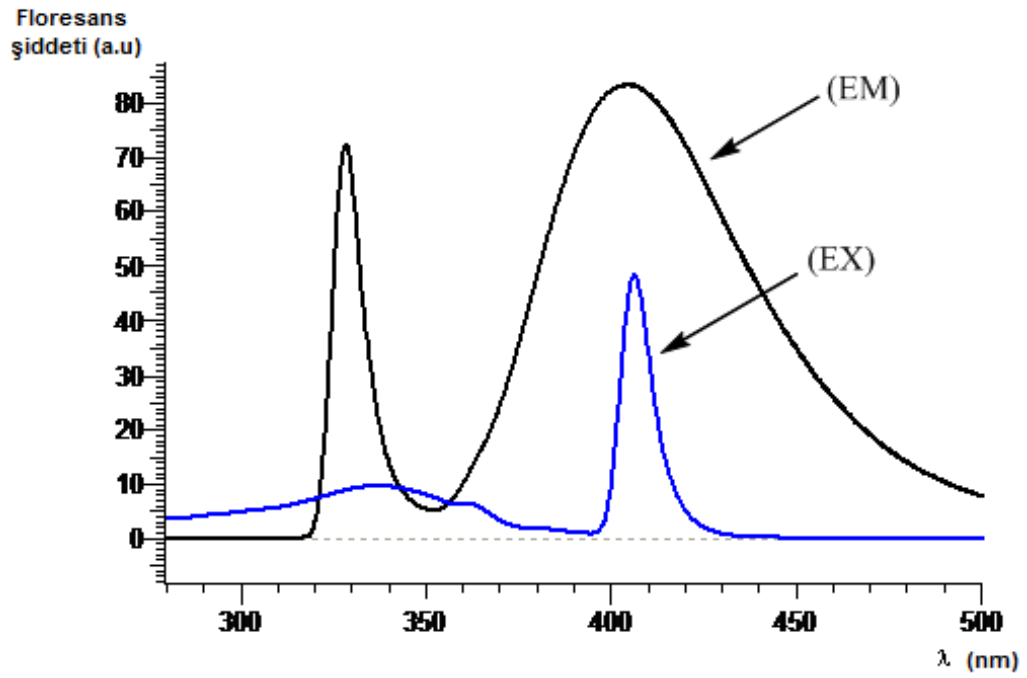
Şekil III-S.86 devam 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil III-S.87 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

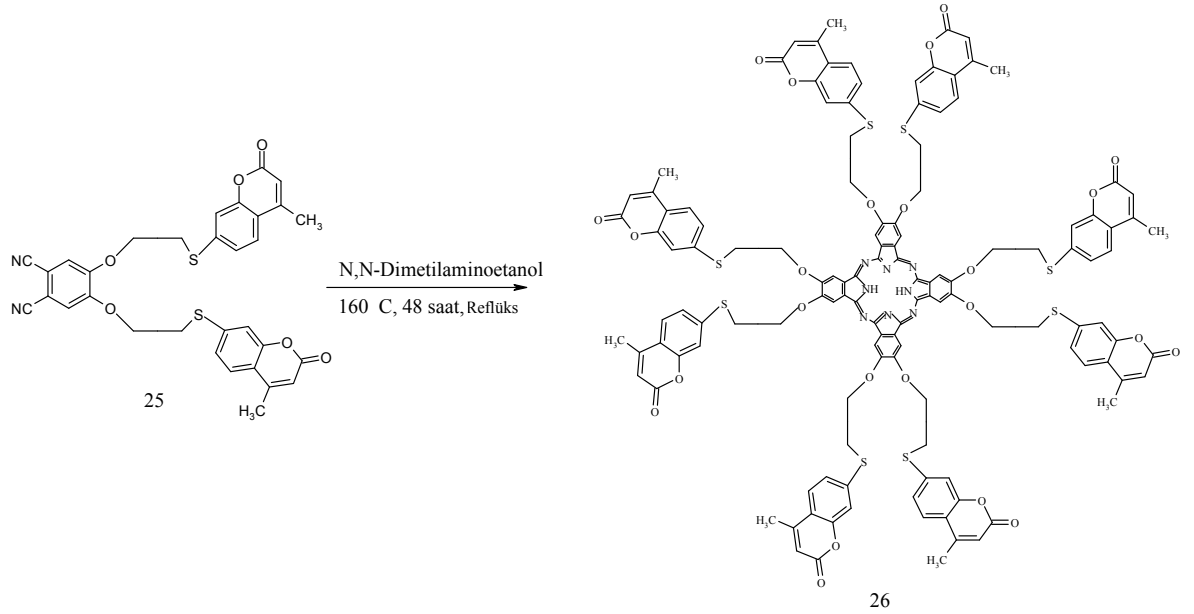


Şekil III-S.88 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.89 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in Floresans Spektrumu

III.2.26 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanin (26) Sentezi

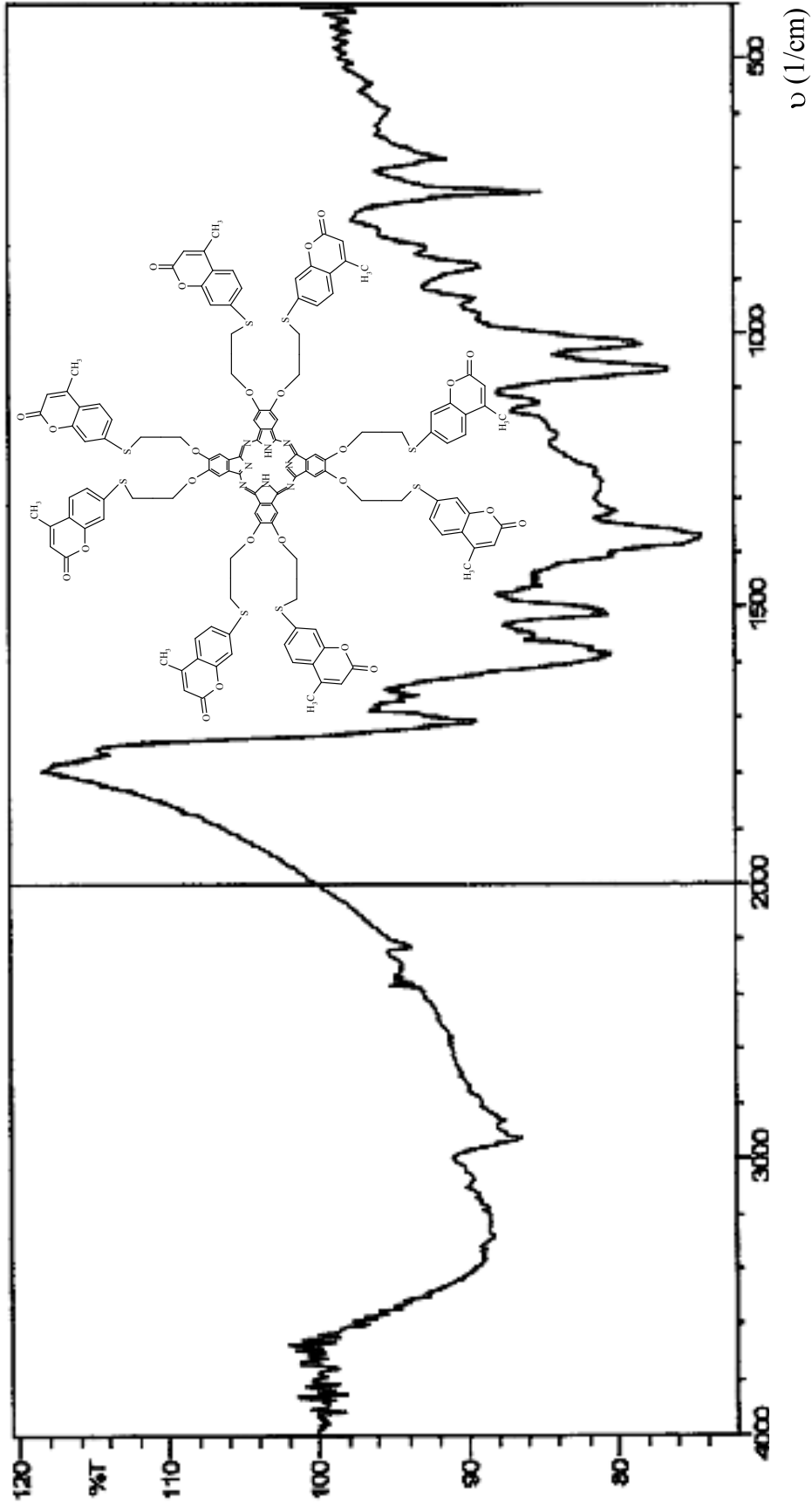


Şekil III.26 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

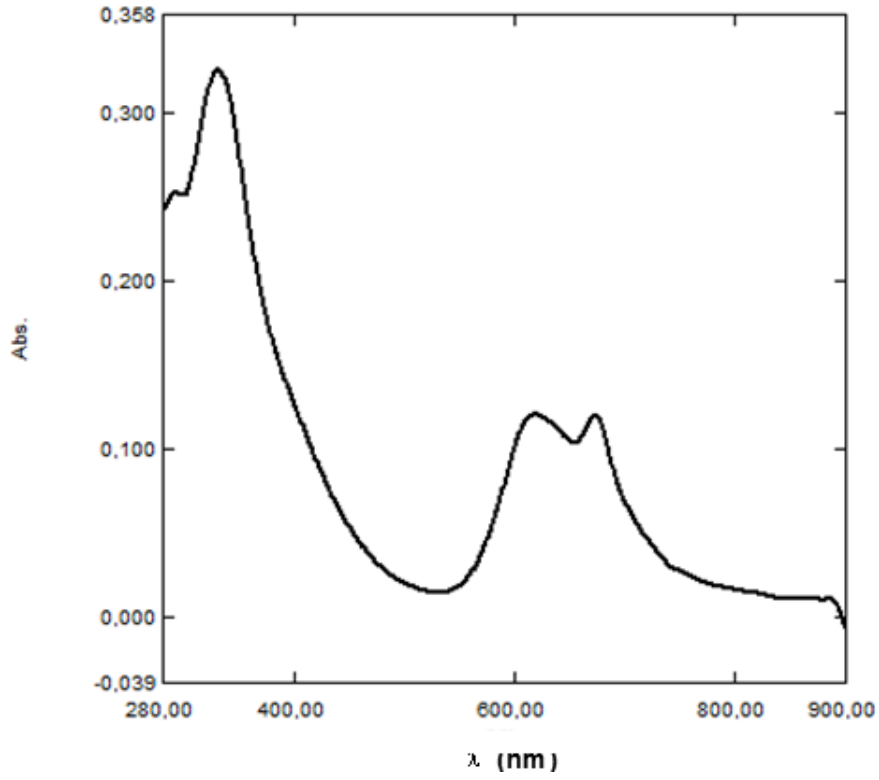
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril konur, üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenerek 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.34 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

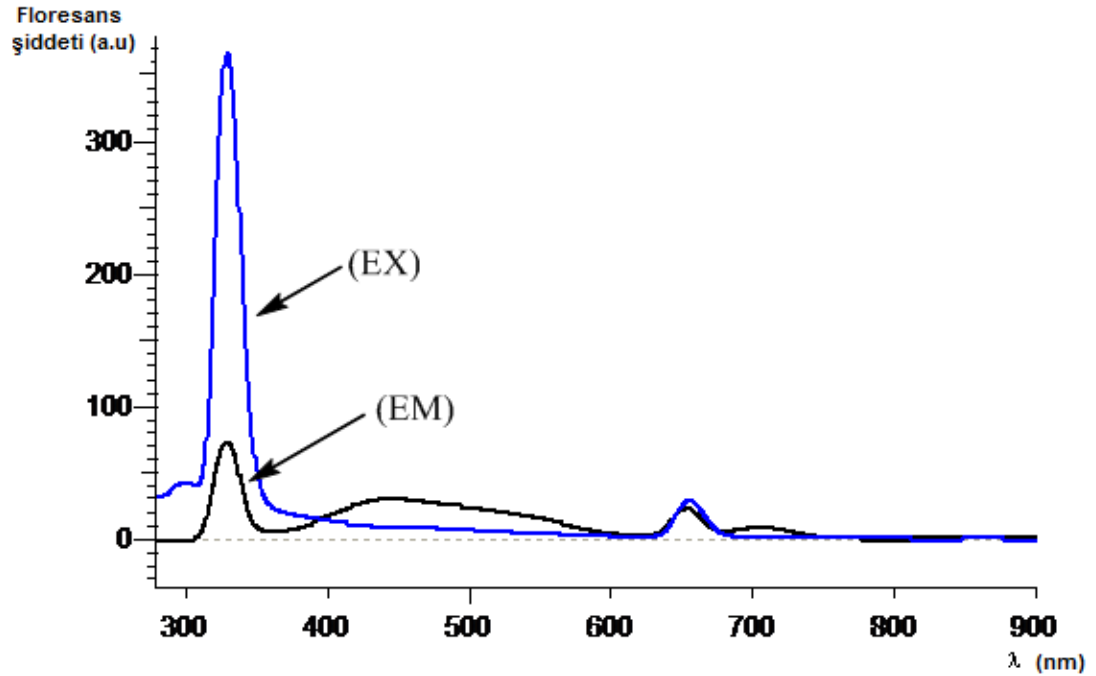
Molekül Formülü: $C_{128}H_{98}N_8O_{24}S_8$
Erime Noktası: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$
Verim: 0.040g (%40)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 2386g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3284 (NH), 3071 (aril CH), 2922 (alkil CH), 1708 (C=O), 1588 (C=C), 1242 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 672 (4.10), 618 (4.10), 330 (4.51)
Fluoresans Data: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em} : 705, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex} : 652 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=33$



Şekil III-S.90 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsız Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

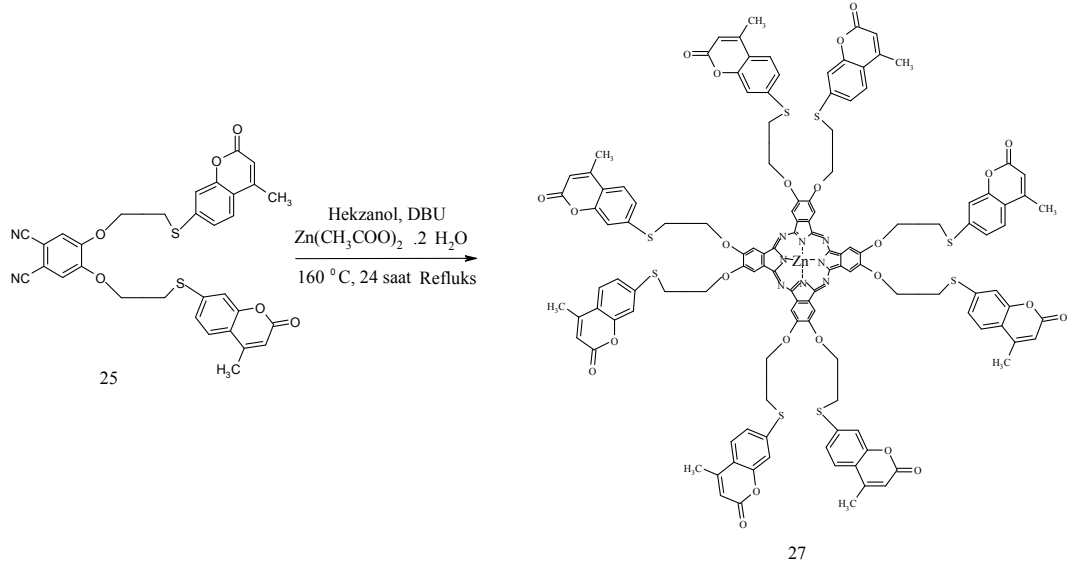


Şekil III-S.91 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsız Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.92 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsız Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (27) Sentezi

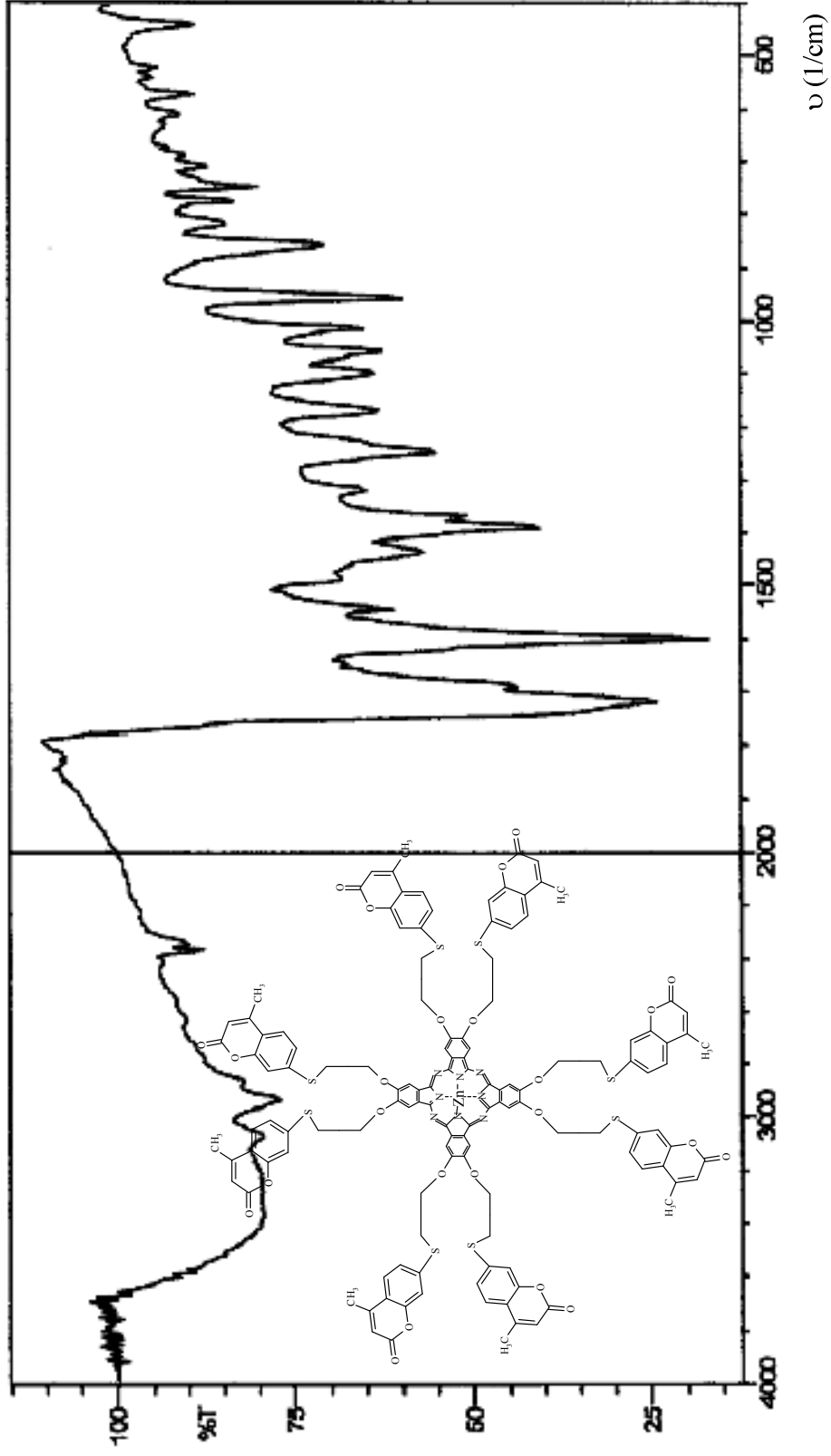


Şekil III.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

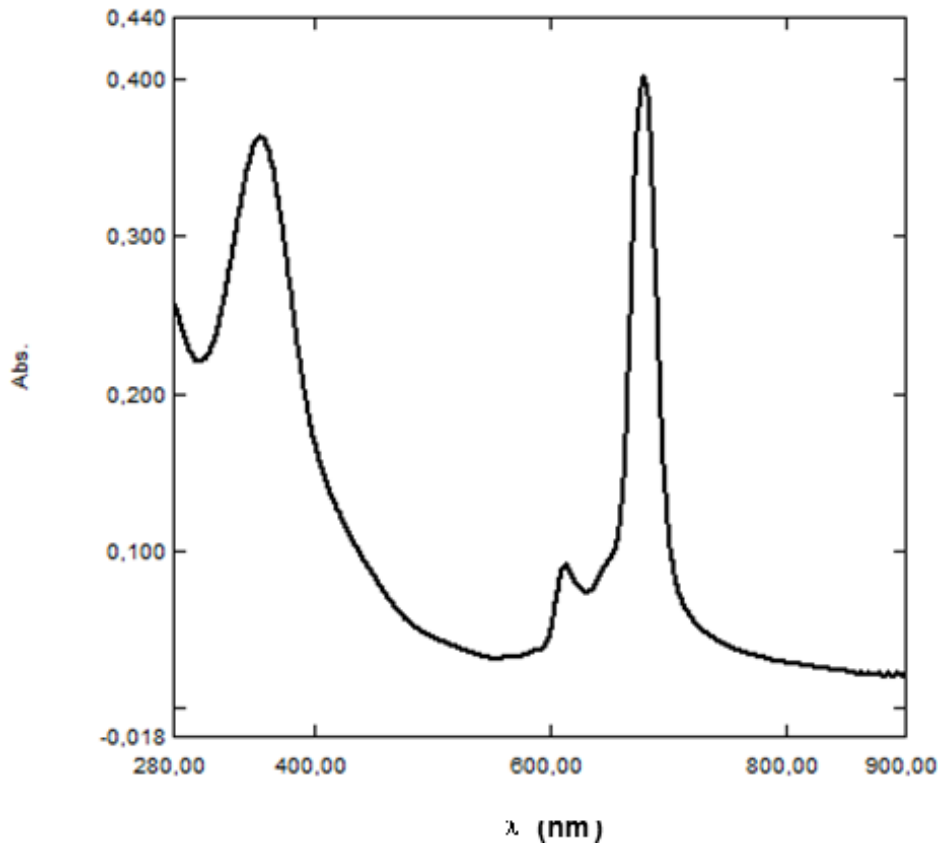
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) (M_A :596 g/mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril ve 0.0091g (0.000041 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (219g/mol) konur, üzerine 2 ml hekzanol ve birkaç damla DBU eklenerek 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.35 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneyisel Sonuçları

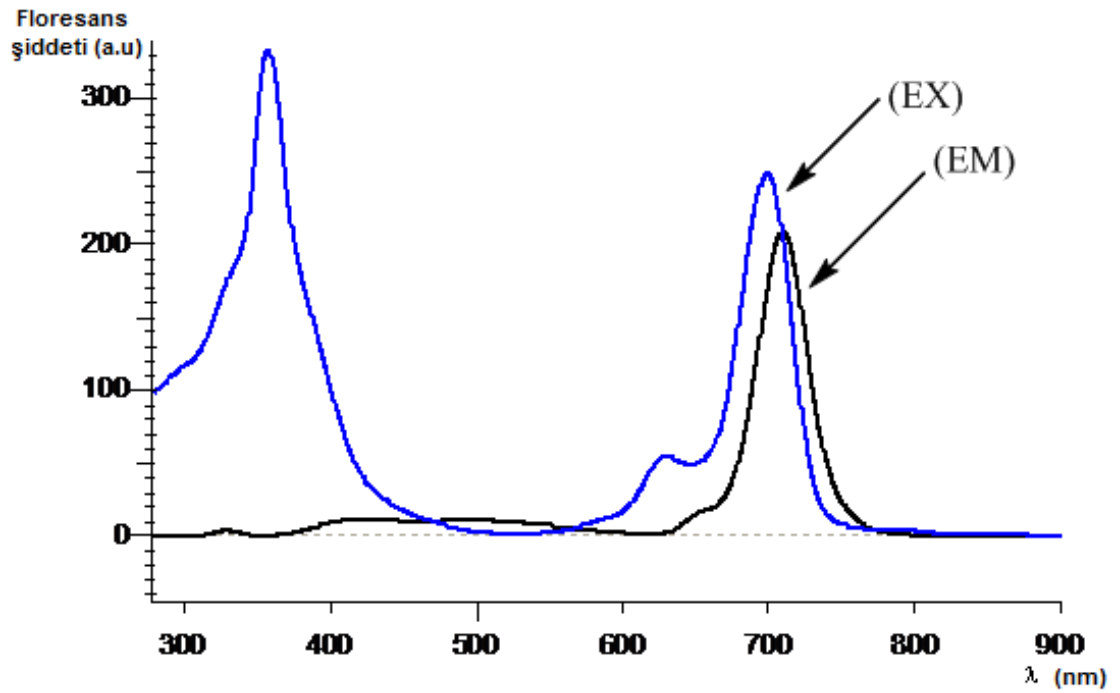
Molekül Formülü: $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Zn$
Erime Noktası: : >300 °C
Verim: 0.019g (%18)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)
M_A: 2449g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3063 (aril CH), 2926-2858 (alkil CH), 1716 (C=O), 1587 (C=C), 1244 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 678 (4.60), 355 (4.56)
Fluoresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 710, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 699 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=32$



Şekil III-S.93 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

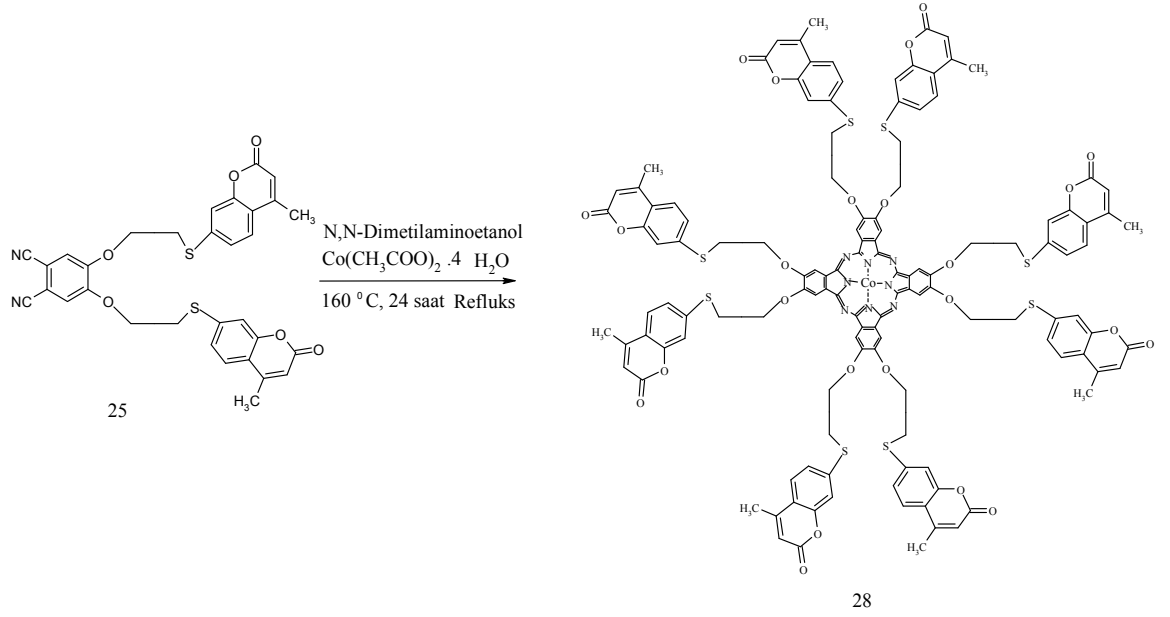


Şekil III-S.94 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.95 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin (28) Sentezi



Şekil III.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il tiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril ve 0.010g (0.000041 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249g/mol) konur, üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol eklenerek 160°C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.36 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{128}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Co}$

Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$

Verim: 0.025g (%24)

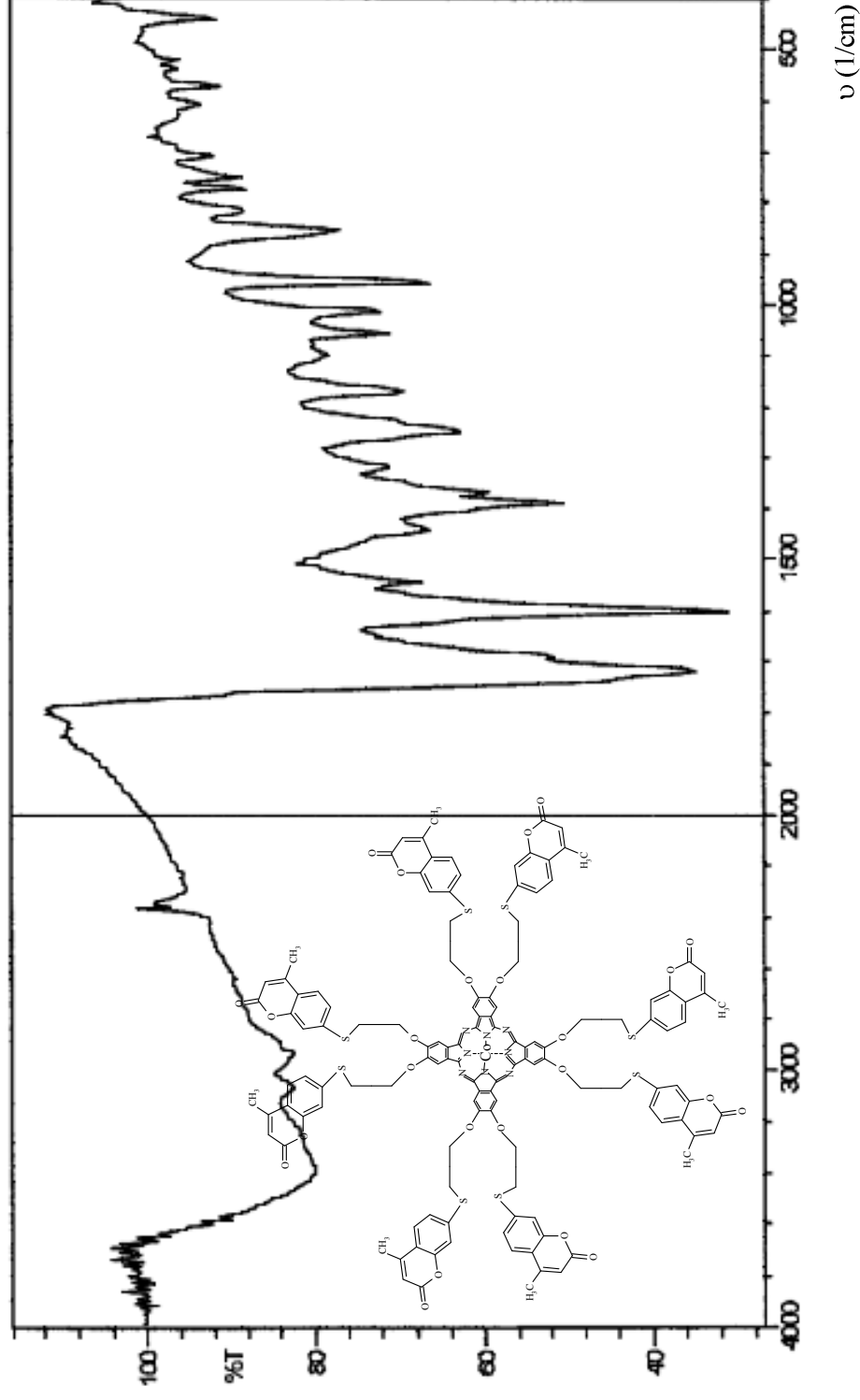
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı)

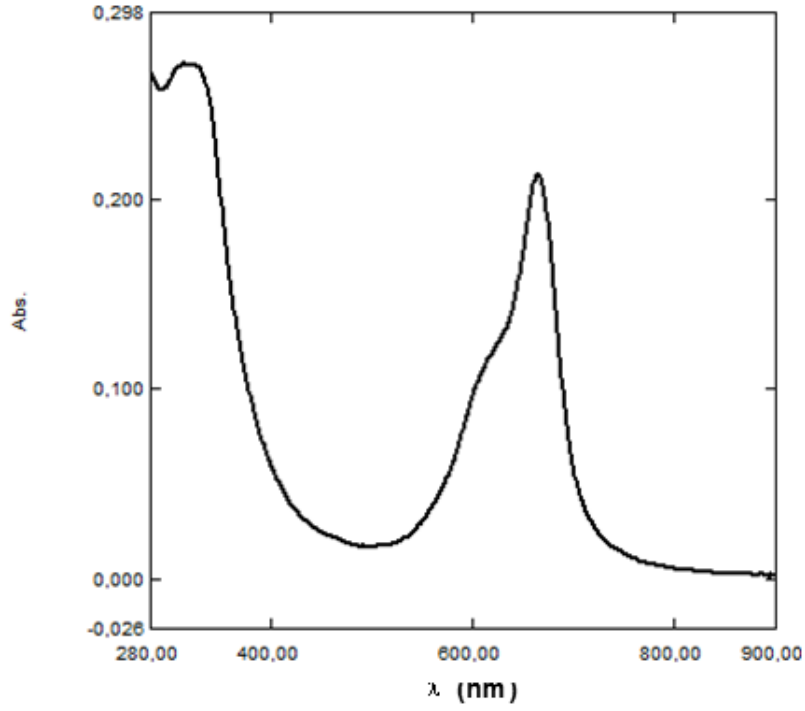
M_A : 2443g/mol

IR $\gamma_{\max}$ (cm^{-1}): 3068 (aril CH), 2926 (alkil CH), 1716 (C=O), 1585 (C=C),
1244 (Ar-O-C)

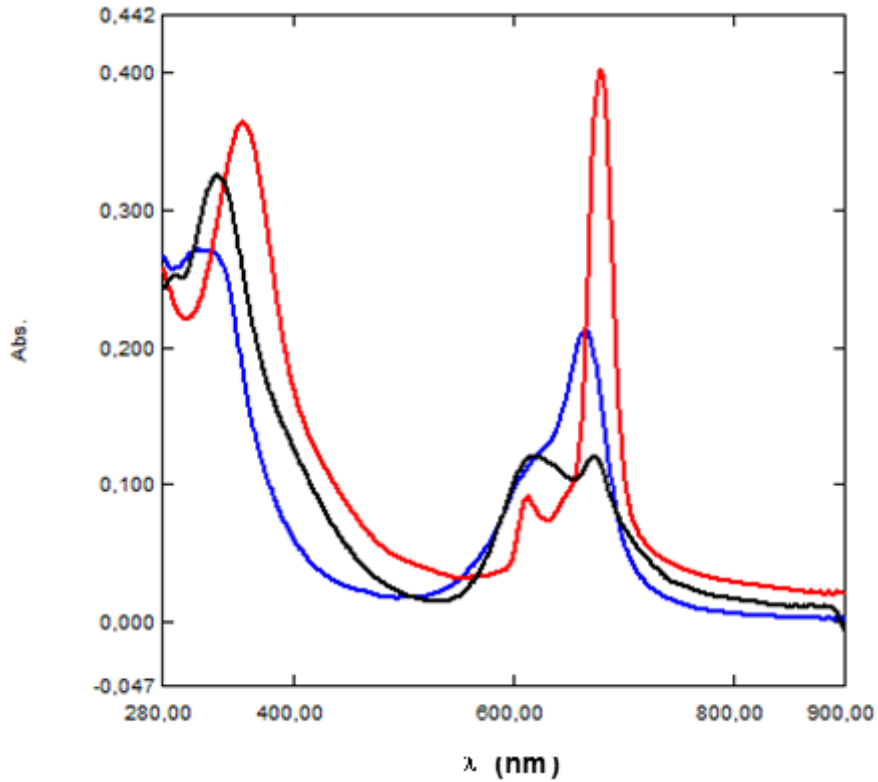
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) $\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$) (nm): 665 (4.32), 320 (4.43)



Şekil III-S.96 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metallî Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

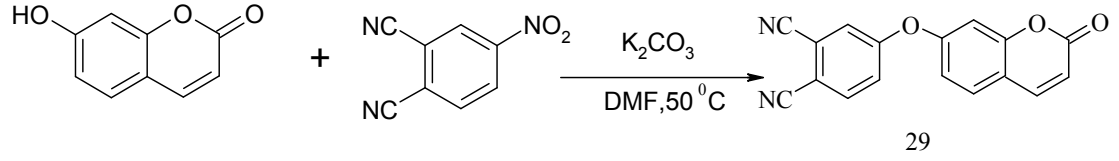


Şekil III-S.97 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.98 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz (siyah), Çinko (kırmızı) ve Kobalt (mavi) Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.29 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29) Sentezi



Şekil III.29 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi

100 ml'lik bir balona 1g (0.0061 mol) umbelliferon, 1.70g (0.012 mol) K₂CO₃, 1.06g (0.0061 mol) 4-nitroftalonitril ve 25 ml kuru DMF ilave edilerek reaksiyon inert ortamda 50 °C de 3 gün devam ettirilir, 3. gün sonunda oluşan ürün buzlu suya döküler ve bir miktar HCl ile asitlendirilerek ürünün çökmesi sağlanır, çöken ürün vakumda süzülür ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanarak desikatörde kurumaya bırakılır.

Tablo III.37 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₇H₈N₂O₃

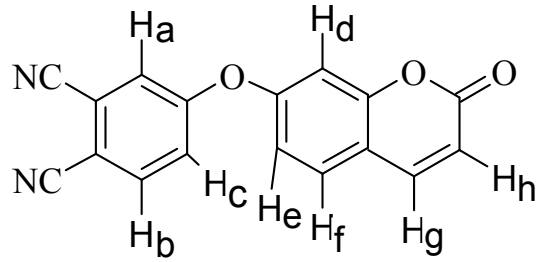
Erime Noktası: : 229 °C

Verim: 1.3g (%73)

Renk: Pembe

Çözünürlük: CHCl₃, THF, DMF, DMSO

M_A:288g/mol



IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3066-3028 (aril CH), 3007-2842 (alkil CH), 2225 (C≡N), 1720 (C=O), 1589 (C=C), 1245 (Ar-O-C)

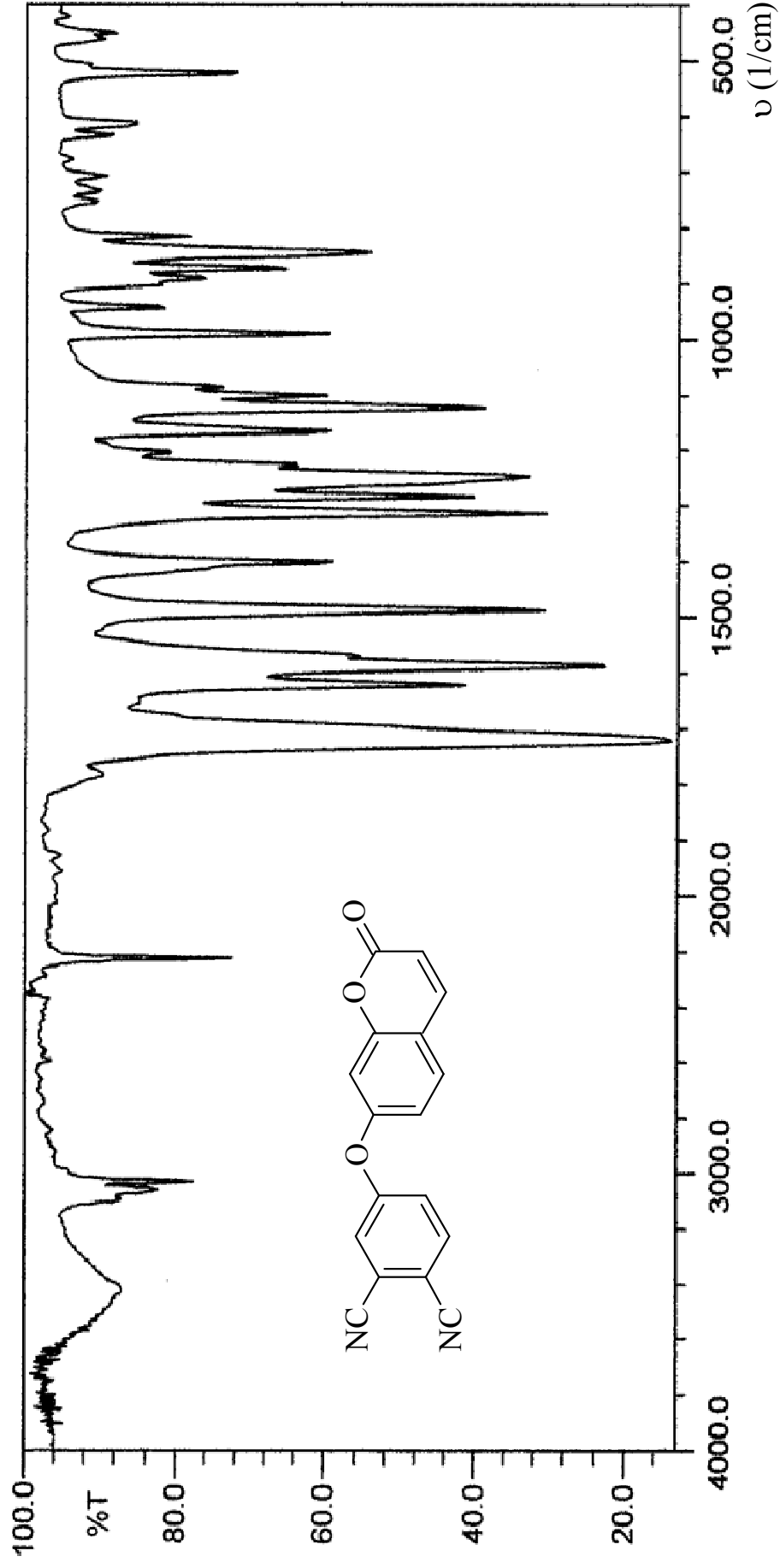
¹H-NMR δ_H (DMSO): 7.25 (d, J= 2 Hz, 1H, Ar-H_a), 7.80 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.55 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H_c), 7.91 (d, J= 2 Hz, 1H, Ar-H_d), 7.15 (dd, J= 2 Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H_e), 8.07 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H_f), 8.13 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H_g), 6.45 (d, j= 8 Hz, 1H, Ar-H_h)

UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 307 (3.98)

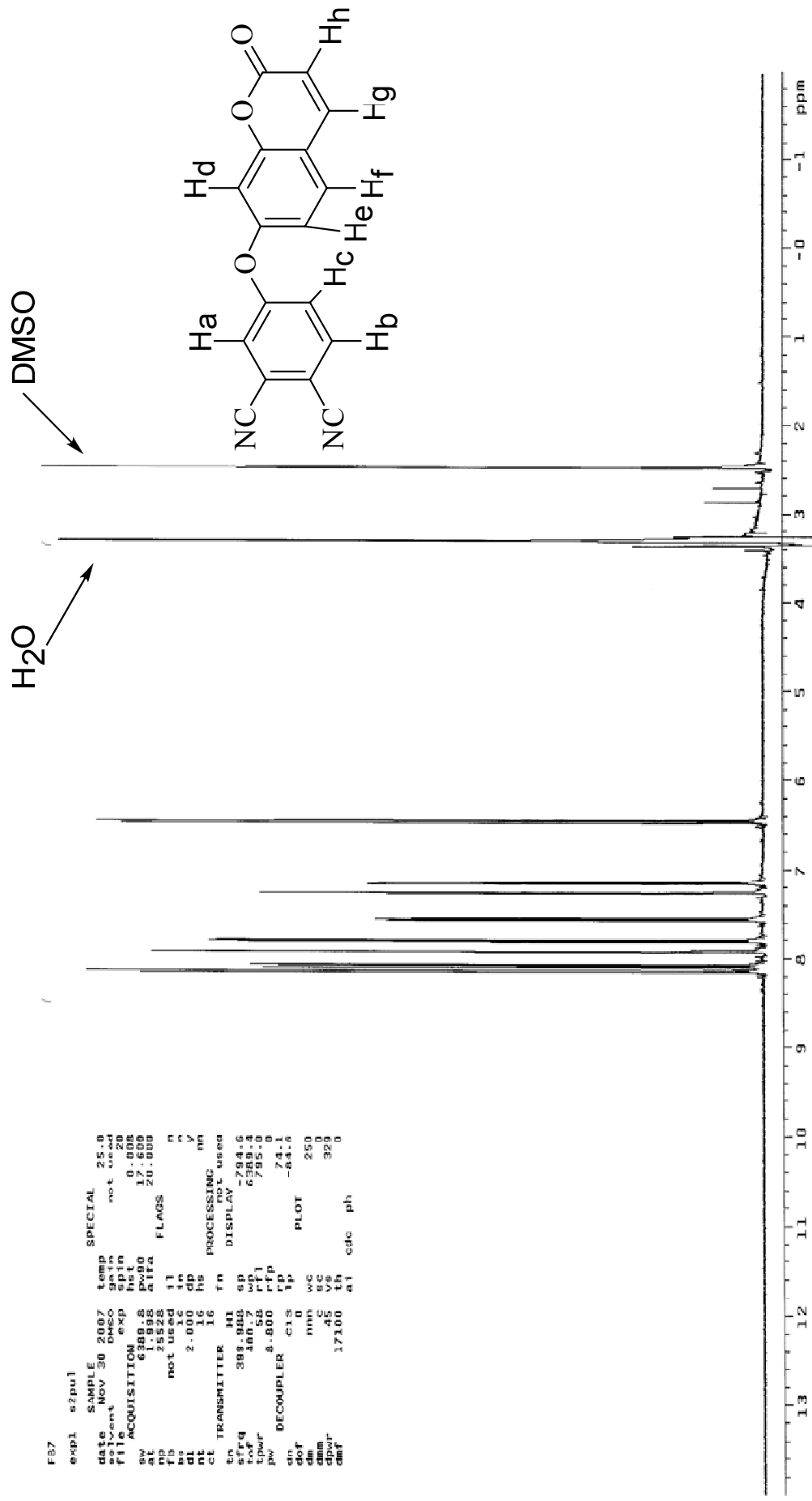
Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em} : 313, (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex} : 315

(5 slitt) (THF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=6$

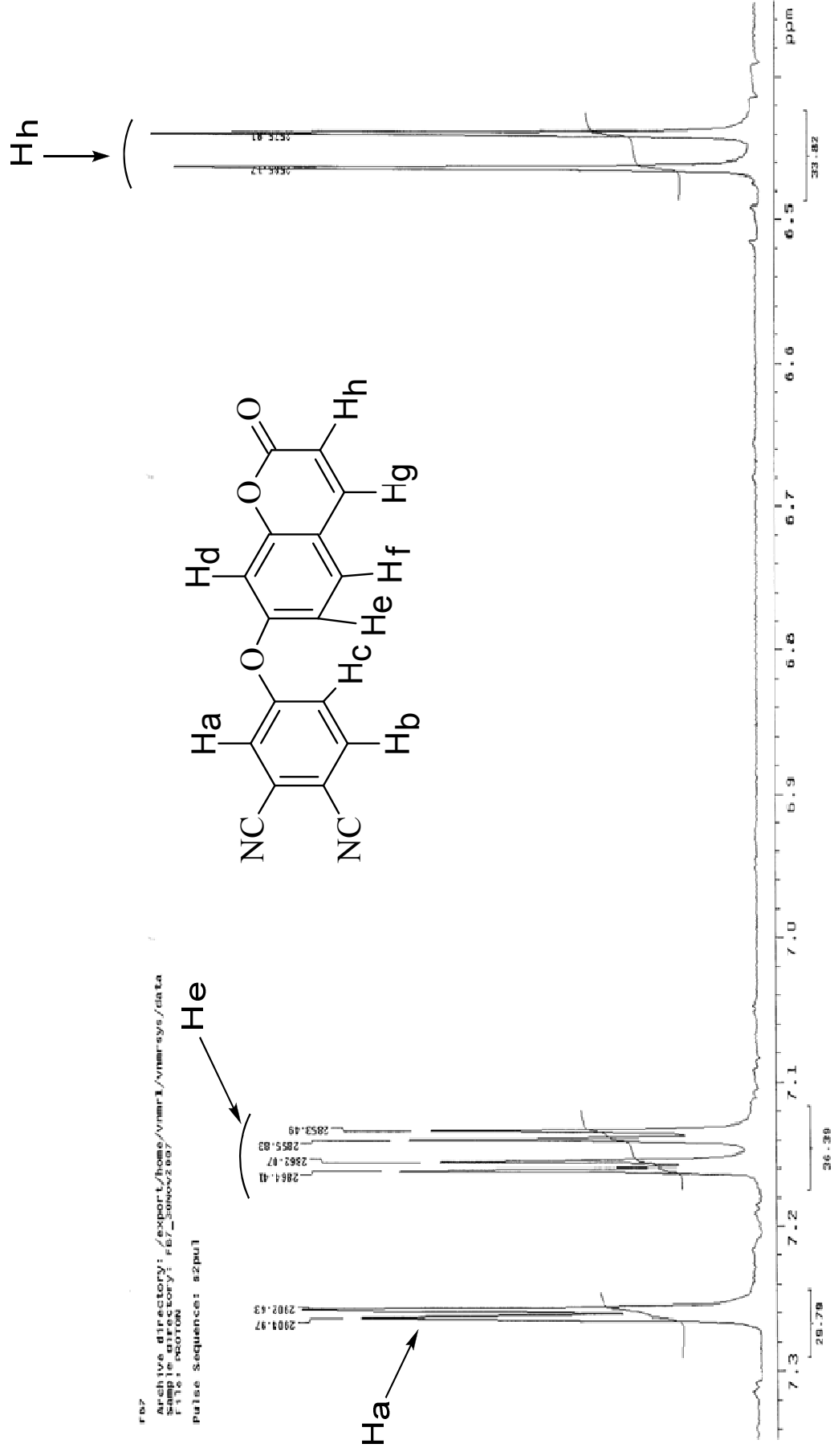
MS (MALDI-TOF) m/z :288 [M]⁺



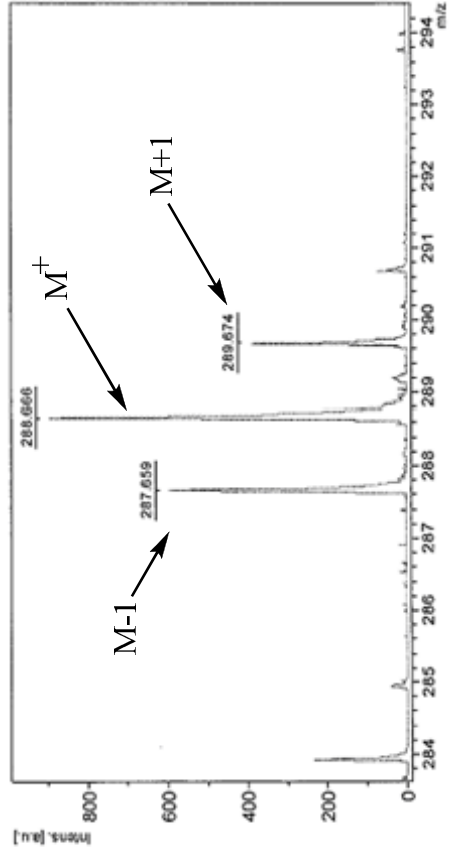
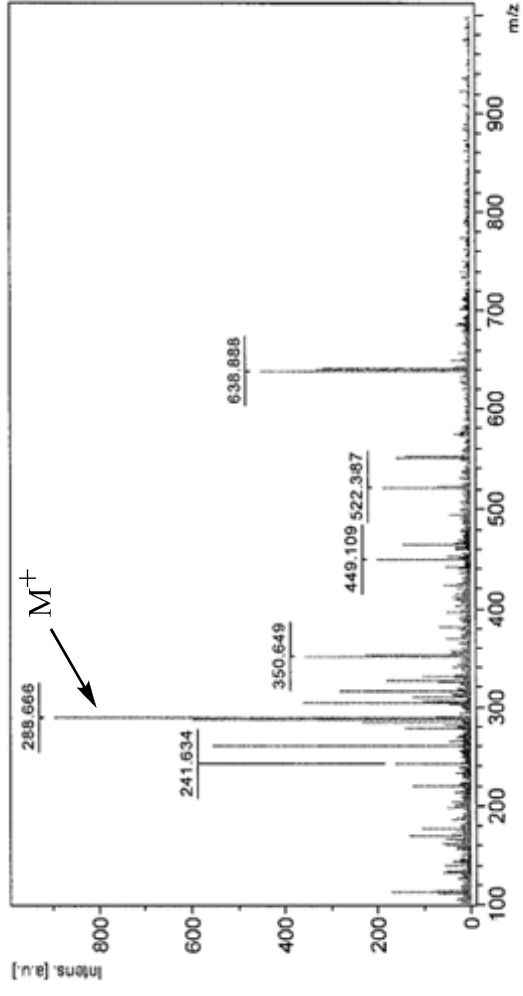
Şekil III-S.99 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in FT-IR Spektrumu



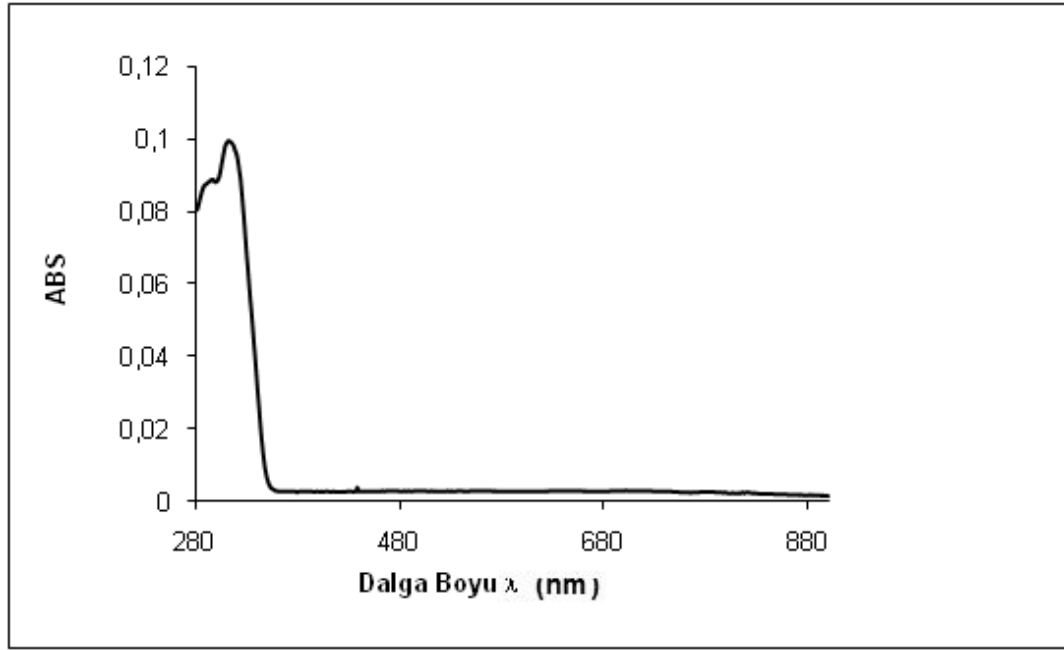
Şekil III-S.100 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in ¹H-NMR Spektrumu



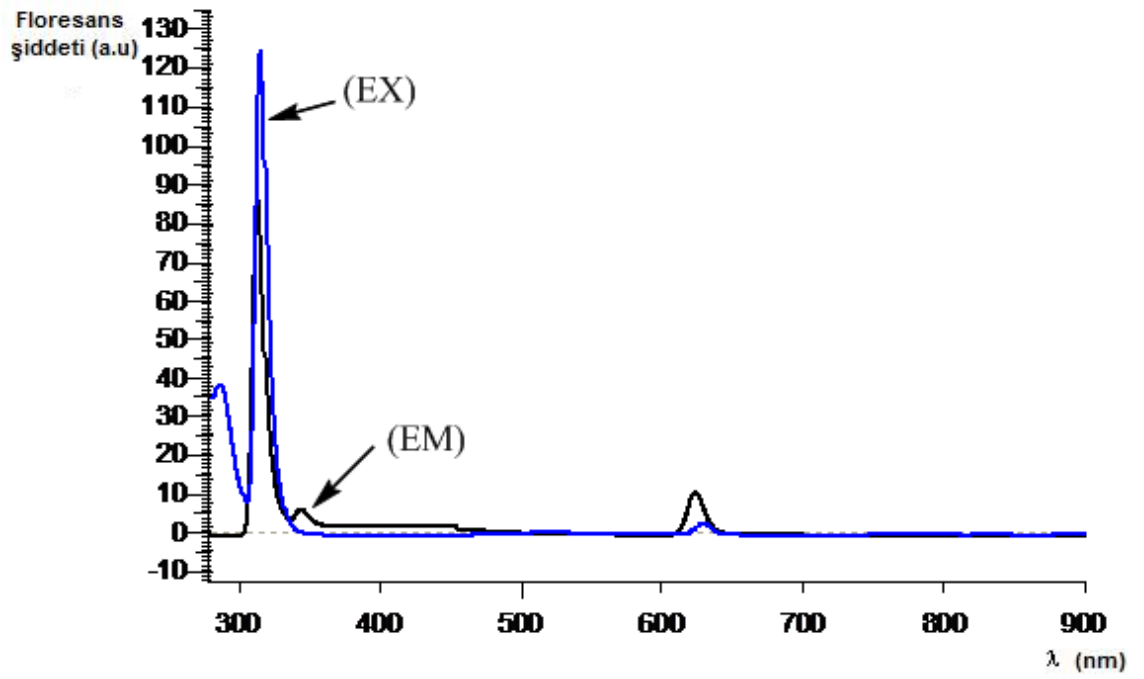
Şekil III-S.100 devam 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in ^1H -NMR Spektrumu



Şekil III-S.101 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı

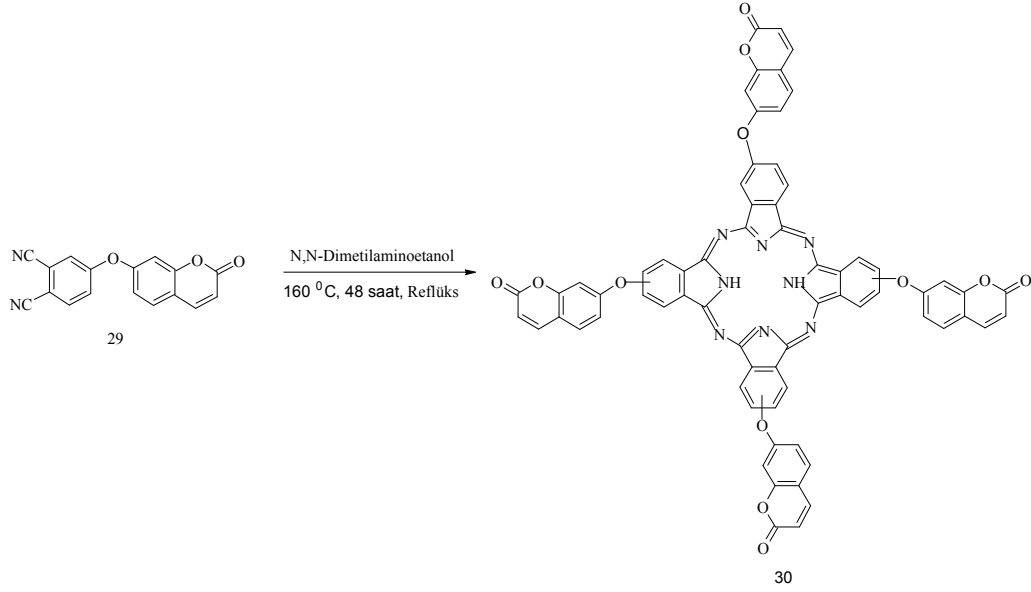


Şekil III-S.102 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.103 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in Floresans Spektrumu

III.2.30 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsiz Ftalosiyanin (30) Sentezi

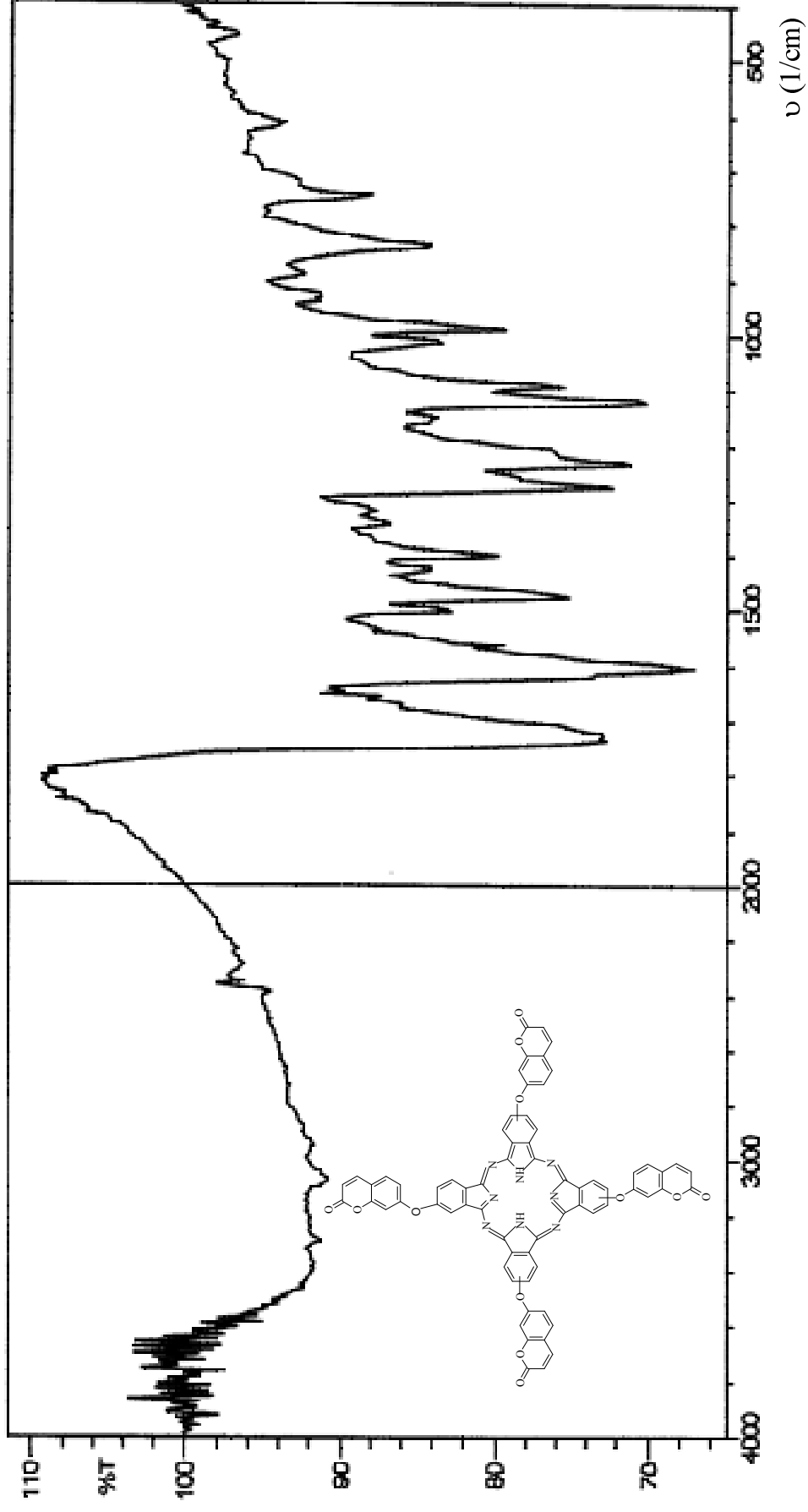


Şekil III.30 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

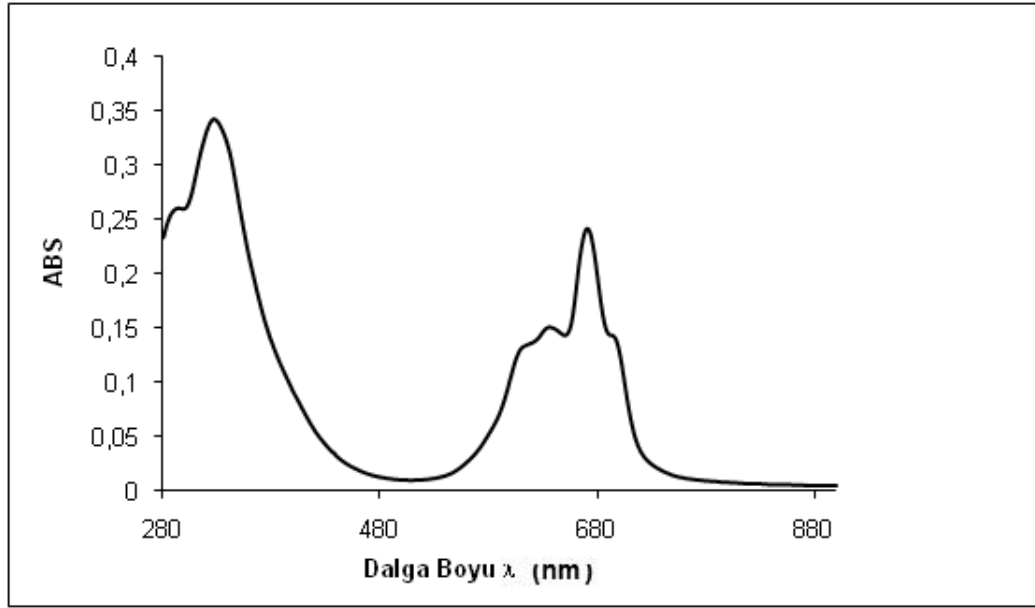
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00034 mol) 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve 2 ml N,N-dimetilaminoetanol eklenerek 160 °C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan mavi renkli ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.38 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

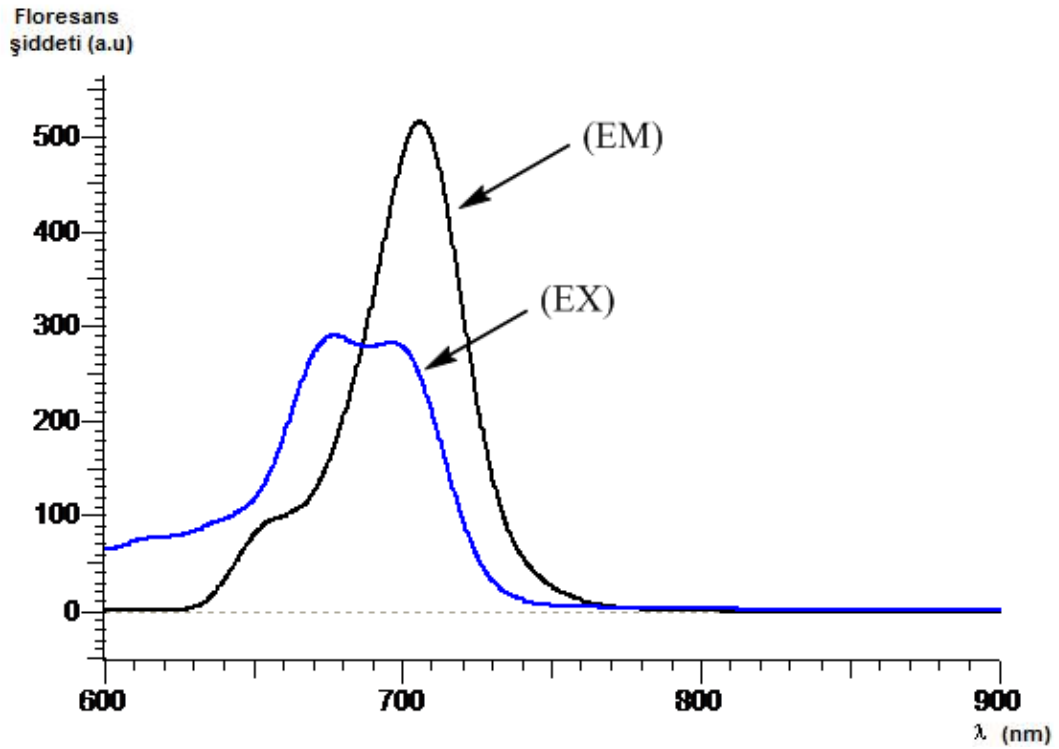
Molekül Formülü: C ₁₂₈ H ₉₈ N ₈ O ₂₄ S ₈
Erime Noktası: : >300 °C
Verim: 0.047g (%47)
Renk: Pembe
Renk: Mavi
Çözünürlük: DMF, DMSO
M_A: 1154g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm ⁻¹): 3292 (NH), 3068 (aril CH), 2931 (alkil CH), 1726 (C=O), 1602 (C=C), 1230 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 667 (4.36), 623 (4.13), 320 (4.52)
Fluoresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ_{em} : 705, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ_{ex} : 696 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=38$



Şekil III-S.104 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

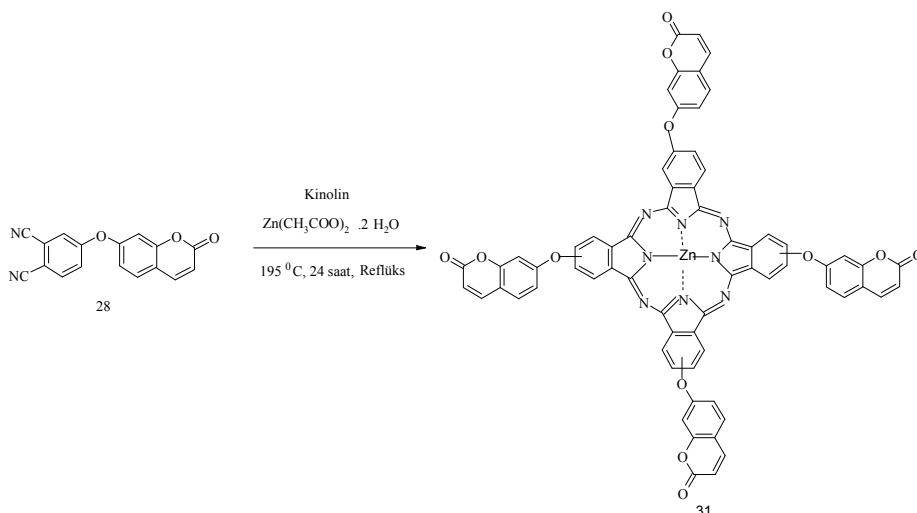


Şekil III-S.105 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.106 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Metalsiz Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.31 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (31) Sentezi

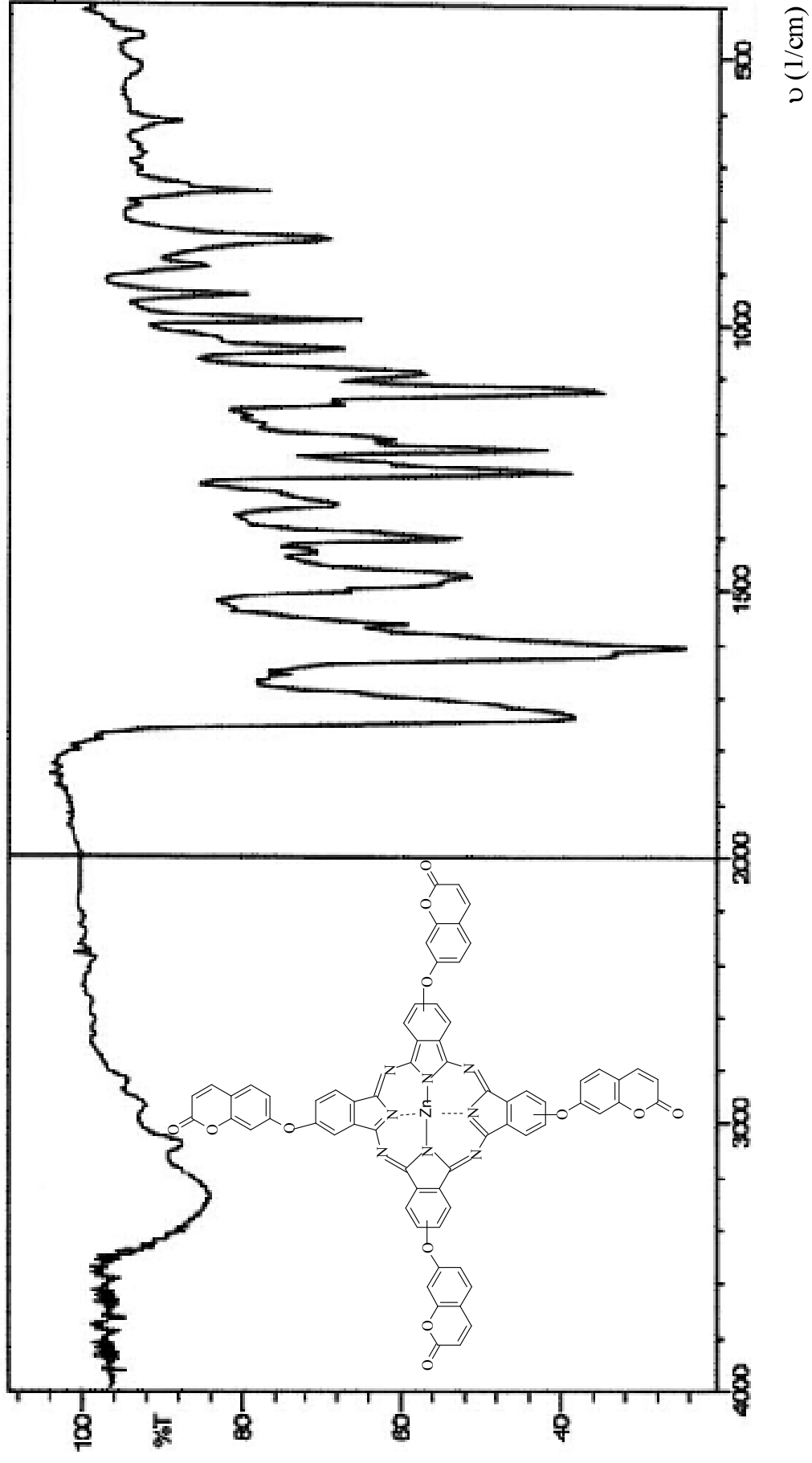


Şekil III.31 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

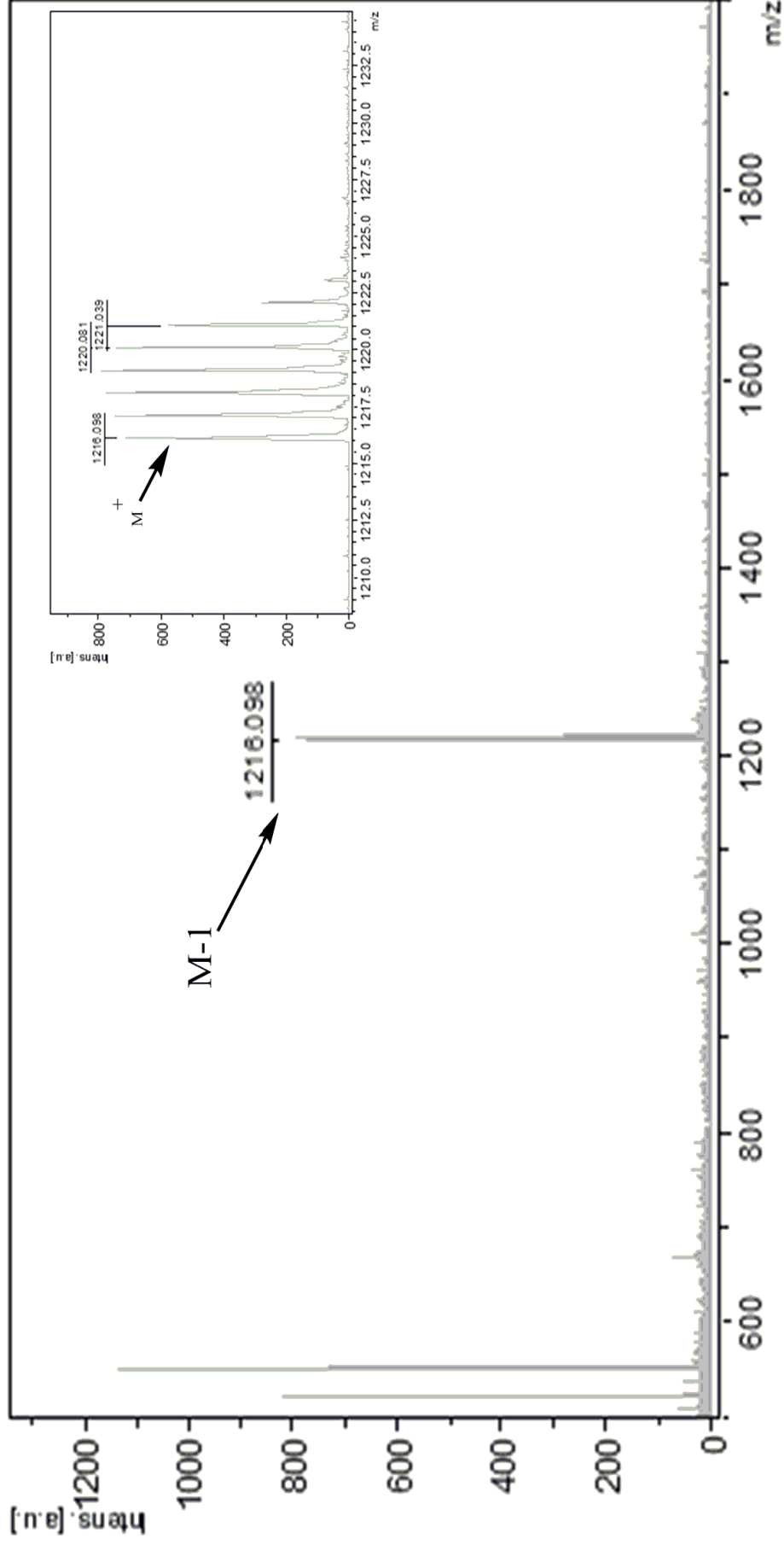
Schlenk tüpü içine 0.200g (0.00069 mol) 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve 0.038g (0.00017 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml kinolin eklenir, 195 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan mavi renkli ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, THF, MeOH ve EtOH ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.39 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)) Çinko Metallli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Zn$
Erime Noktası: : >300 °C
Verim: 0.100g (%47)
Renk: Mavi
Çözünürlük: DMF, DMSO
M_A: 1217g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3082 (aril CH), 2941-2831 (alkil CH), 1734 (C=O), 1587 (C=C) 1232 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 674 (4.85), 316 (4.64)
Fluoresans Data: (EM) ($1.10^{-5}M$) λ_{em} : 695, (EX) ($1.10^{-6}M$) λ_{ex} : 681 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=21$
MS (MALDI-TOF) m/z: 1217[M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)

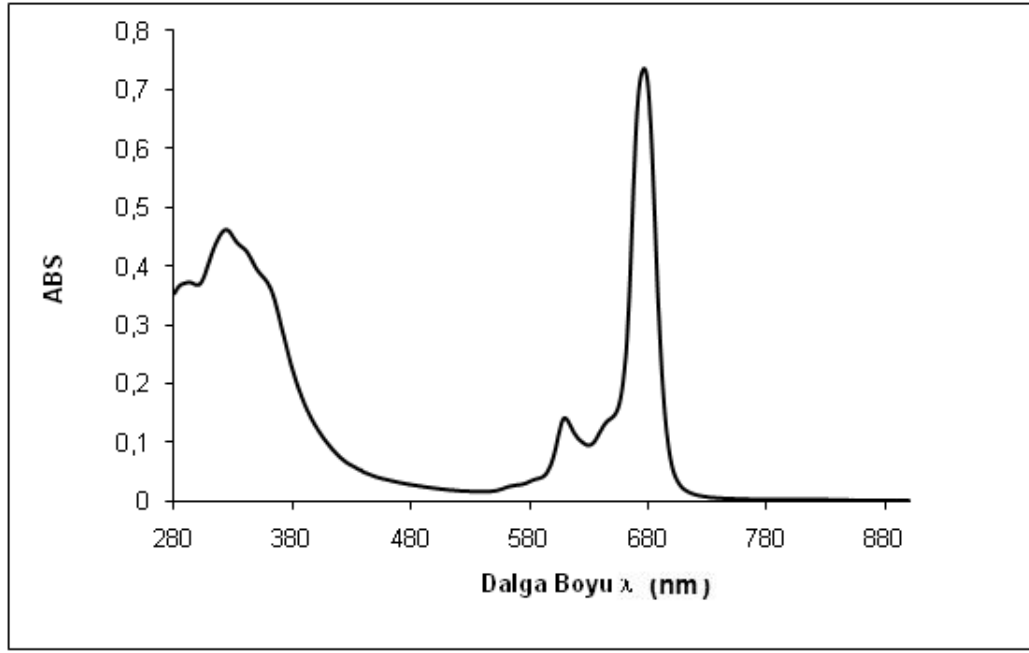


Şekil III-S.107 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

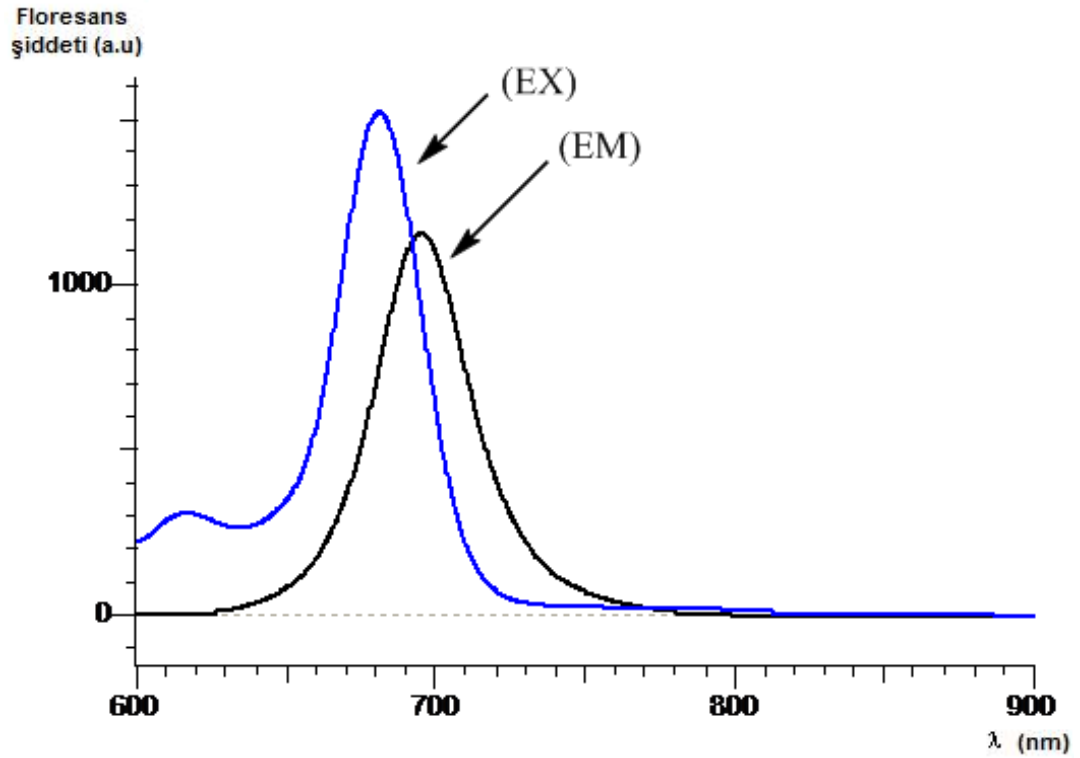


Şekil III-S.108 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Çinko Metalli Ftalosiyanın MS MALDI-TOF Kütle

Spektrumu

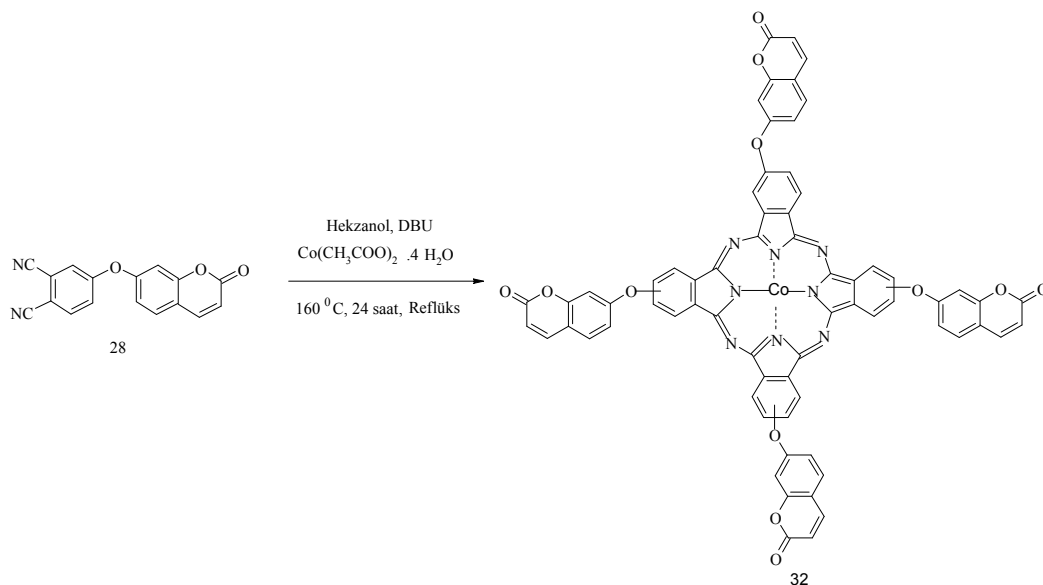


Şekil III-S.109 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Çinko Metalli Ftalosiyanın UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.110 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Çinko Metalli Ftalosiyanın Floresans Spektrumu

III.2.32 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Kobalt Metalli Ftalosiyanin (32) Sentezi



Şekil III.32 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Kobalt Metall Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00034 mol) 4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve 0.021g (0.000086 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan yeşil renkli ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.40 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Kobalt Metall Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{128}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Co}$

Erime Noktası: : >300 °C

Verim:0.072g (%69)

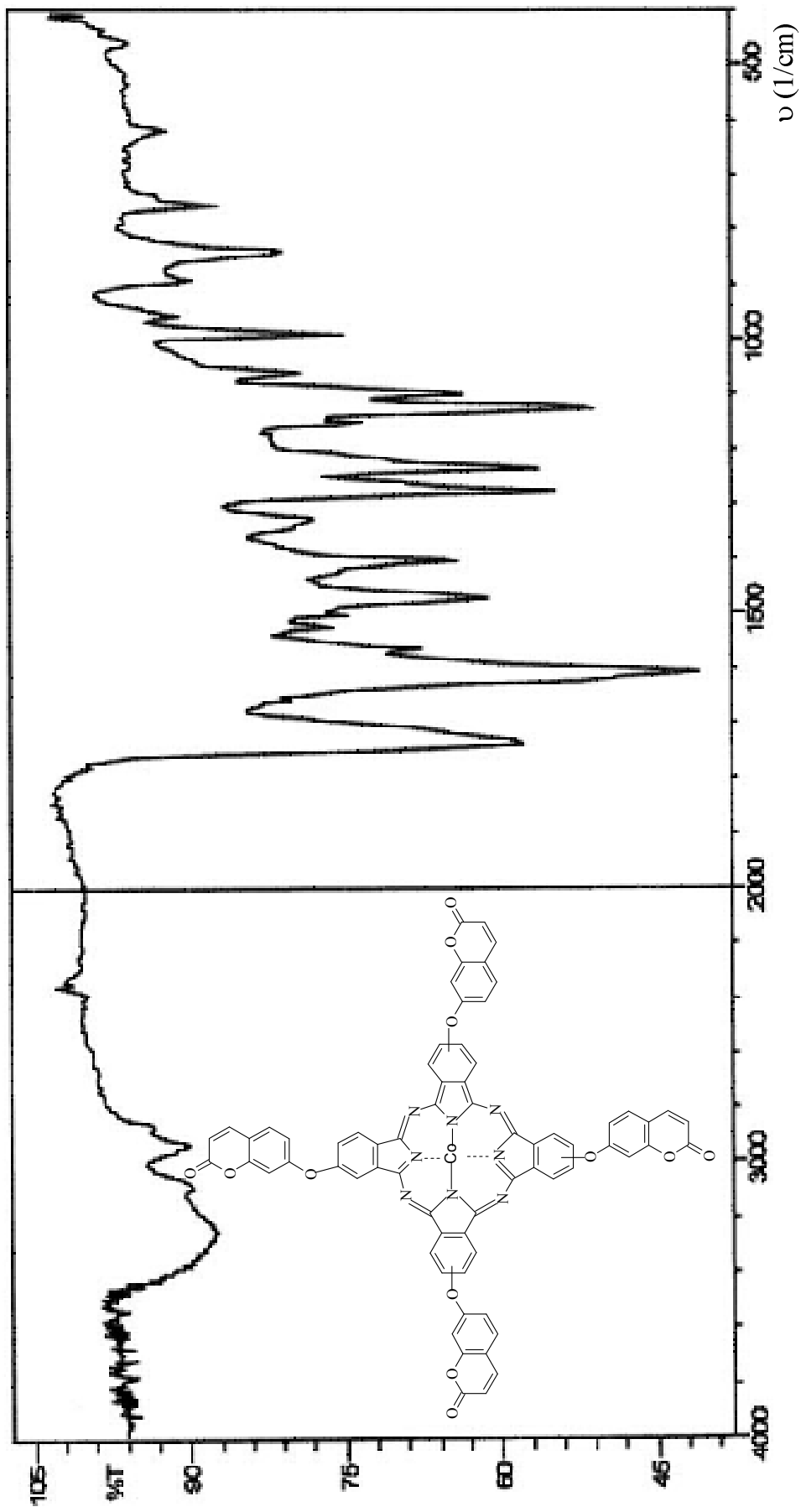
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

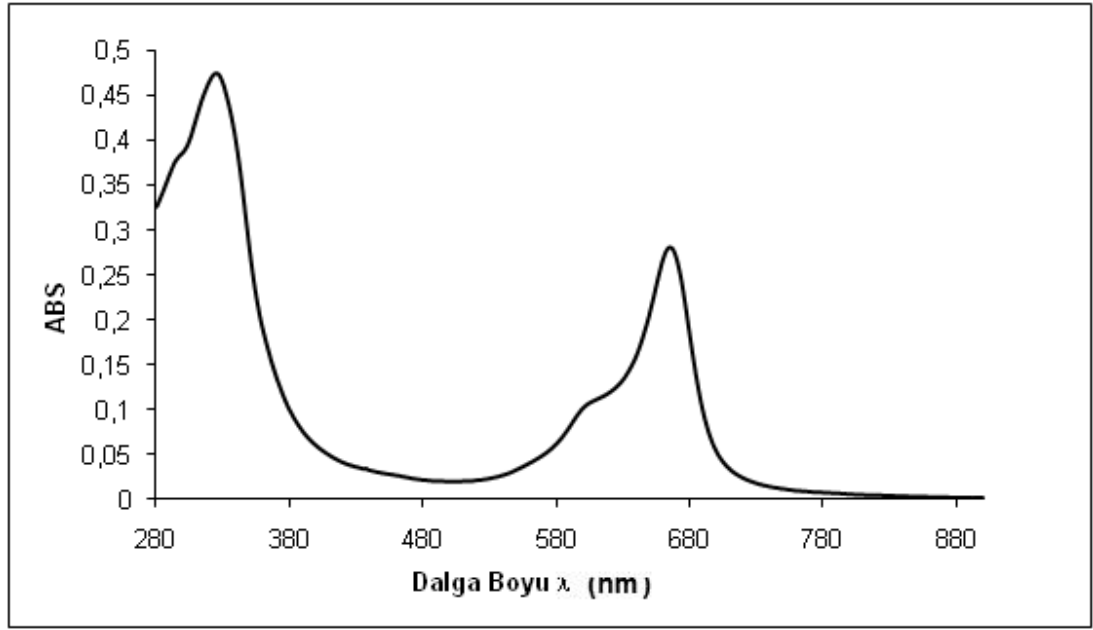
M_A :1211g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3076 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1730 (C=O), 1602 (C=C),
1230 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 660 (4.42), 319 (4.66)

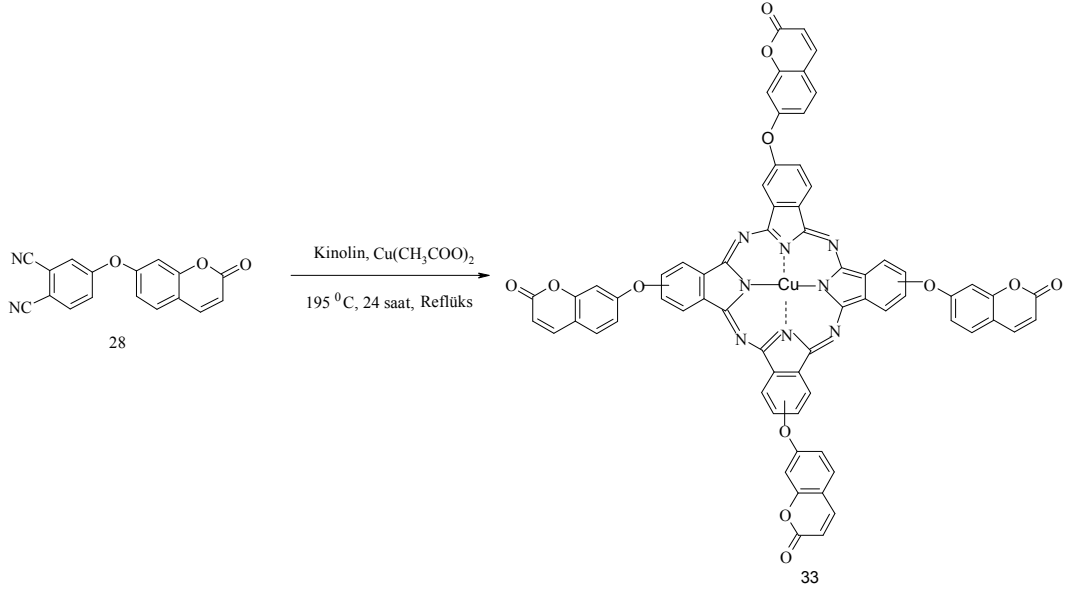


Şekil III-S.111 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Kobalt Metallî Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.112 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.33 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır
Metalli Ftalosiyenin (33) Sentezi



Şekil III.33 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır
Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.00017 mol) 4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve 0.0078g (0.000043 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (182g/mol) konur, üzerine 2 ml kinolin eklenerek 195 °C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan yeşil renkli ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; %23 NH_3 , su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur.

Tablo III.41 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Bakır Metallı Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{128}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Cu}$

Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$

Verim: 0.030g (%57)

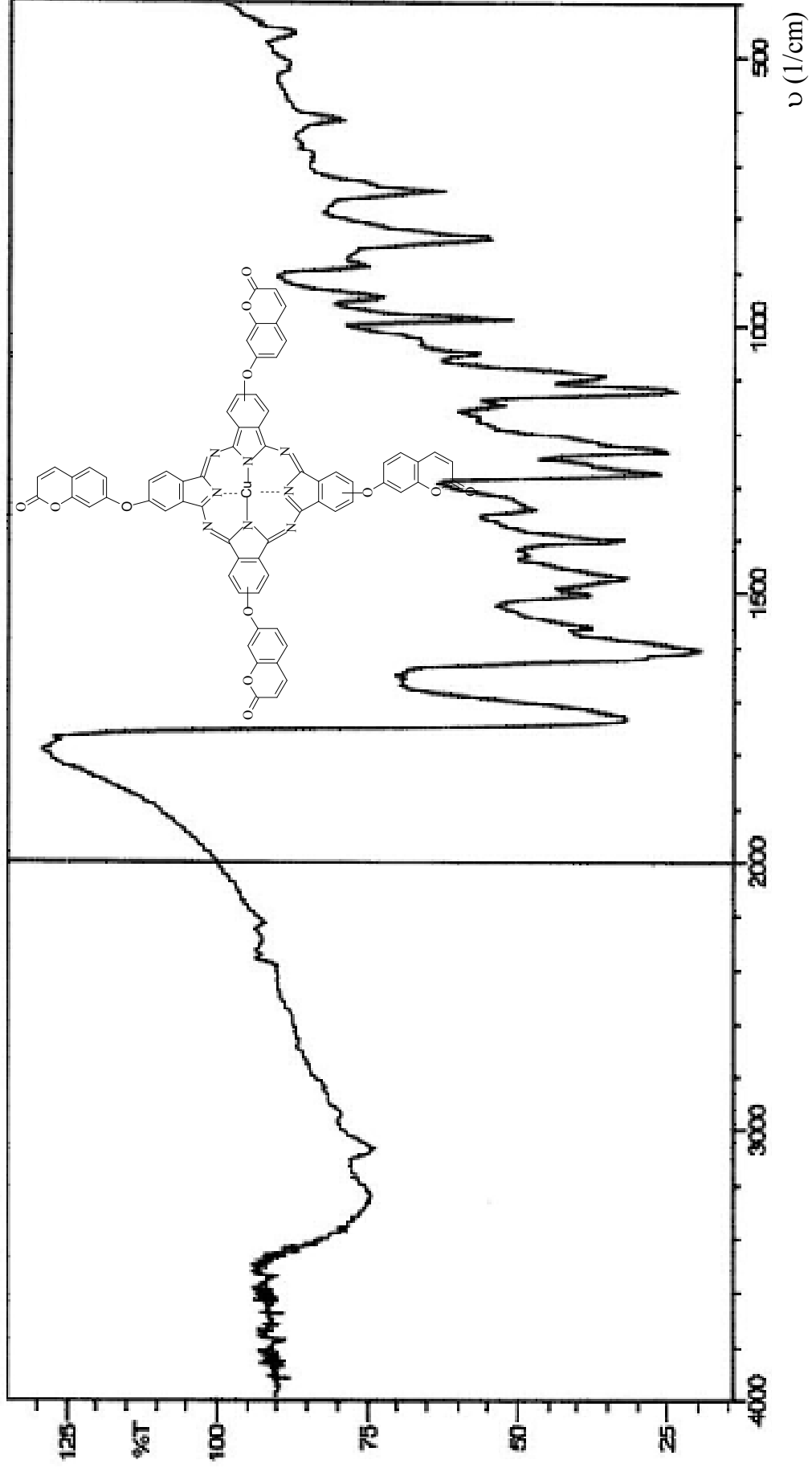
Renk: Mavi

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

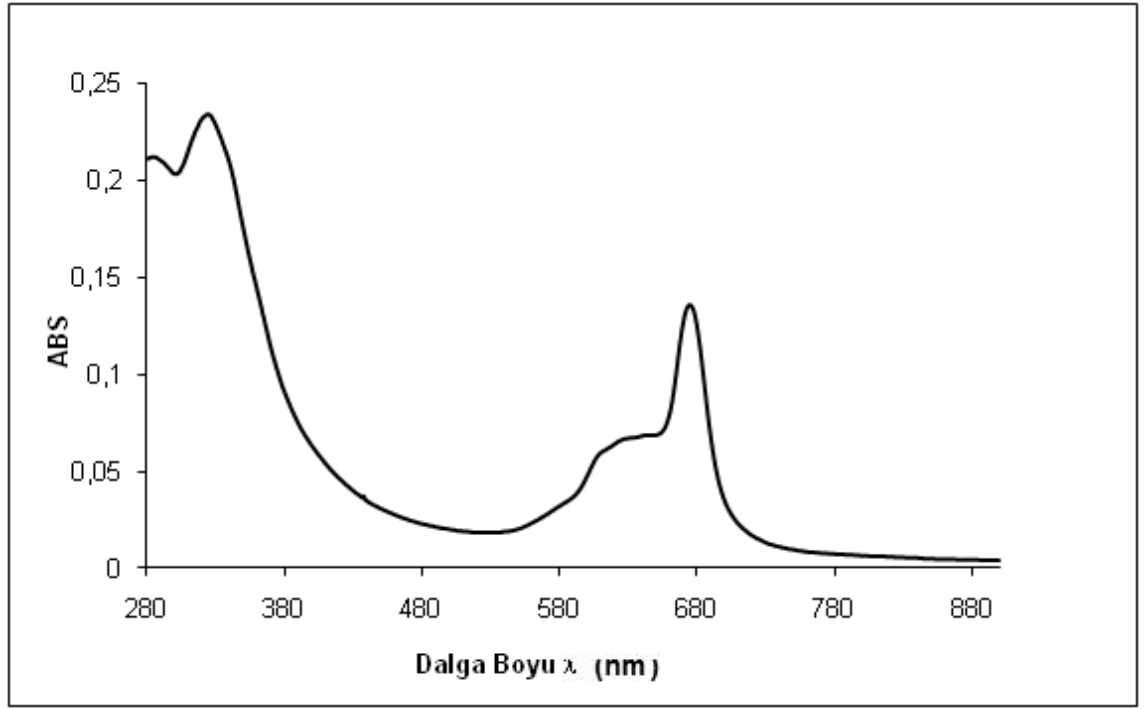
M_A : 1216g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3070 (aril CH), 2958-2870 (alkil CH), 1730 (C=O), 1605 (C=C),
1232 (Ar-O-C)

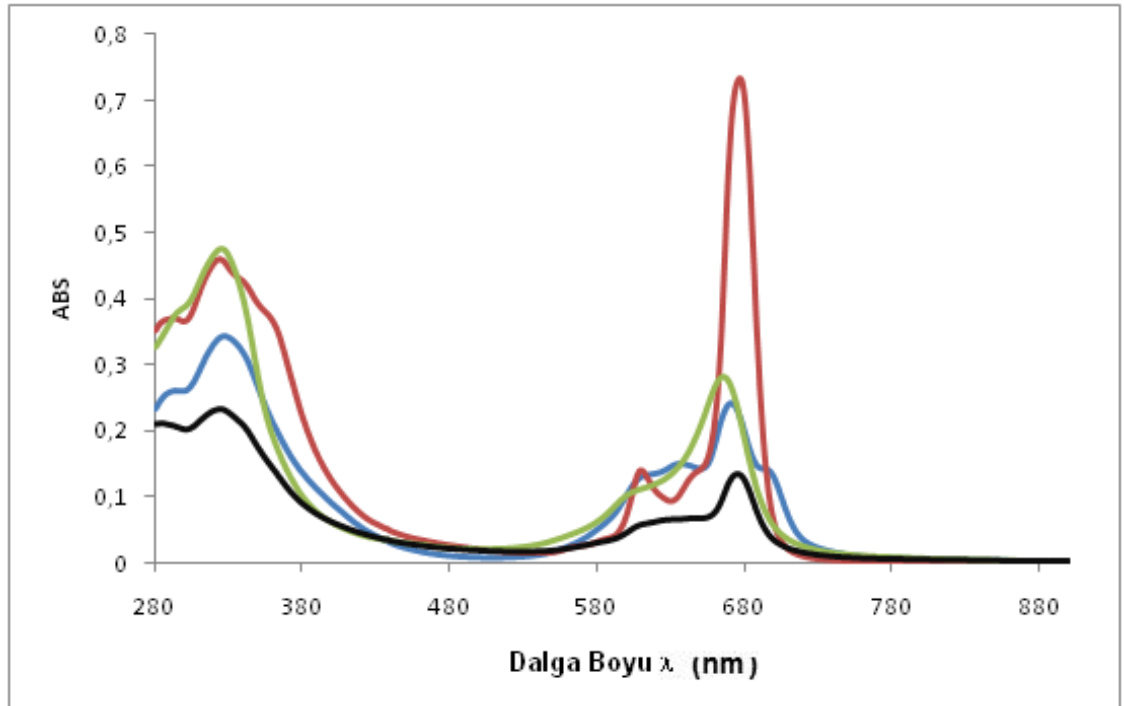
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 671 (4.11), 318 (4.35)



Şekil III-S.113 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Bakır Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

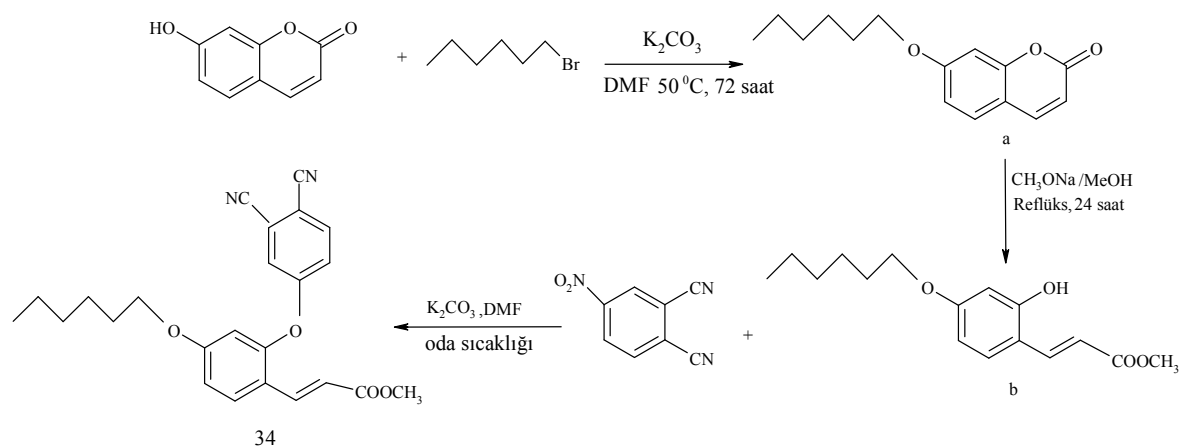


Şekil III-S.114 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))
Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.115 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsız (mavi),
Çinko (kırmızı), Kobalt (yeşil) ve Bakır (siyah) Metalli Ftalosiyanin
UV-VIS Spektrumu

III.2.34 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat (**34**) Sentezi



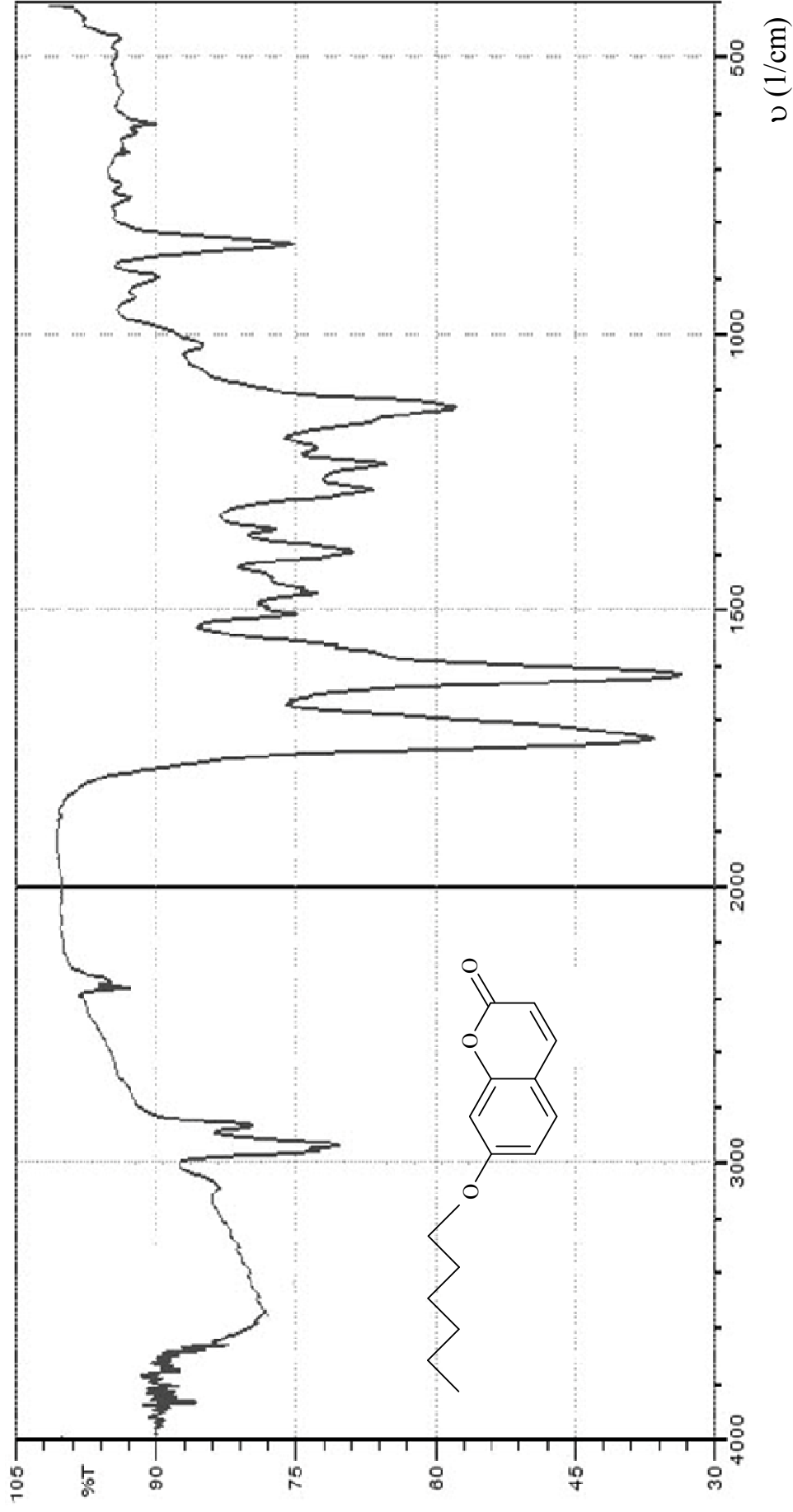
Şekil III.34 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat Sentezi

a. 7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on Sentezi

100 ml'lik bir balona 2g (0.012 mol) 7-hidroksikumarin (umbelliferon) konur, üzerine 1.83 ml (d: 1.11g/ml, 165g/mol) 1-bromhekzan ve 2.55g (0.018 mol, 135g/mol) K_2CO_3 ilave edilerek 20 ml kuru DMF içinde çözülür ve reaksiyon $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 72 saat devam ettirilir, 72 saat sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür ve çökmesini sağlamak için seyreltik HCl ile soğukta asitlendirilir, asitleme işlemi sonrası vaks halde elde edilen ürün etil asetat ile ekstraksiyon yapılır, asitliği gidene kadar su ile yıkanır ve desikatörde kurutulur.

Tablo III.42 7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on'un Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{15}H_{18}N_8O_3$
Erime Noktası: -
Verim: 1,8g (%60)
Renk: kırmızı vaks
Çözünürlük: Aseton, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , EtOAc, THF, MeOH, DMF, DMSO
M_A: 246g/mol
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3076 (aril CH), 2943-2866 (alkil CH), 1734 (C=O), 1614 (C=C), 1236 (Ar-O-C)
UV-VIS (THF, $1.10^{-5}M$) λ_{max} (log ϵ) (nm): 321 (4.82)



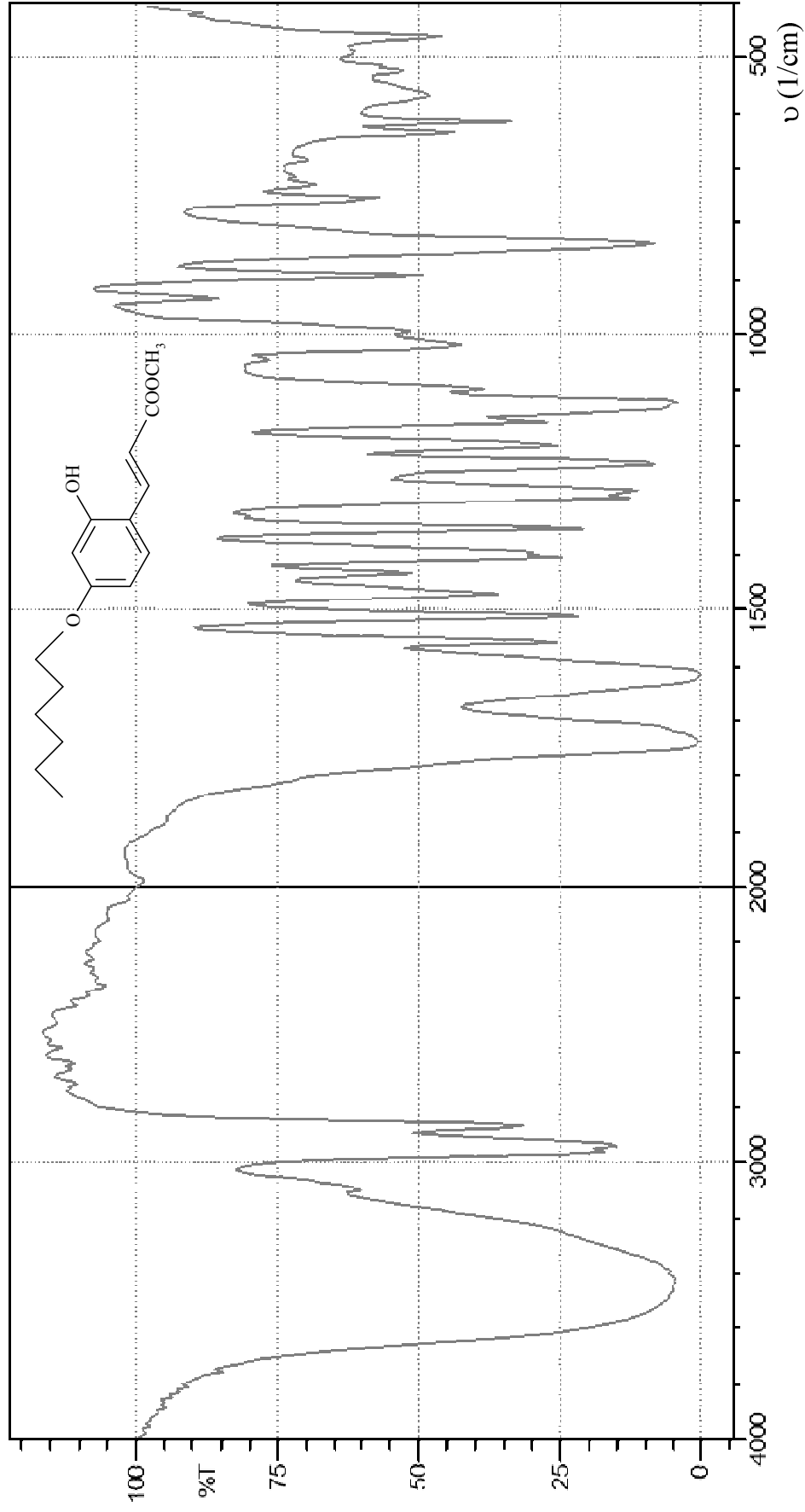
Şekil III-S.116 7-(Hekziloksi)-2H-kromen-2-on'un FT-IR Spektrumu

b. (E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat Sentezi

100 ml'lik bir balona 1.5g (0.006 mol) 7-hekziloksi kumarin konur, üzerine 0.34g (0.006 mol) NaOMe ilave edilir ve 20 ml kuru metanol ile çözülerek 24 saat reflüks edilir, 24 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür 2M HCl ile muamele edilir, asitleme işlemi sonrasında ürün EtOAc ile ekstrakte edilir, desikatörde kurutulur.

Tablo III.43 (E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat'ın Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₁₆ H ₂₂ O ₄
Erime Noktası: -
Verim: 1,370g (%80)
Renk: kırmızı vaks
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , EtOAc, THF, DMF, DMSO
M_A: 278g/mol
IR $\gamma_{\max}$ (cm ⁻¹): 3088 (aril CH), 2943-2862 (alkil CH), 1734 (C=O), 1614 (C=C), 1232(Ar-O-C), 3456 (OH)
UV-VIS (THF, 1.10 ⁻⁵ M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 321 (4.94)

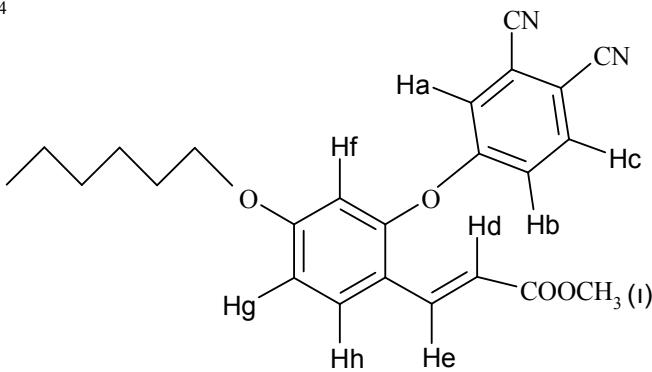


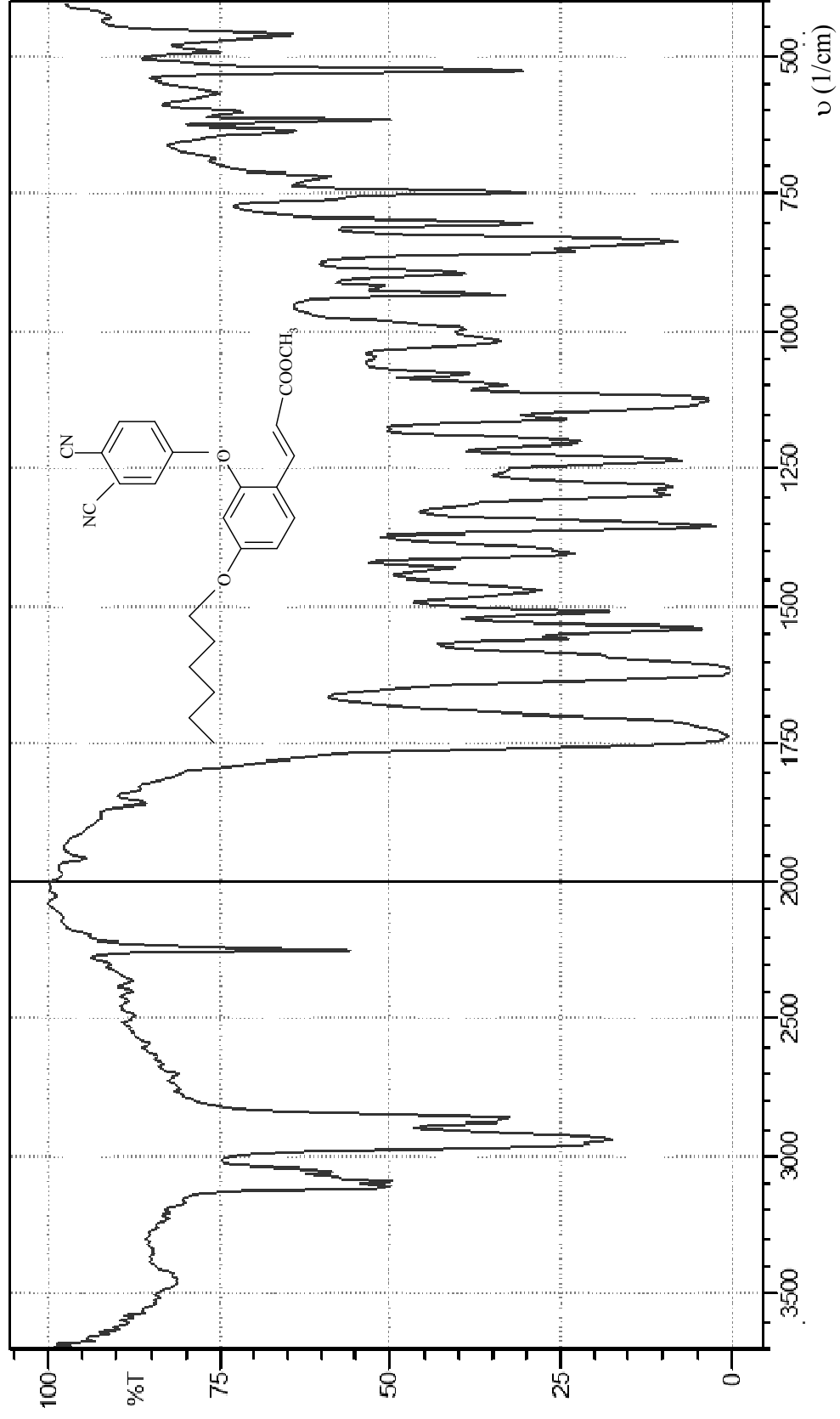
Şekil III-S.117 (E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat'ın FT-IR Spektrumu

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat (34) Sentezi

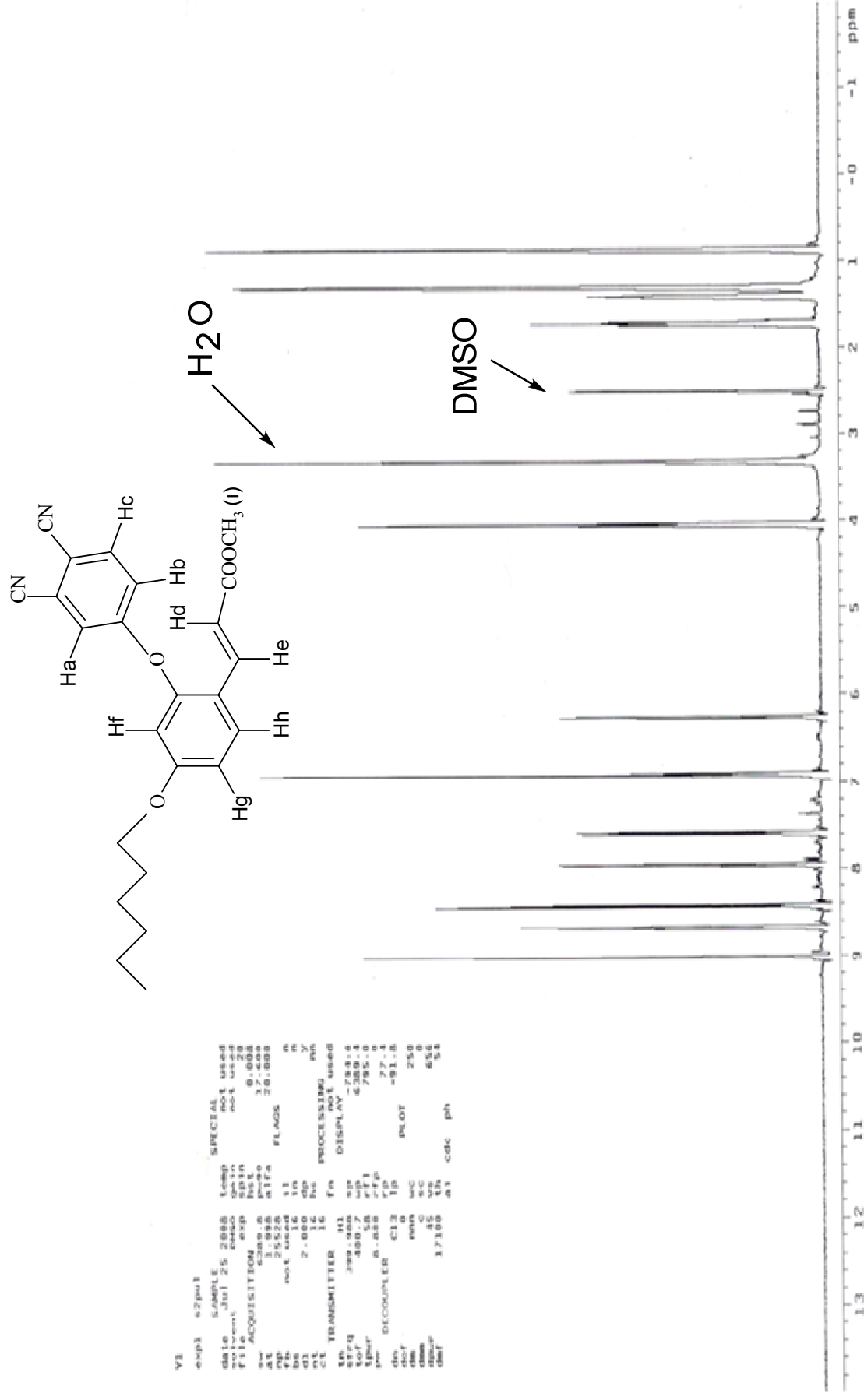
100 ml'lik bir balona 1g (0.0036 mol), (E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat, 0.62g (0.0036 mol) 4-nitroftalonitril, 0.74g (5.4 mol) K₂CO₃ konur üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 50 °C de inert ortamda 4 gün reaksiyon devam ettirilir, 4.gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek seyreltik HCl ile asitlendirilir, vaks ürüne EtOAc ile ekstraksiyon yapılır ve kurutulur.

Tablo III.44 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın Deneysel Sonuçları

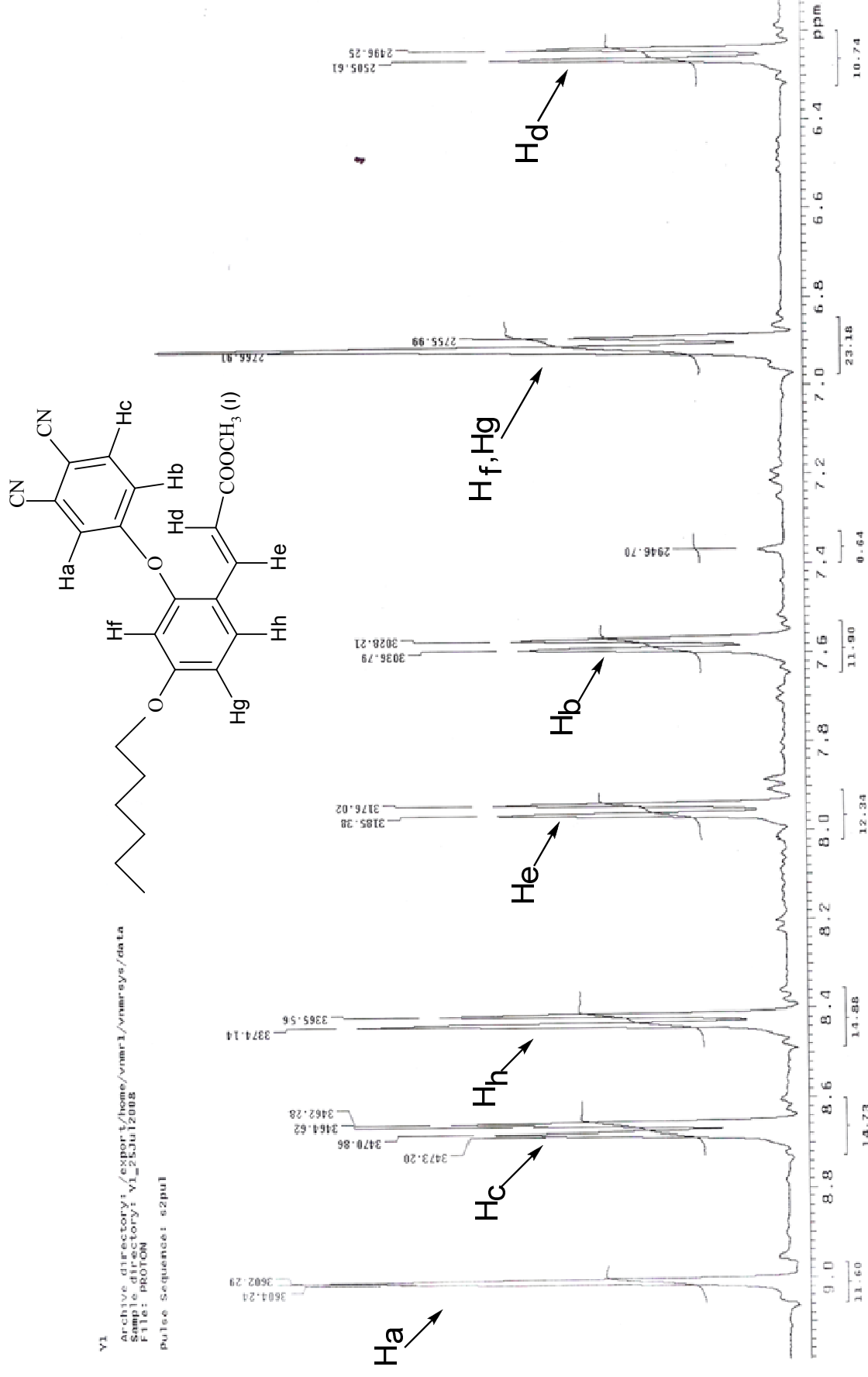
Molekül Formülü: C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄	
Erime Noktası: -	
Verim: 0.900g (%62)	
Renk: Kırmızı vaks	
	
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , EtOAc, THF, DMF, DMSO	
M_A: 404g/mol	
IR $\gamma_{\max}$ (cm ⁻¹): 3097 (aril CH), 2937-2864 (alkil CH), 2241 (CN), 1734 (C=O), 1616 (C=C), 1230(Ar-O-C)	
¹H-NMR δ_H (DMSO): 9.01 (d, J= 2 Hz, 1H, Ar-H _a), 7.58 (d, j= 8 Hz, 1H, Ar-H _b), 8.67 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _c), 6.25 (d, J= 8 Hz, 1H, C=CH _d), 7.95 (d, j= 8 Hz, 1H, C=CH _e), 6.90 (d, j= 8 Hz, 1H, Ar-H _f , Ar-H _g), 8.42 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H _h), 3.31 (s, 3H, OCH ₃), 4.04 (t, 2H, OCH ₂), 1.76 (m, 2H, -CH ₂ CH ₂ O), 1.43 (m, 2H, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ O), 1.29 (m, 2H, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O), 1.31 (m, 2H, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O), 0.88 (s, 3H, CH ₃)	
UV-VIS (THF, 1.10 ⁻⁵ M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 316 (4.28)	
Fluoresans Data: (EM) 1,083,10 ⁻⁵ M λ_{em} : 322, (EX) 1,083,10 ⁻⁶ M λ_{ex} : 389	
(5 slitt) (THF) Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}}-\Delta_{\text{Qmax}}=6$	
MS (MALDI-TOF) m/z : 450 [M+2Na] ⁺ , 466 [M+Na+K] ⁺	



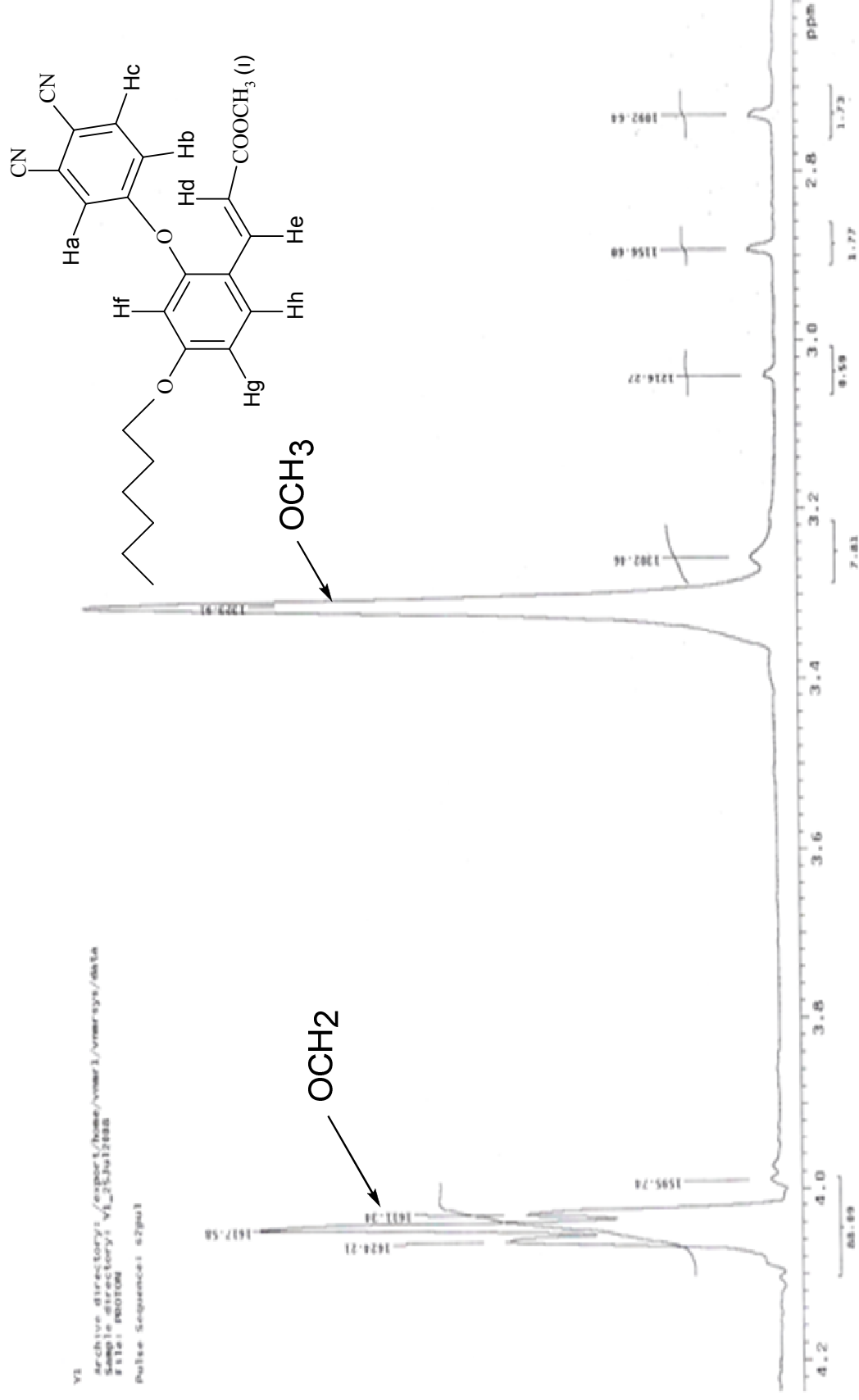
Şekil III-S.118 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat' in FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.119 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın ¹H-NMR Spektrumu

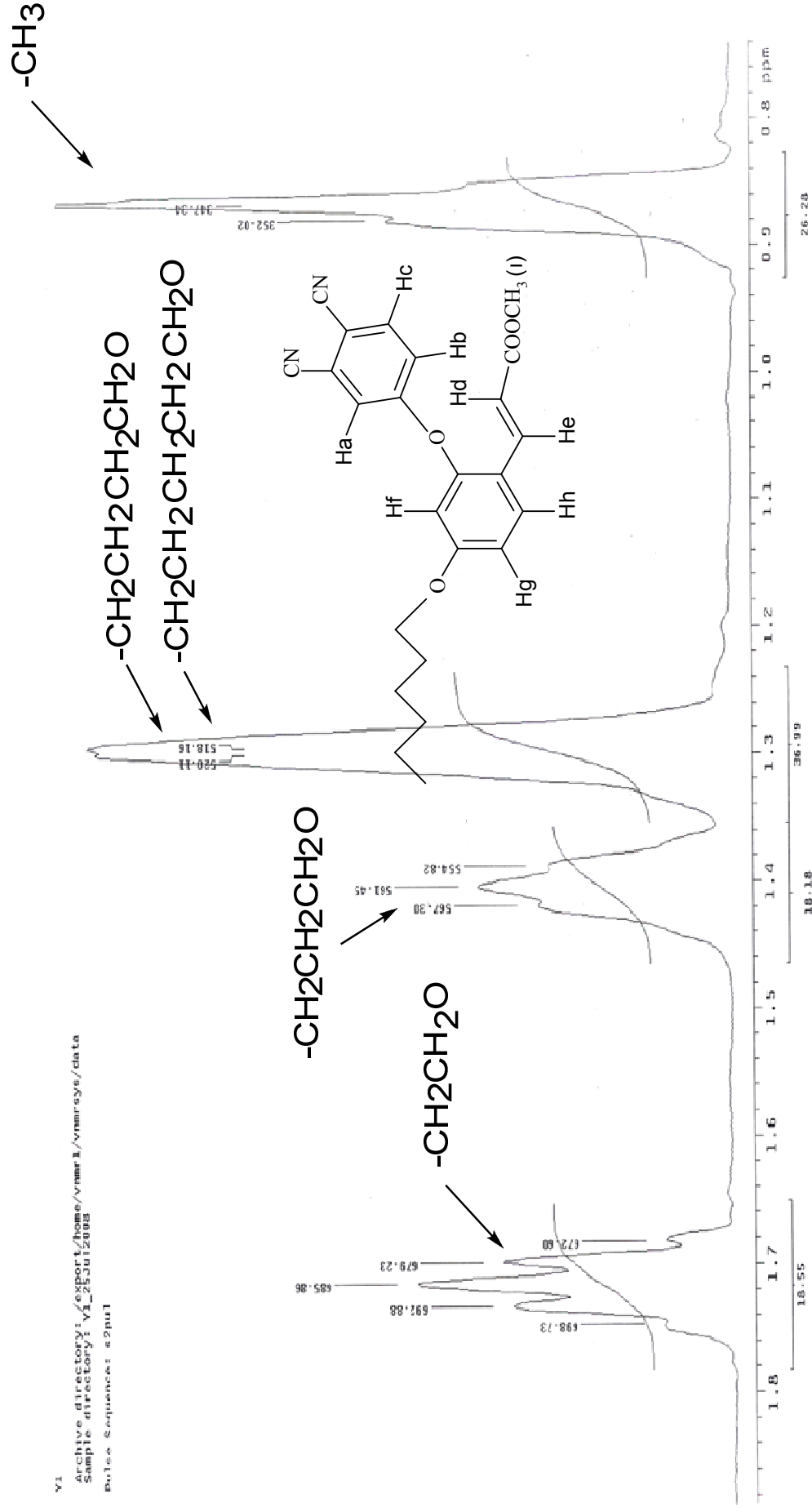


Şekil III-S.119 devam (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın ^1H -NMR Spektrumu

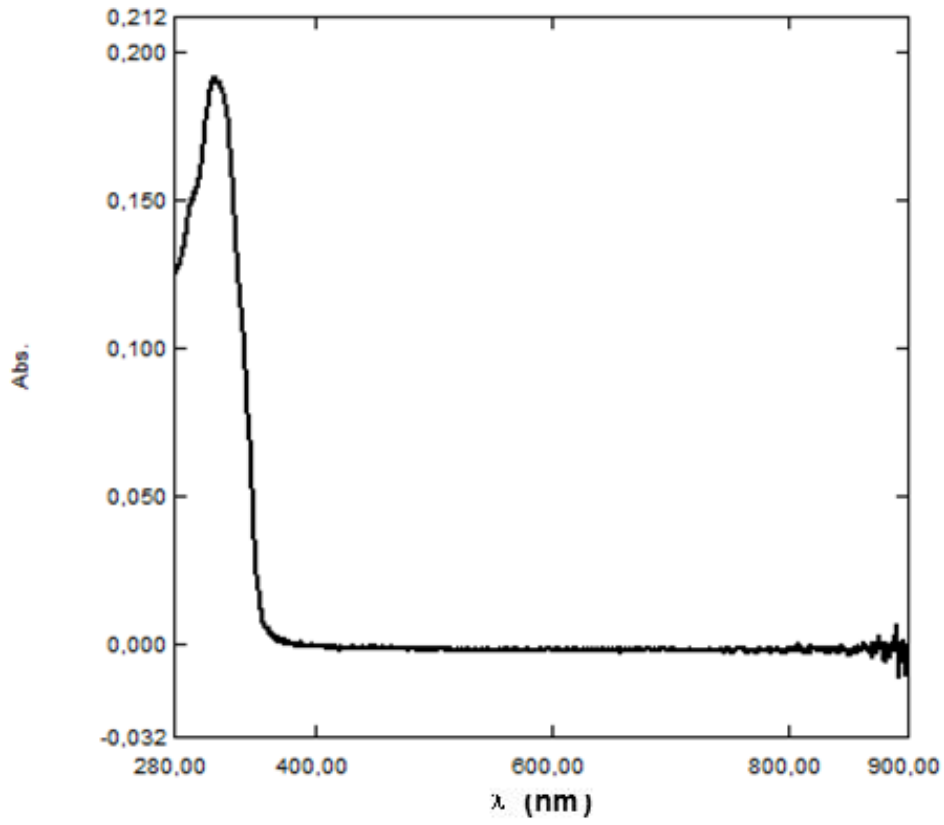


Şekil III-S.119 devam (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın ¹H-NMR Spektrumu

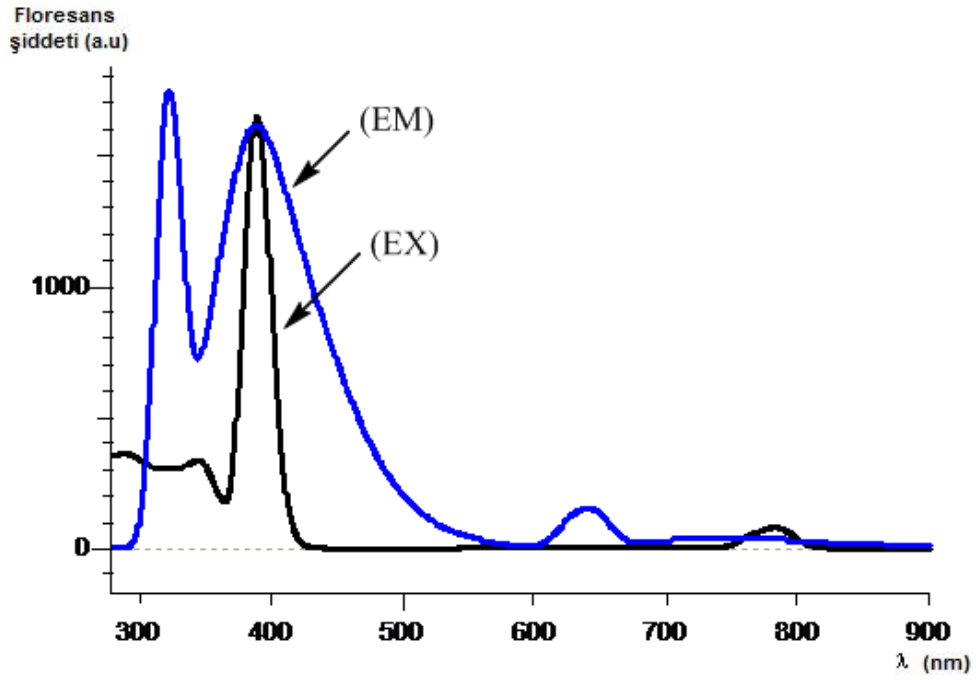
Y1
Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmr3ys/data
Sample directory: Y1_25_Jul2008
Pulse Sequence: g2pul



Şekil III-S.119 devam (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın ^1H -NMR Spektrumu

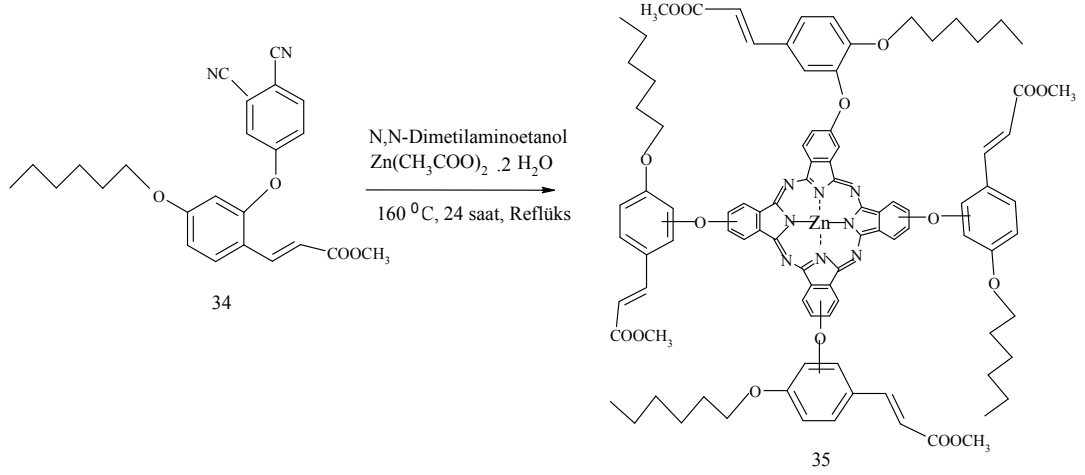


Şekil III-S.121 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.122 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat'ın Floresans Spektrumu

III.2.35 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin (35) Sentezi

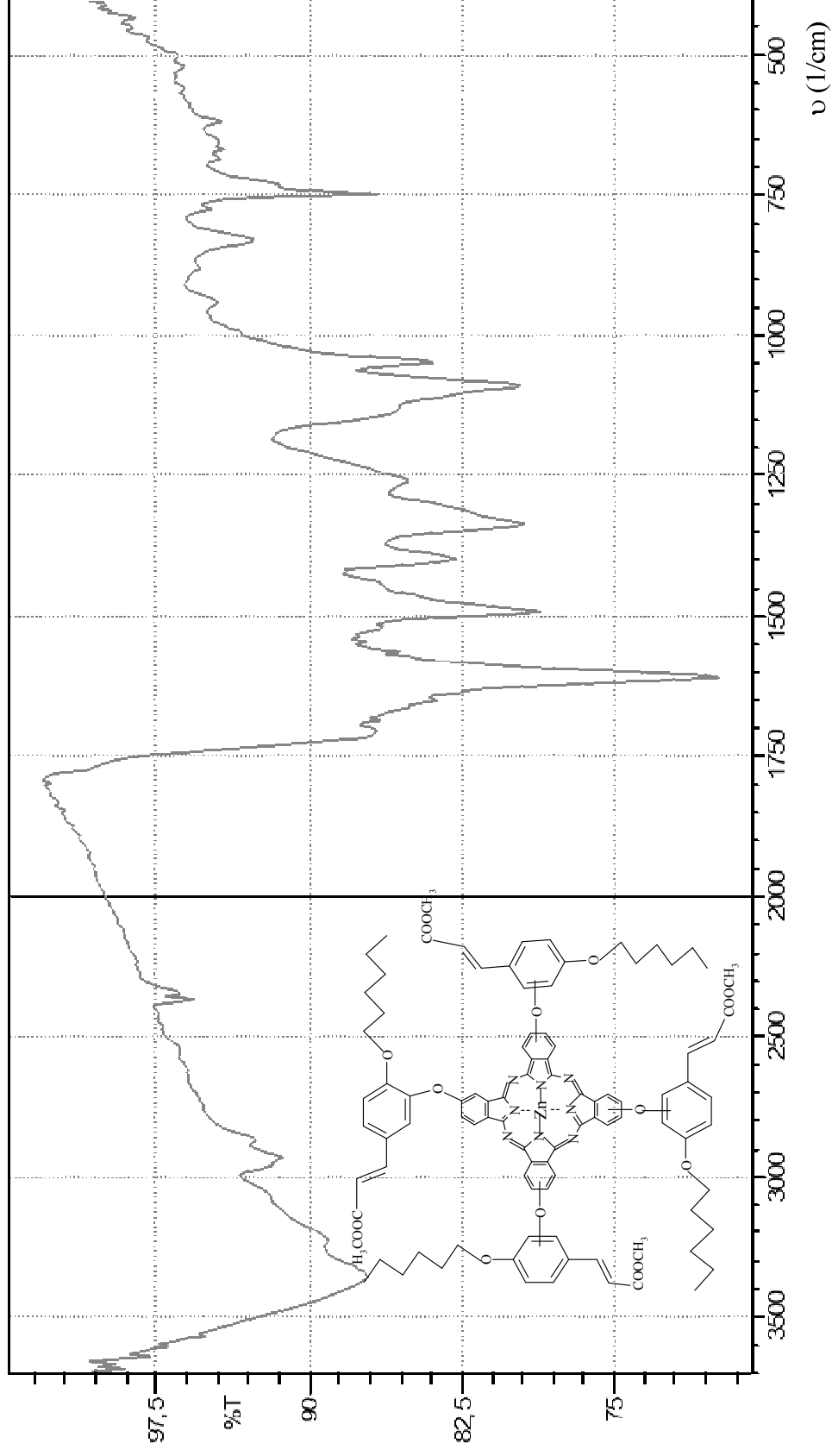


Şekil III.35 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

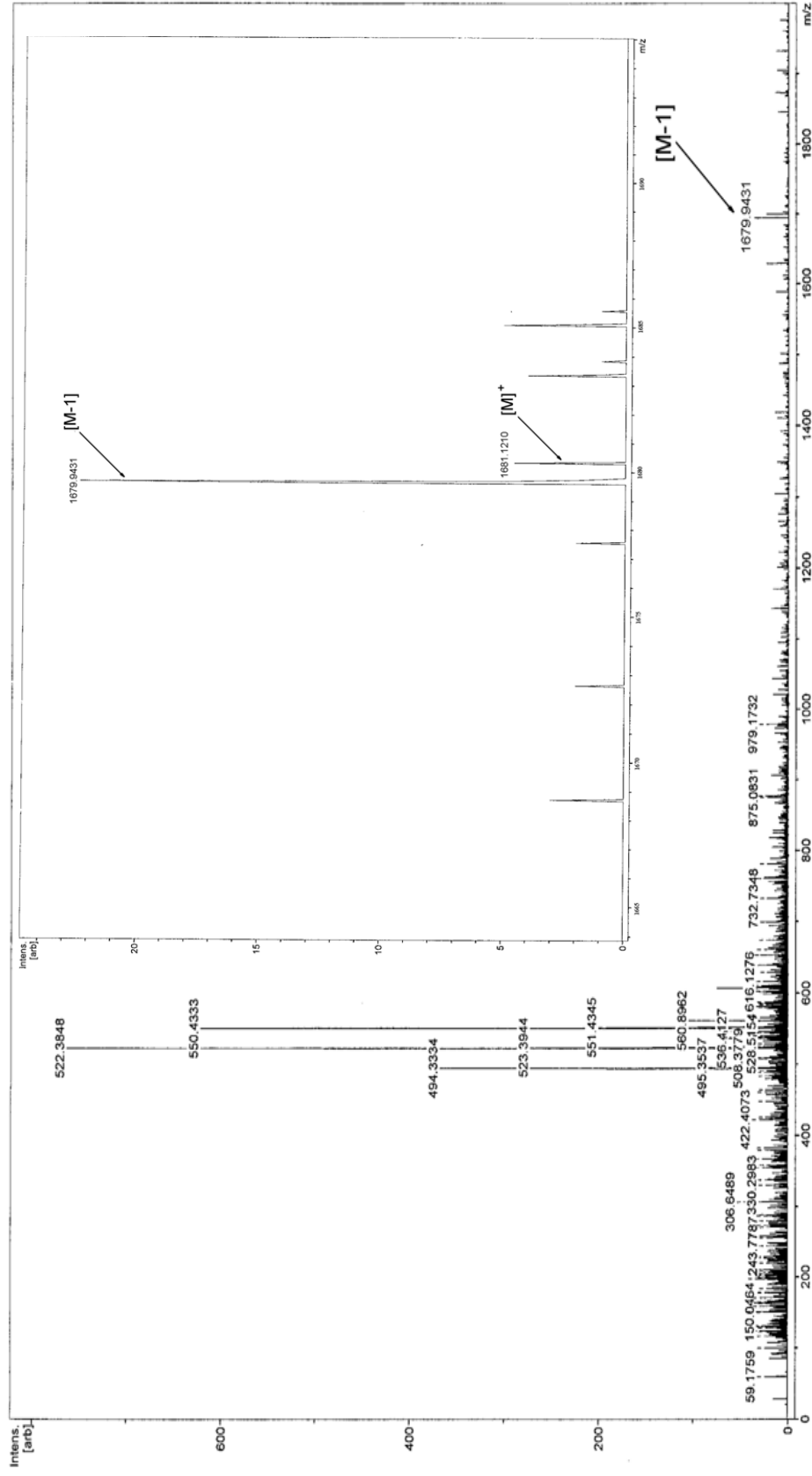
Schlenk tüpüne 0.1g (0.00025 mol) (E)-metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat ve 0.013g (0.000062 mol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O konur üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek 160 °C de inert ortamda 24 saat reflüks edilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, asetik asit, su EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanır, kurutulur.

Tablo III.45 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

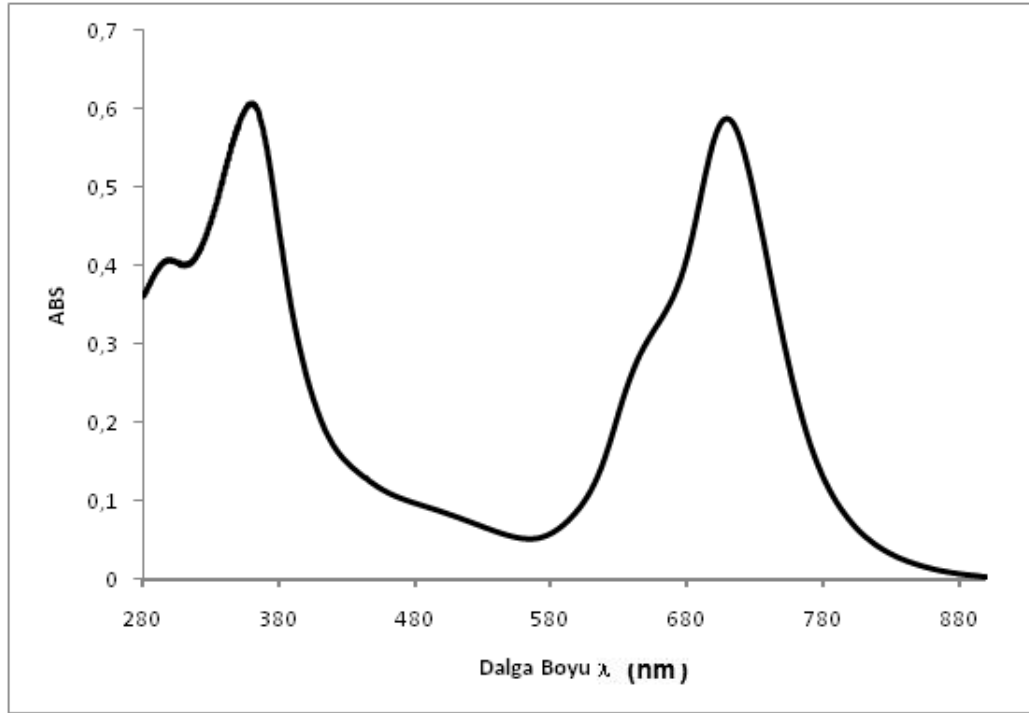
Molekül Formülü: C ₉₆ H ₉₆ N ₈ O ₁₆ Zn
Erime Noktası: : >300 °C
Verim: 0.064g (%61)
Renk: yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 1681g/mol
IR γ _{max} (cm ⁻¹): 3043 (aril CH), 2947-2854 (alkil CH), 1705 (C=O), 1610 (C=C), 1230 (Ar-O-C)
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) λ_{max} (log ε) (nm): 703 (4.76), 648 (4.47), 354 (4.77)
Fluoresans Data: (EM) (1.10 ⁻⁵ M) λ _{em} : 720, (EX) (1.10 ⁻⁶ M) λ _{ex} : 719 (20 slitt) (THF) Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =17
MS (MALDI-TOF) m/z: 1681 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)



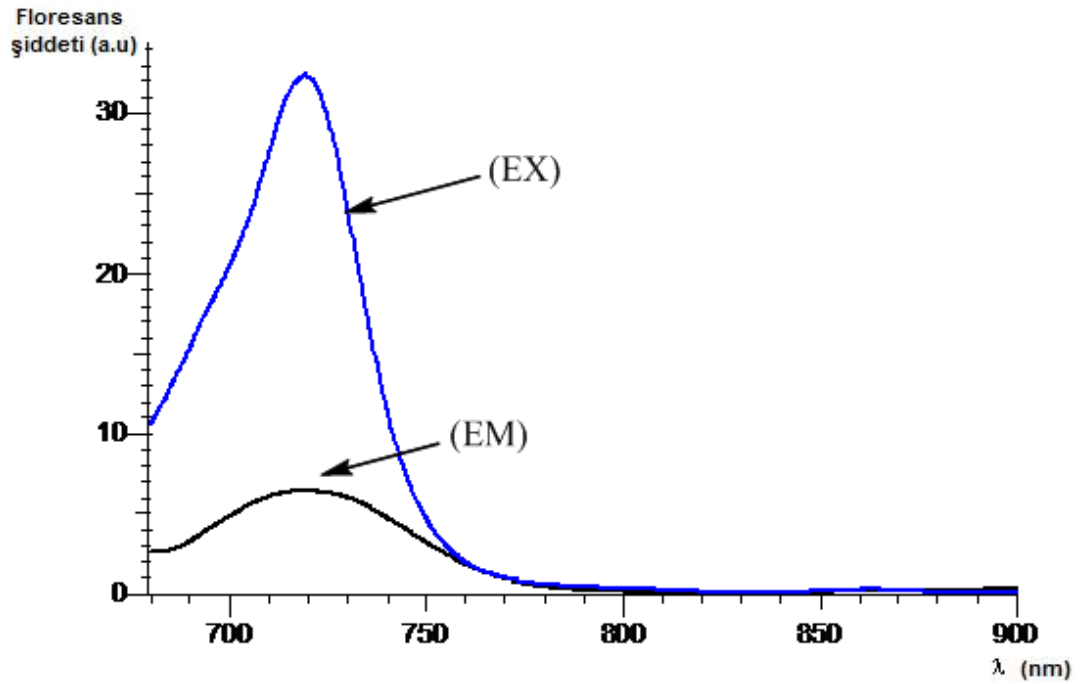
Şekil III-S.123 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(heksiloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.124 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

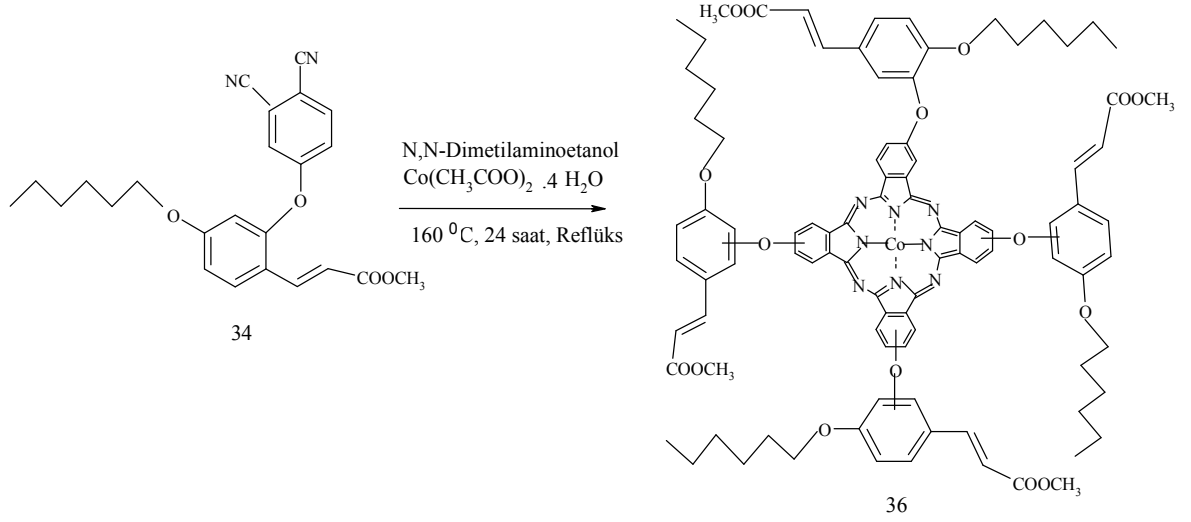


Şekil III-S.125 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.126 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.36 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat] Kobalt Metalli Ftalosiyanin (36) Sentezi



Şekil III.36 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpüne 0.085g (0.00021 mol) (E)-metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat ve 0.013g (0.000052 mol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O konur üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek 160 °C de inert ortamda 24 saat reflüks edilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, asetik asit, su, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanır, kurutulur.

Tablo III.46 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₉₆H₉₆N₈O₁₆Co

Erime Noktası: : >300 °C

Verim: 0.033g (%37)

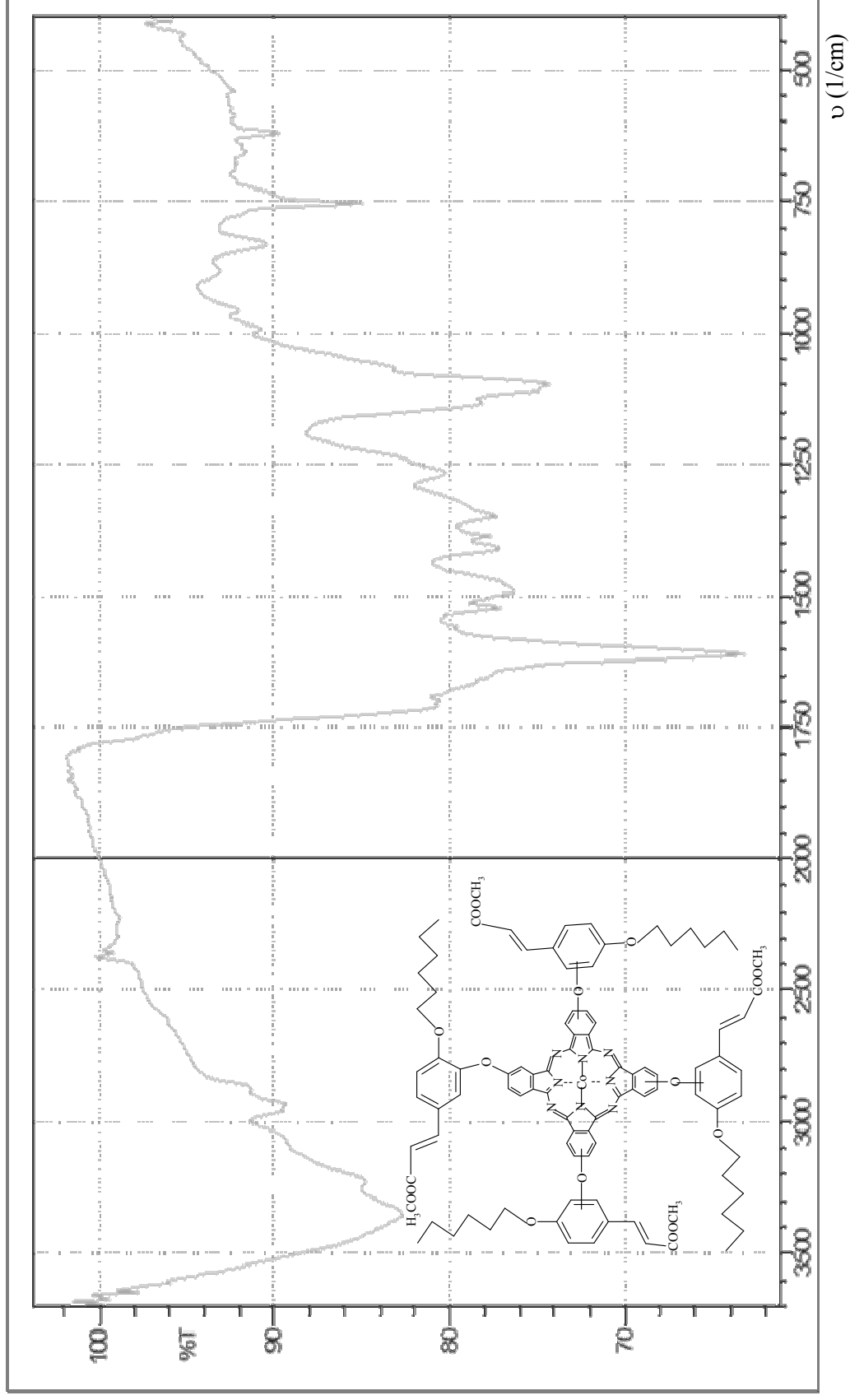
Renk: yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

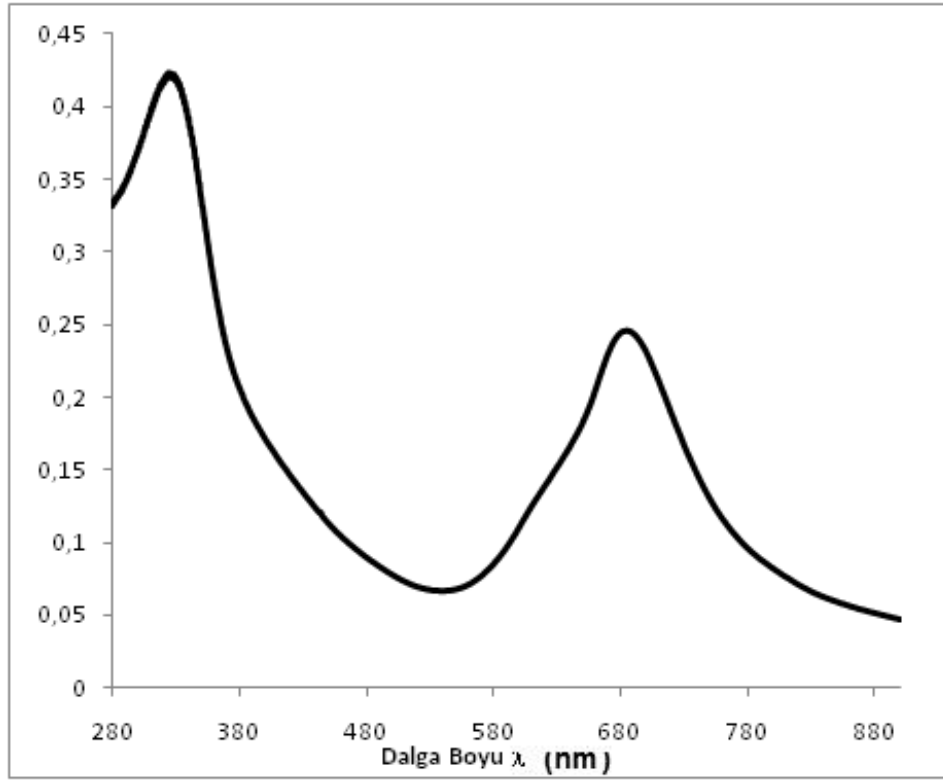
M_A: 1675g/mol

IR $\gamma_{\max}$ (cm⁻¹): 3049 (aril CH), 2947-2860 (alkil CH), 1703 (C=O), 1610 (C=C),
1232 (Ar-O-C)

UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵M) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (nm): 691 (3.68), 326 (4.08)

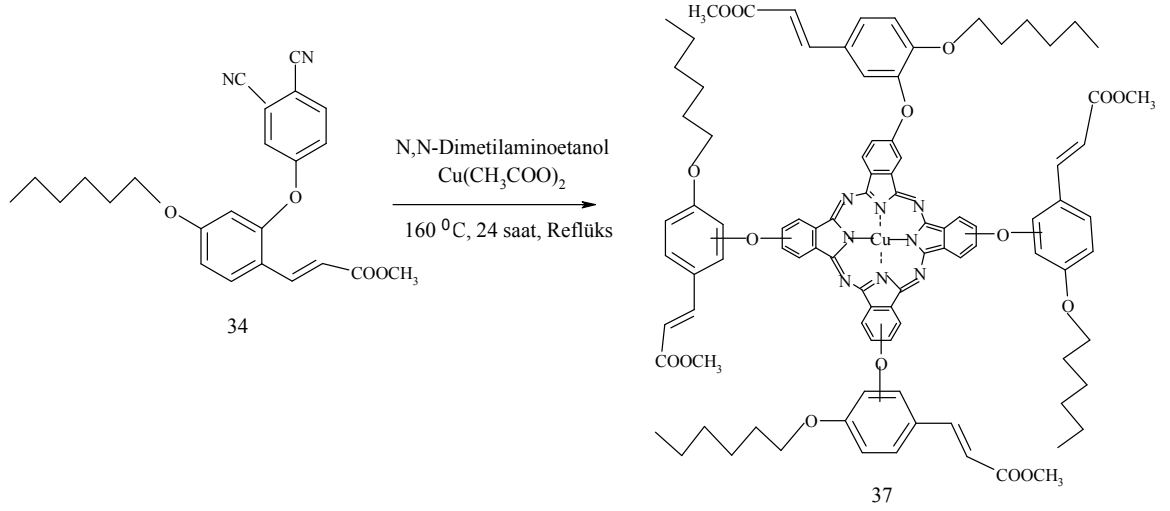


Şekil III-S.127 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(heksiloksi)-2-feniloksi)akrilat]Kobalt Metall Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.128 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.37 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat] Bakır Metalli Ftalosiyanin (37) Sentezi



Şekil III.37 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpüne 0.050g (0.00012 mol) (E)-metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat ve 0.0056g (0.000031 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ konur üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek 160 °C de inert ortamda 24 saat reflüks edilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, asetik asit, su, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanır, kurutulur.

Tablo III.47 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}$

Erime Noktası: $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Verim: 0.005g (%10)

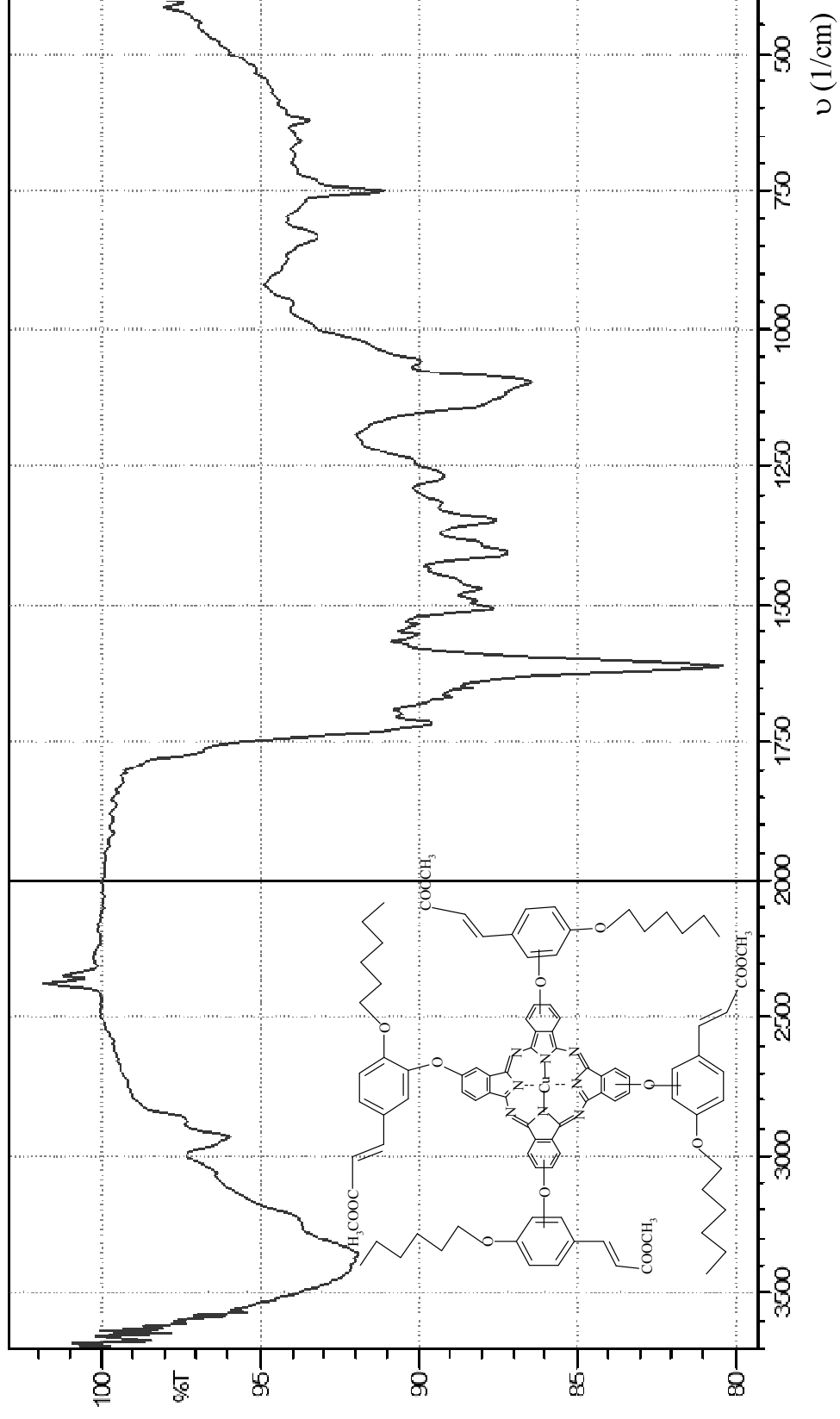
Renk: yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

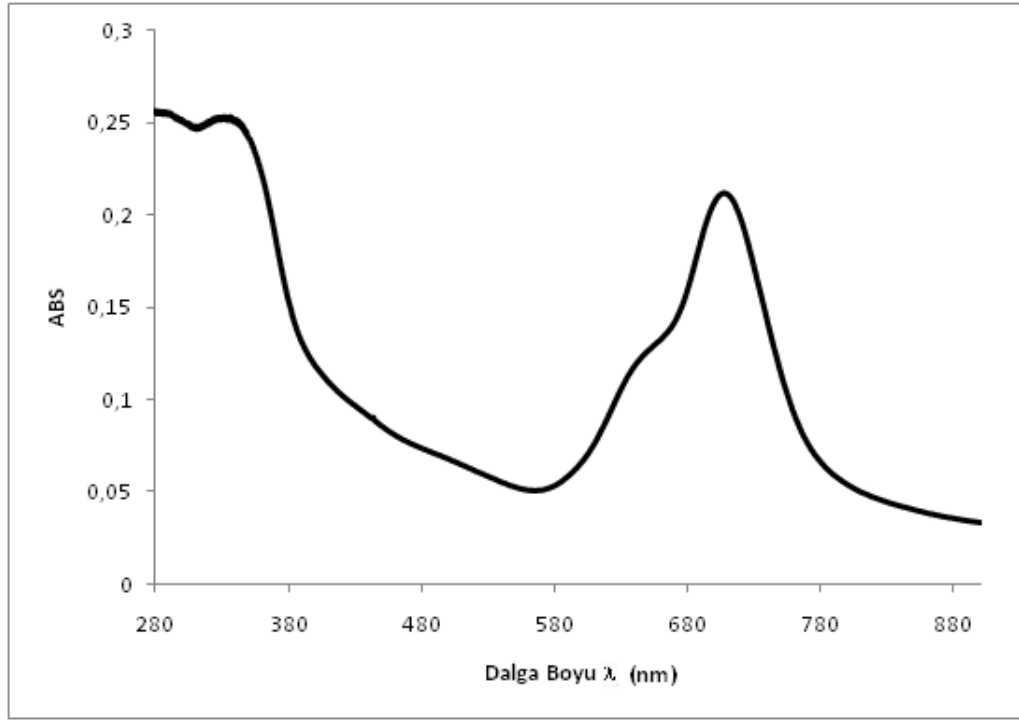
M_A : 1680g/mol

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3049 (aril CH), 2943-2854 (alkil CH), 1712 (C=O), 1612(C=C), 1236 (Ar-O-C)

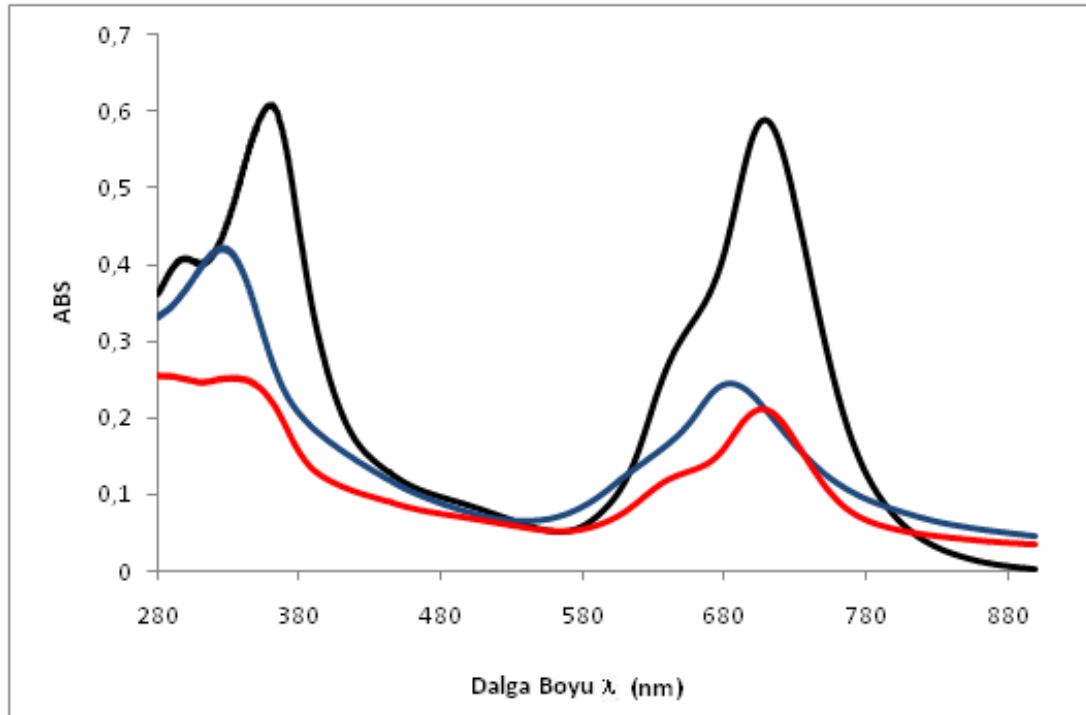
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 700 (3.31), 640 (4.07), 324 (4.40)



Şekil III-S.129 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu

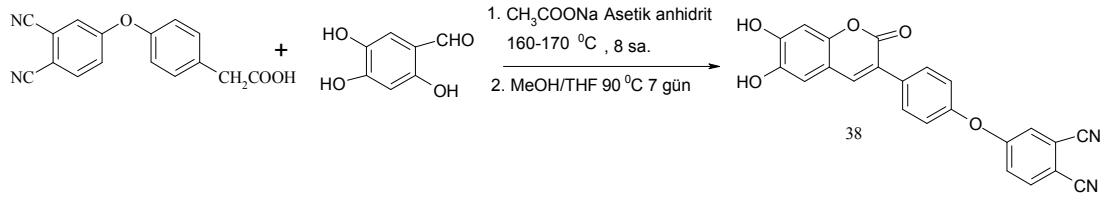


Şekil III-S.130 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.131 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko (siyah), Kobalt (mavi) ve Bakır (kırmızı) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.2.38 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (38) Sentezi



Şekil III.38 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi

Reaksiyon balonu içine 2g (0.00719 mol) *p*-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit, 1.10g (0.00719 mol) 2,4,5-trihidroksibenzaldehit, 2.94g (0.036 mol) CH₃COONa konur üzerine 15 ml asetik anhidrit ilave edilerek reaksiyon inert ortamda 160-170 °C de 8 saat devam ettirilir, 8 saat sonunda balon oda sıcaklığına soğutulur ve içine buz parçaları atılarak soğukta 1 gece karıştırılır, çöken ürün süzülür, asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, oluşan ürün ikinci aşamada balona alınır üzerine 70-80 ml MeOH/THF ilave edilir, ortam asidik olana kadar sey. HCl ile asitlendirilir ve bir geri soğutucu takılarak inert ortamda 80-90 °C de 1 hafta karıştırılır, reaksiyon sonunda oluşan deasetilleme ürününü saflaştırmak için CHCl₃ ile kolon yapılır.

Tablo III.48 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel

Sonuçları

Molekül Formülü: C₂₃H₁₂N₂O₅

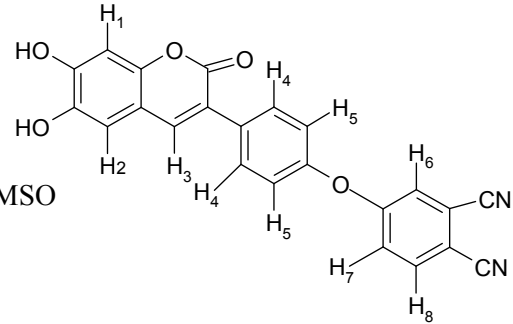
Erime Noktası: >300 °C

Verim: 1.73g (60%)

Renk: Sarı

Çözünürlük: EtOH, MeOH, THF, DMF, DMSO

M_A: 396g/mol



IR ν(cm⁻¹): 3400-3396 (OH), 3100 (aril CH), 2950-2890 (alkil CH), 2200 (C≡N), 1703 (C=O), 1600 (C=C), 1566-1488 (Ar. C=C), 1245 (Ar-O-Ar)

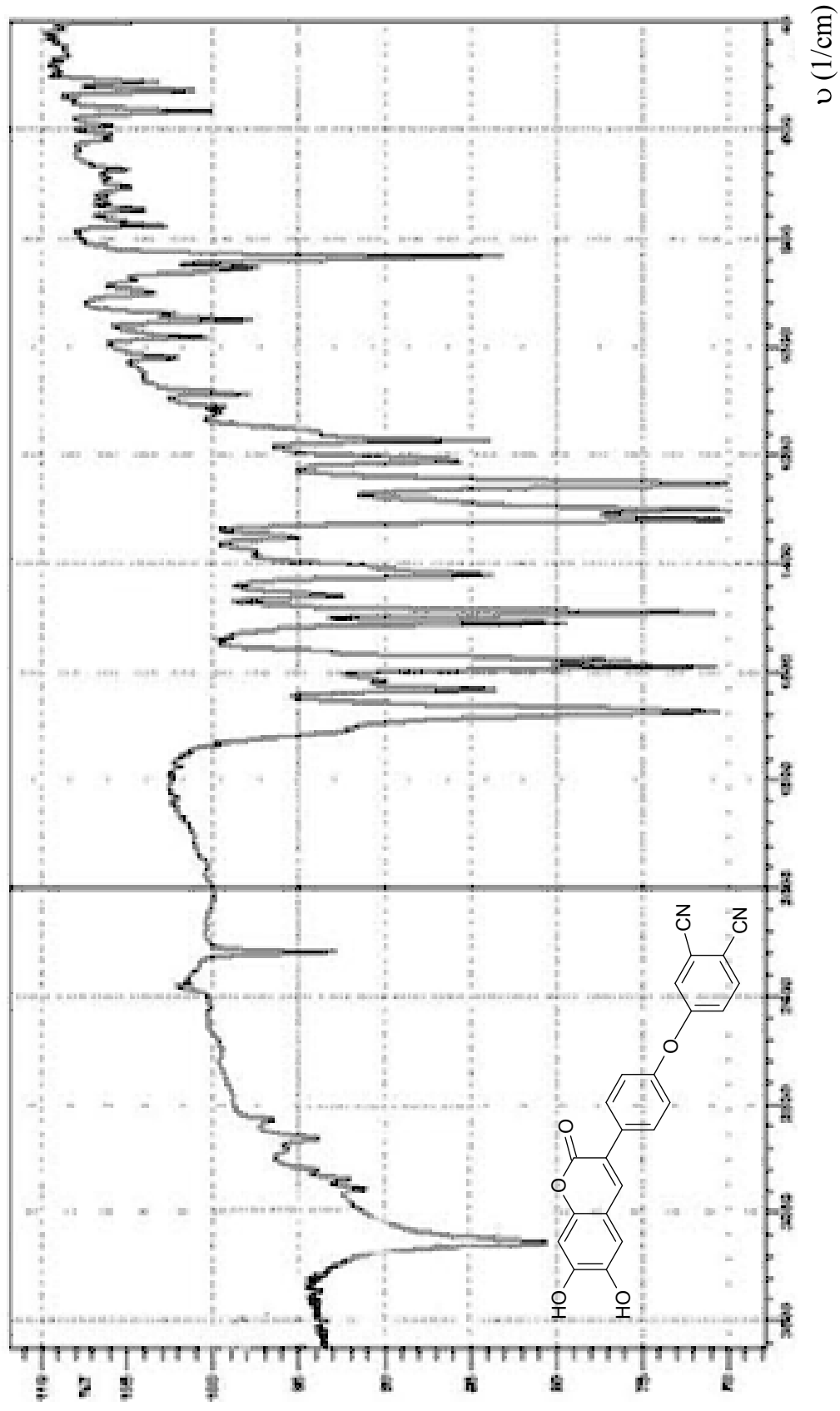
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.01.10⁻⁵M): 363 (4.26)

¹H-NMR (500 MHz; DMSO): δ_H, ppm 13.80 (s, 2H, OH), 7.09 (s, 1H, Ar-H₁), 6.81 (s, 1H, Ar-H₂), 8.17 (s, 1H, Ar-H₃), 7.63 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₄), 7.28 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₅), 7.86 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₆), 7.38 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₇), 8.14 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₈)

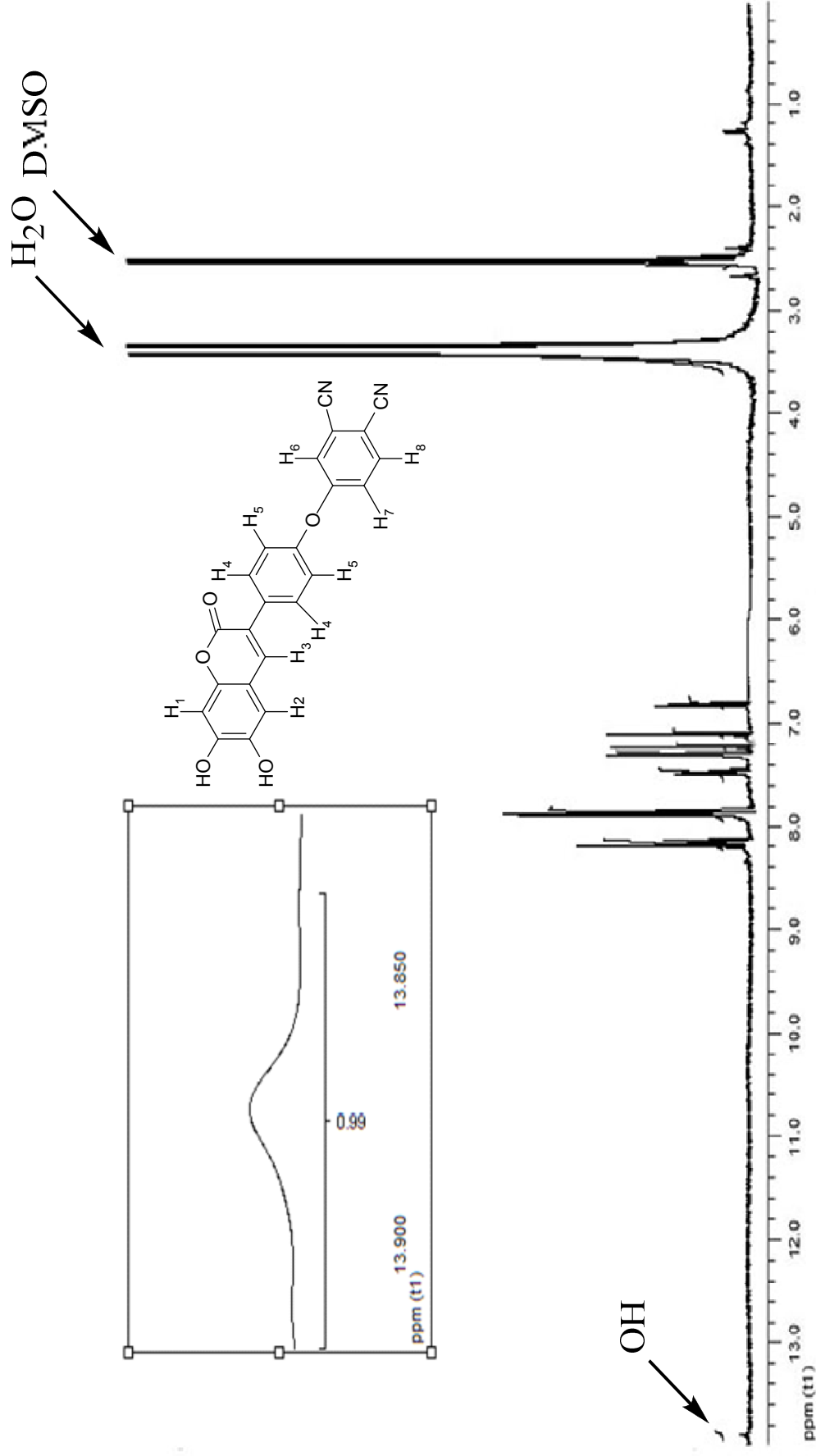
Fluoresans Data: (EM) (1.01.10⁻⁵M), λ_{em}:440 nm, (EX) (1.01.10⁻⁶M), λ_{ex}:369 nm

(5 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=77

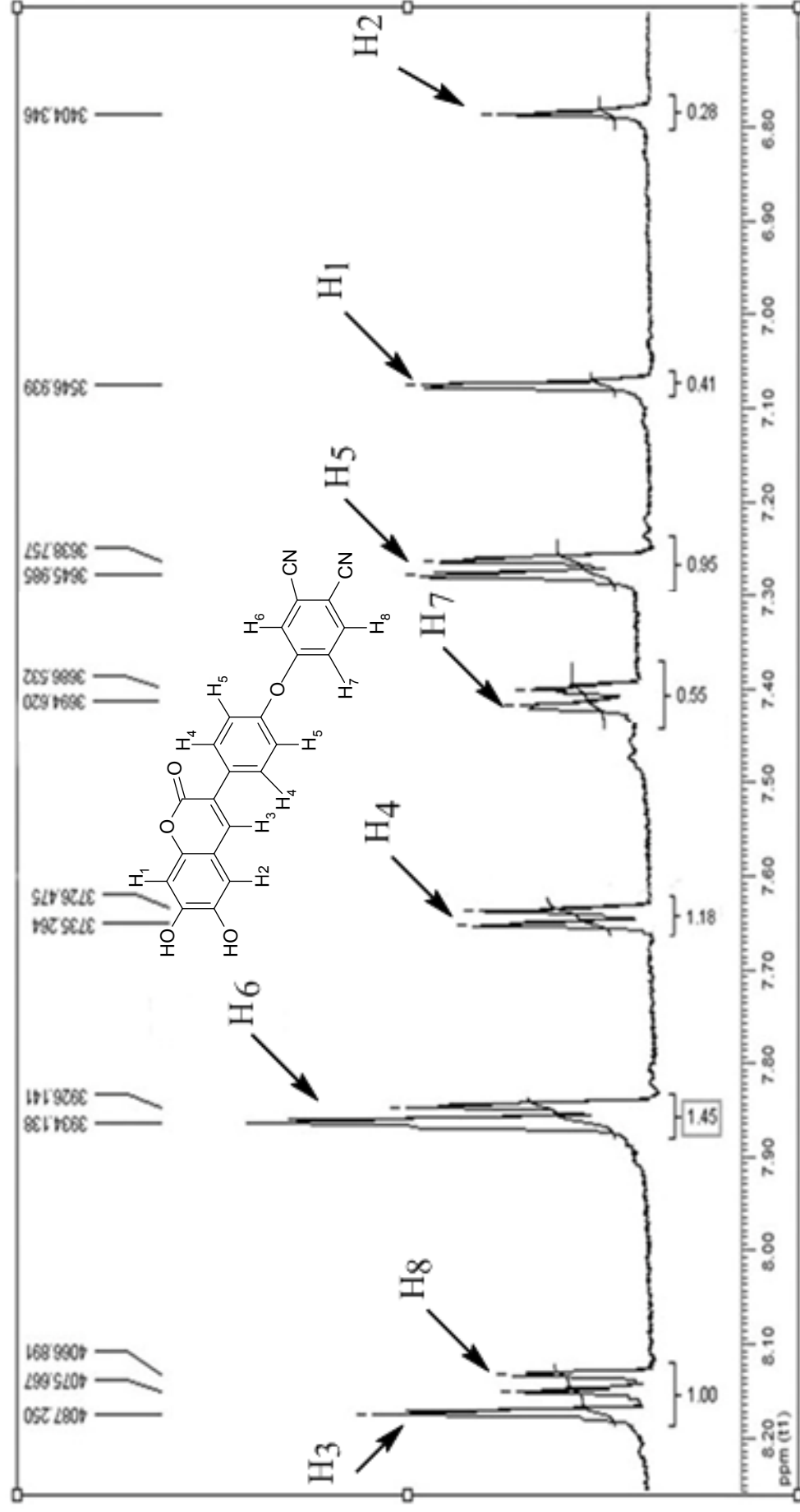
MS (MALDI-TOF) m/z:396 [M]⁺



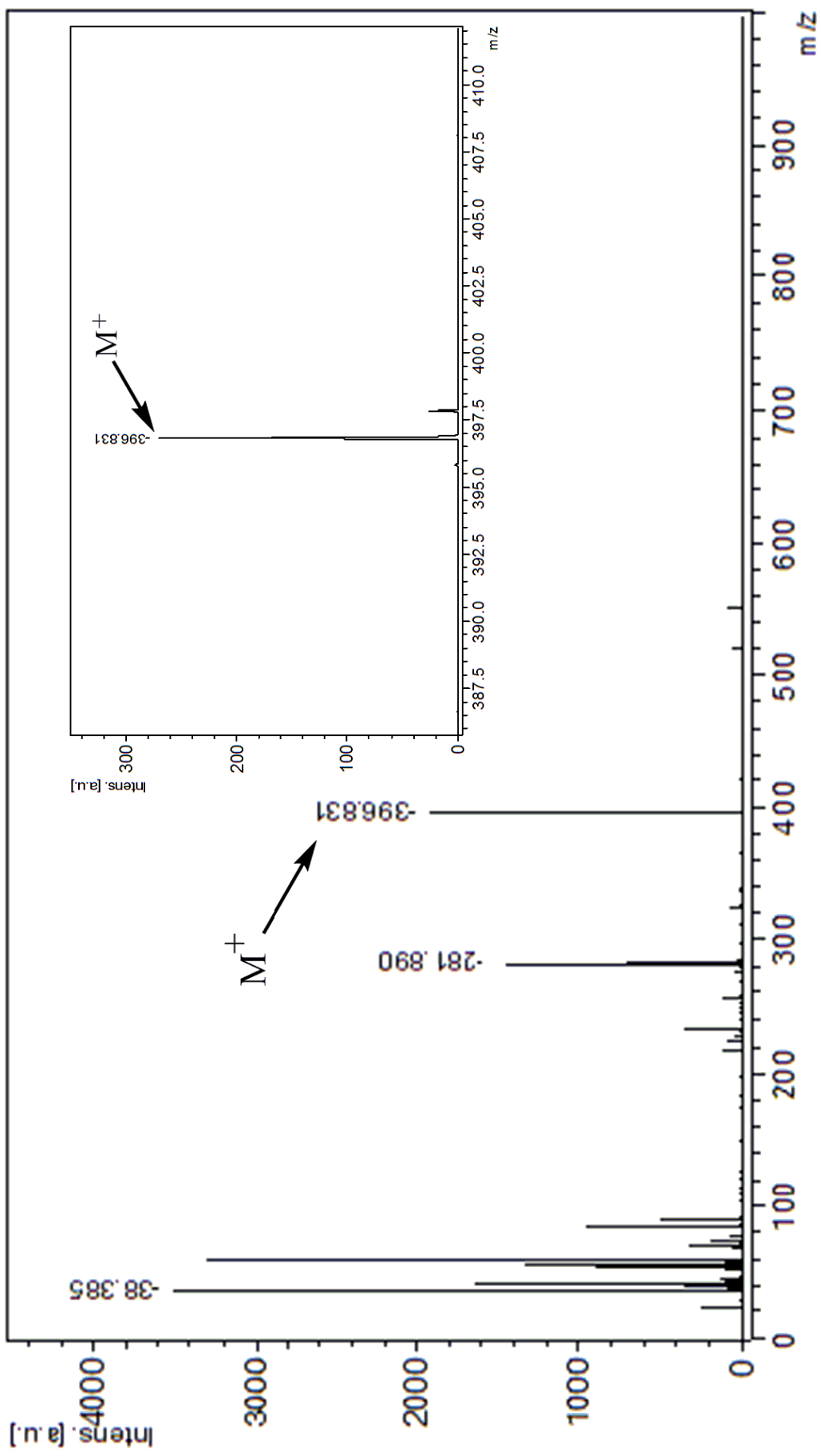
Şekil III-S.132 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyano fenoksi)fenil]kumarin'in FT-IR Spektrumu



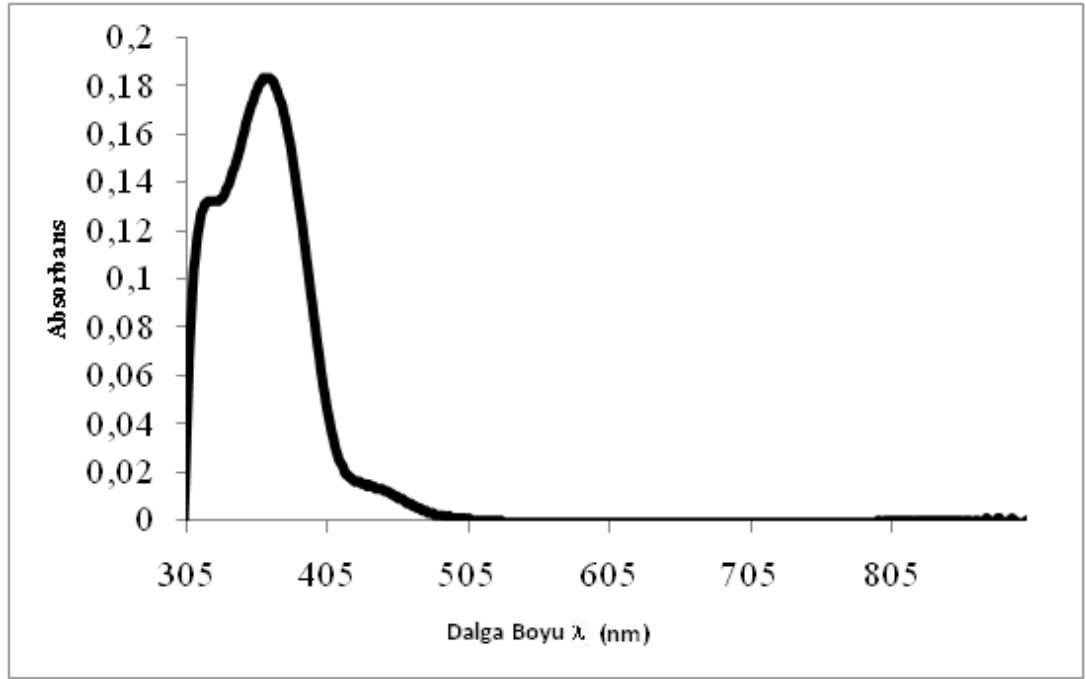
Şekil III-S.133 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ¹H-NMR Spektrumu



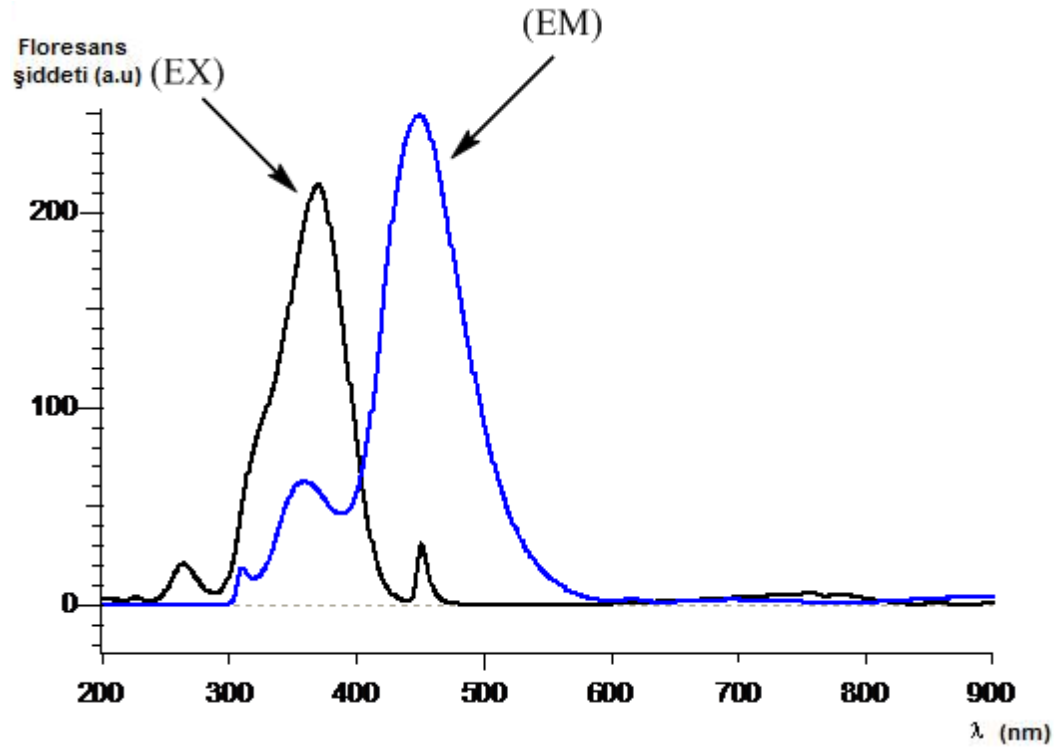
Şekil III-S.133 devam 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.134 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

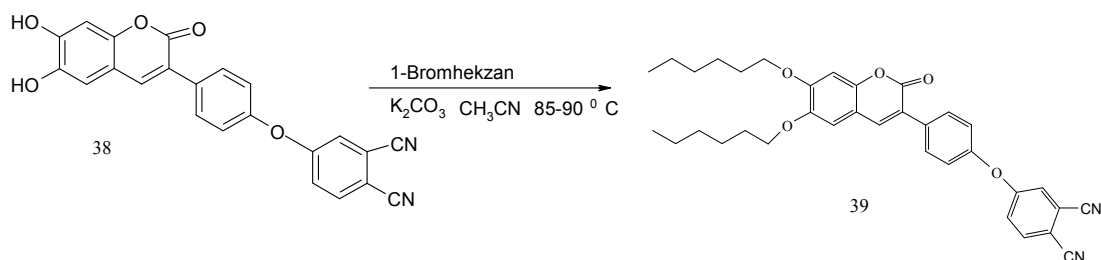


Şekil III-S.135 6,7-Dihidroksi-3- $[p$ -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.136 6,7-Dihidroksi-3- $[p$ -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans Spektrumu

III.2.39 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (39) Sentezi

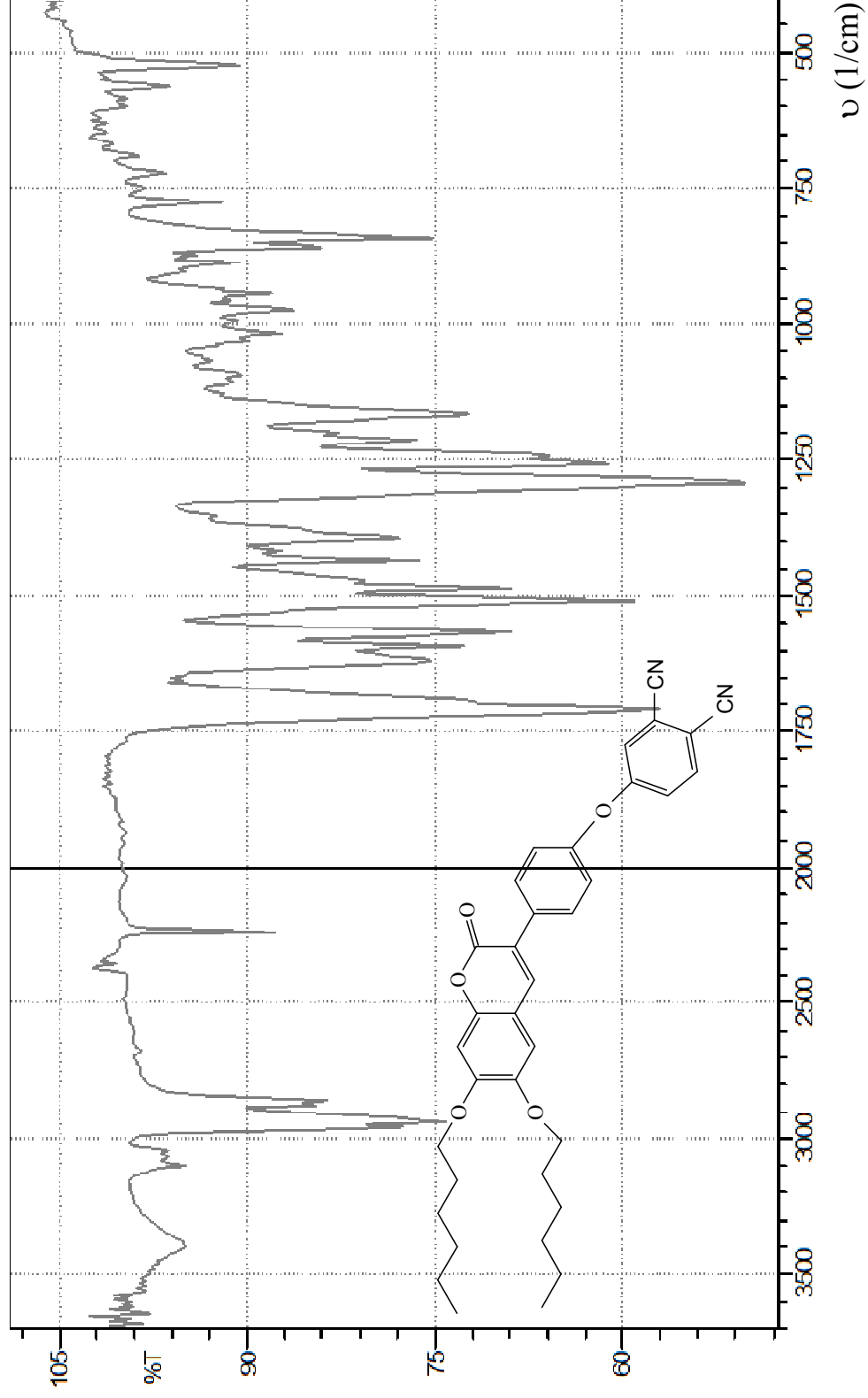


Şekil III.39 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi

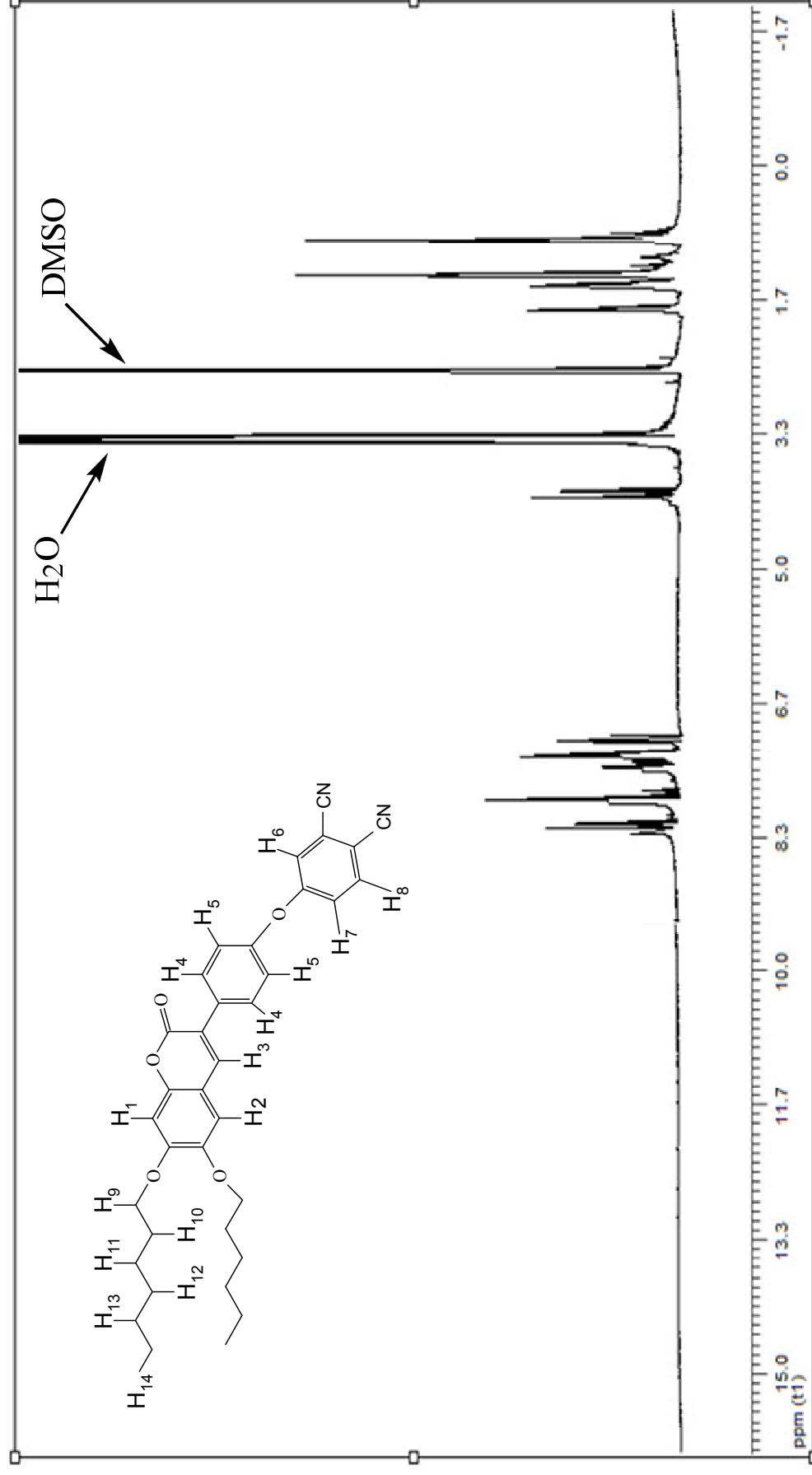
100 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine 1g (0.0025 mol) 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(3'-4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 0.75 ml 1-bromoheksan (0.833g, d: 1.11g/ml, 165g/mol, 0.005 mol) ve 0.696g (0.005 mol) K₂CO₃ konur, üzerine 20 ml kuru DMF ve tetrabutil amonyum bromür (0.02g) eklenerek inert ortamda 5 gün 80-90 °C de tutulur, 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür ve sey. HCl ile asitlendirilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, desikatörde kurutulur, ürünü saflaştırmak için CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.49 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları

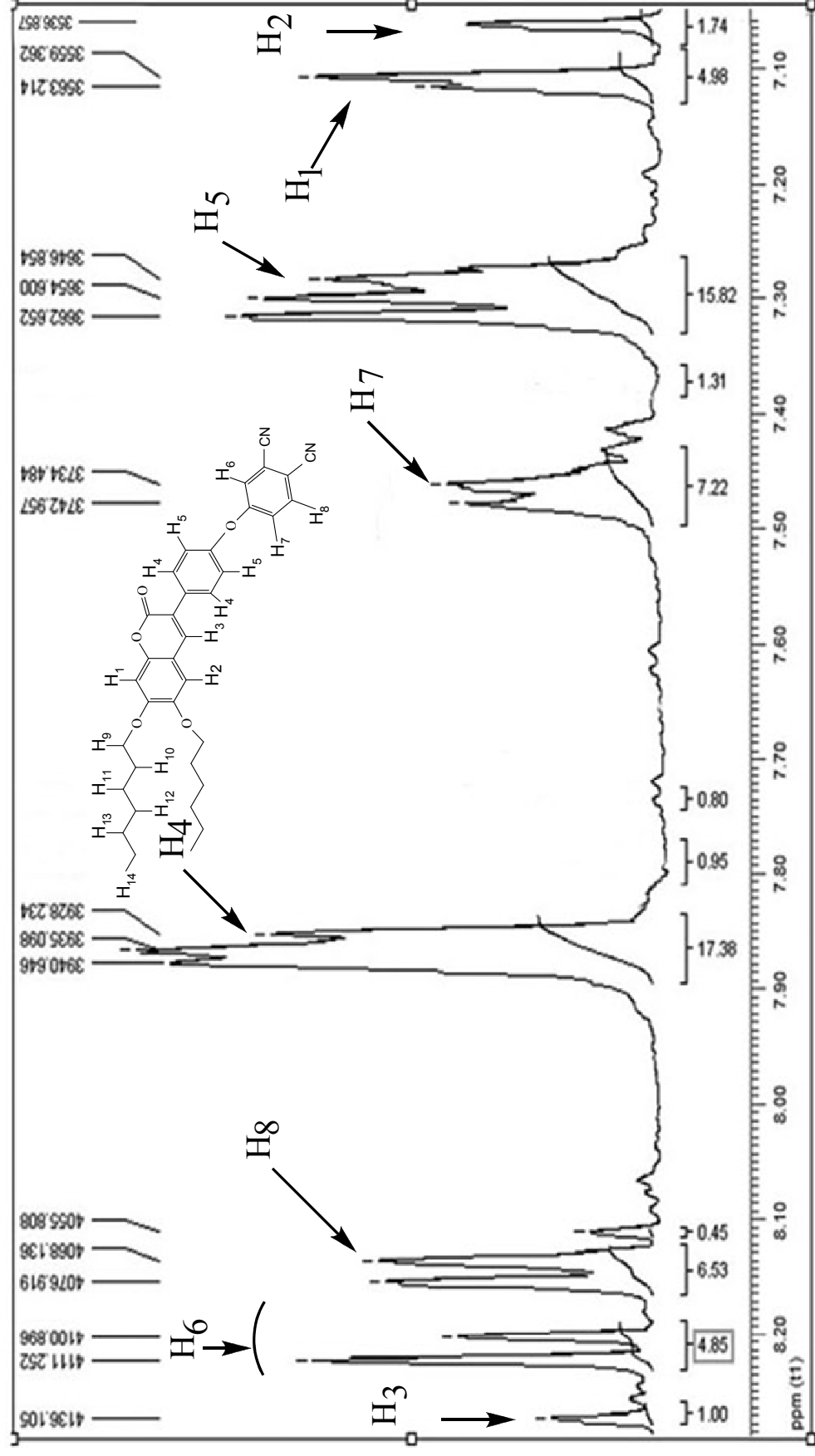
Molekül Formülü: C ₃₅ H ₃₆ N ₂ O ₅	
Erime Noktası: 174-176 °C	
Verim: 1.45g (96%)	
Renk: Sarı	
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	
M_A: 564g/mol	
IR ν(cm⁻¹): 3074 (aril CH), 2925-2890 (alkil CH), 2220 (C≡N), 1700 (C=O), 1650 (C=C), 1560-1481 (Ar C=C), 1245 (Ar-O-Ar)	
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1,063.10⁻⁵M): 360 (4.46)	
¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ _H , ppm 7.12 (s, 1H, Ar-H ₁), 7.07 (s, 1H, Ar-H ₂), 8.27 (s, 1H, Ar-H ₃), 7.87 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₄), 7.31 (dd, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₅), 8.21 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₆), 7.47 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₇), 8.14 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₈), 4.01 (t, 4H, OCH ₂), 1.76 (m, 4H, OCCH ₂), 1.47 (m, 4H, OCCCH ₂), 1.34 (m, 8H, OCCC(CH ₂) ₂), 1.34 (t, 3H, CH ₃), 0.90 (t, 6H, CH ₃)	
Fluoresans Data: (EM) (1,063.10 ⁻⁵ M), λ _{em} :439 nm, (EX) 1.063.10 ⁻⁶ M, λ _{ex} :368 nm (5 slitt) (THF), Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =79	
MS (MALDI-TOF) m/z: 565 [M+1] ⁺	



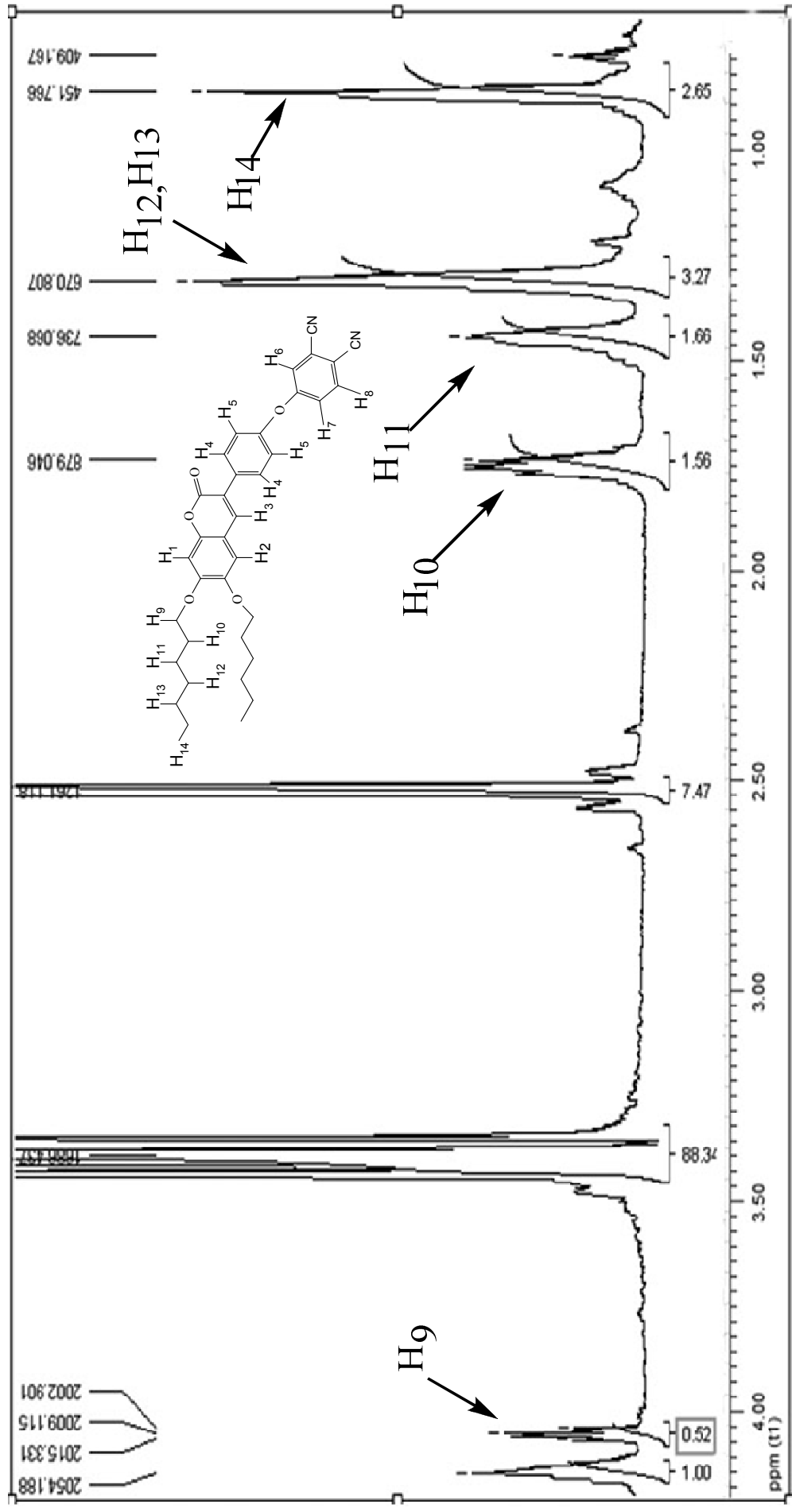
Şekil III-S.137 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in FT-IR Spektrumu



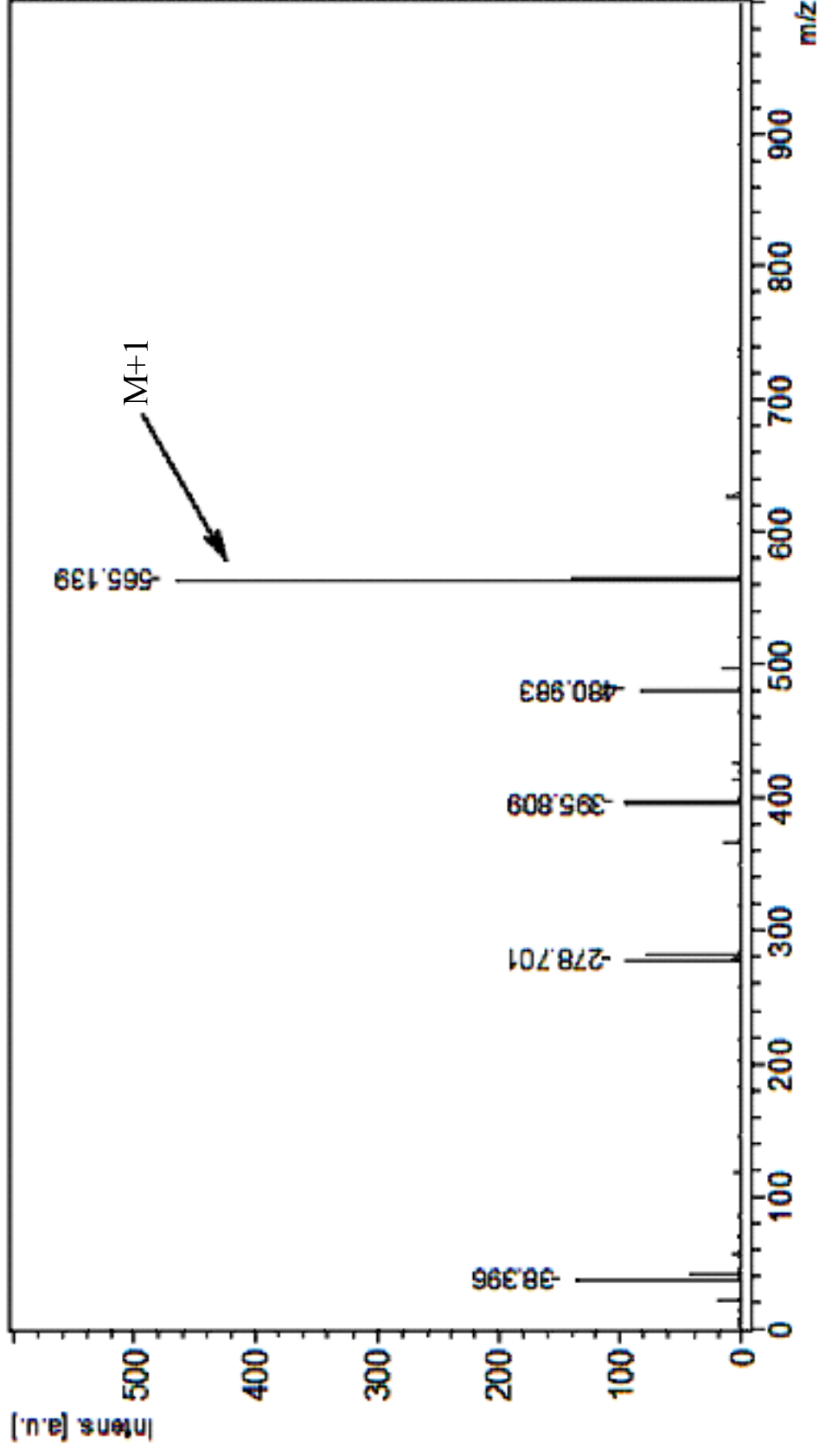
Şekil III-S.138 6,7-Dihexziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ^1H -NMR Spektrumu



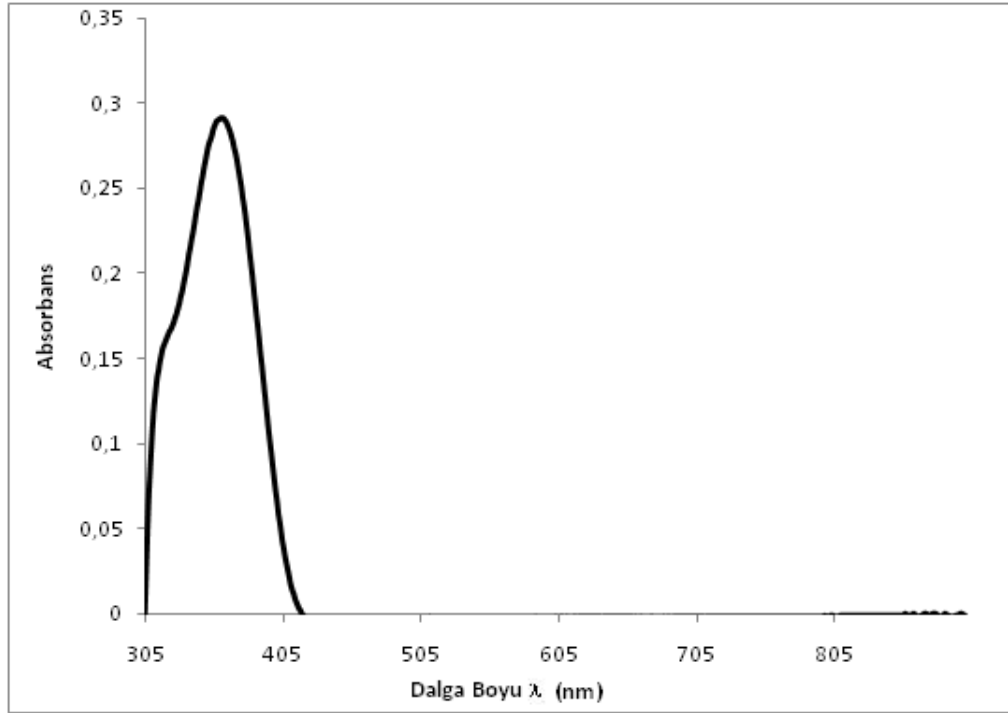
Şekil III-S.138 devam 6,7-Dihexziloksi-3-[p -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ^1H -NMR Spektrumu



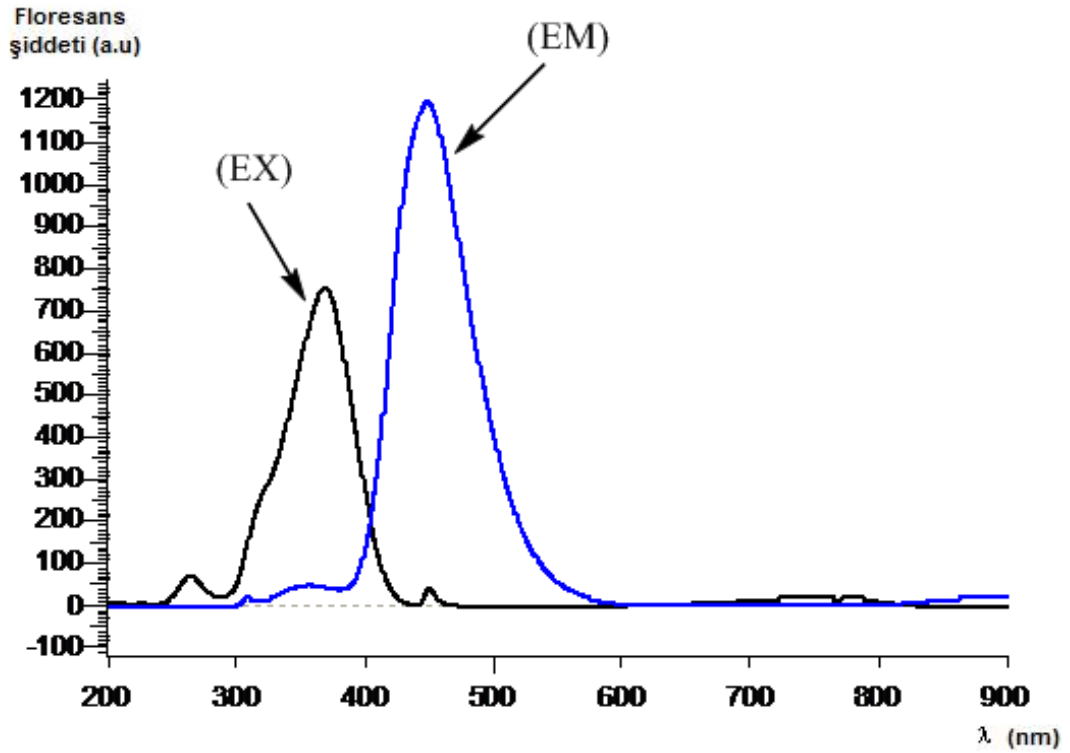
Şekil III-S.138 devam 6,7-Dihexyloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in ^1H -NMR Spektre



Şekil III.139 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı



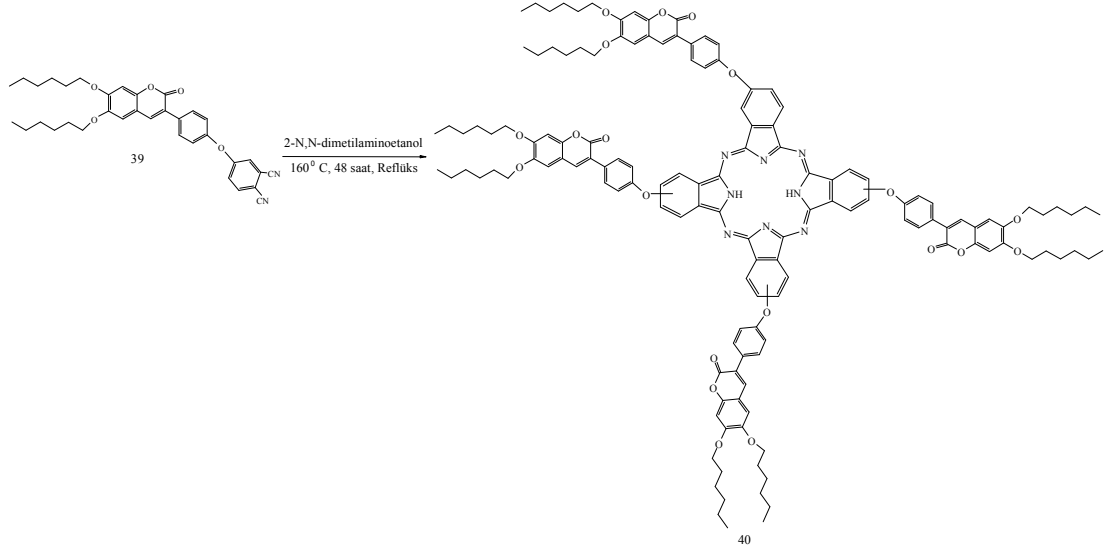
Şekil III-S.140 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.141 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans Spektrumu

III.2.40 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin (40) Sentezi



Şekil III.40 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Schelenk tüpü içine 0.1g (0.00017 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 48 saat reaksiyon devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH ve su ile yıkanarak ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.50 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₄₀H₁₄₆N₈O₂₀

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.08g (80%)

Renk: Yeşil

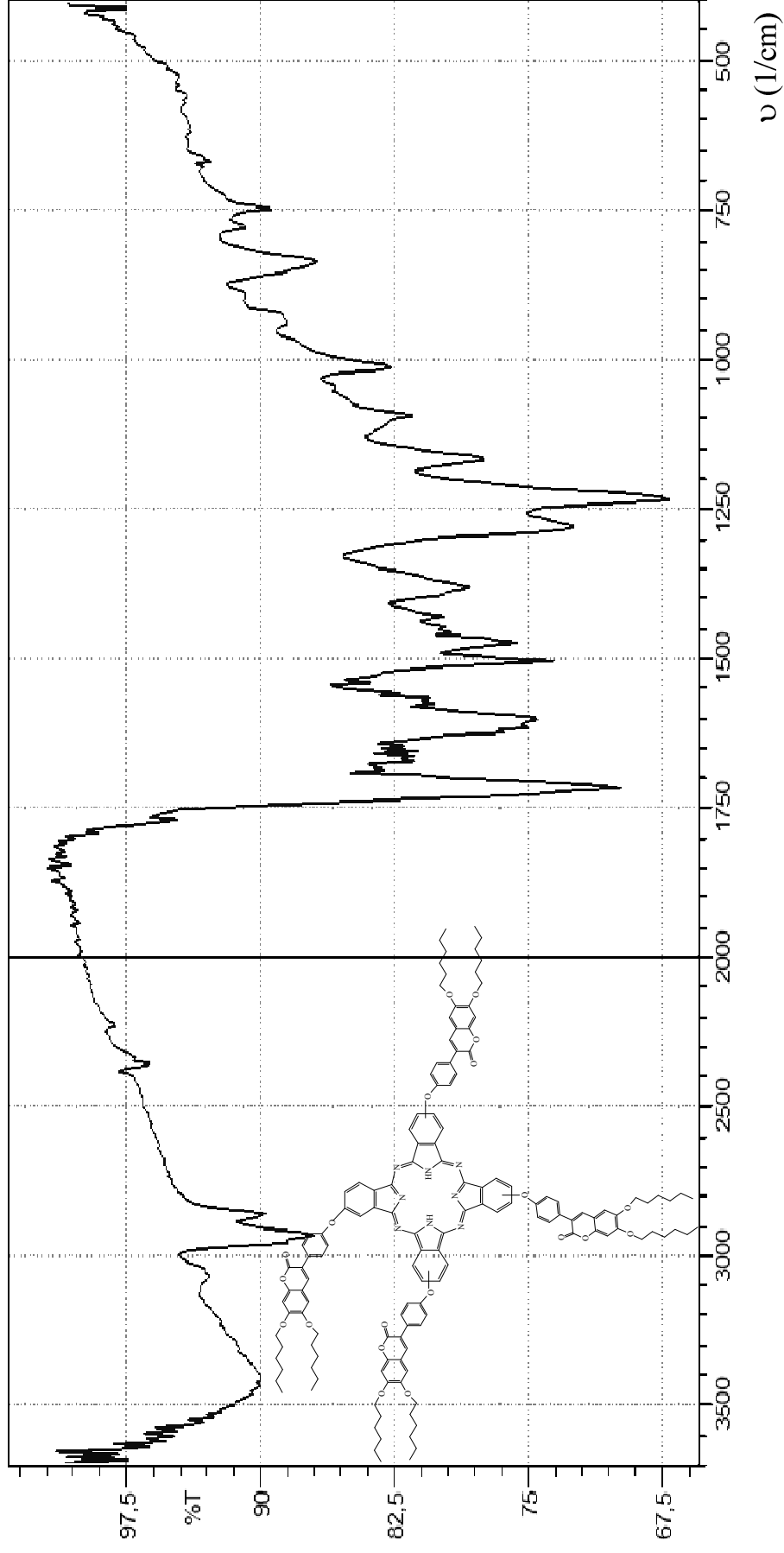
Çözünürlük: DMF, DMSO

M_A: 2258g/mol

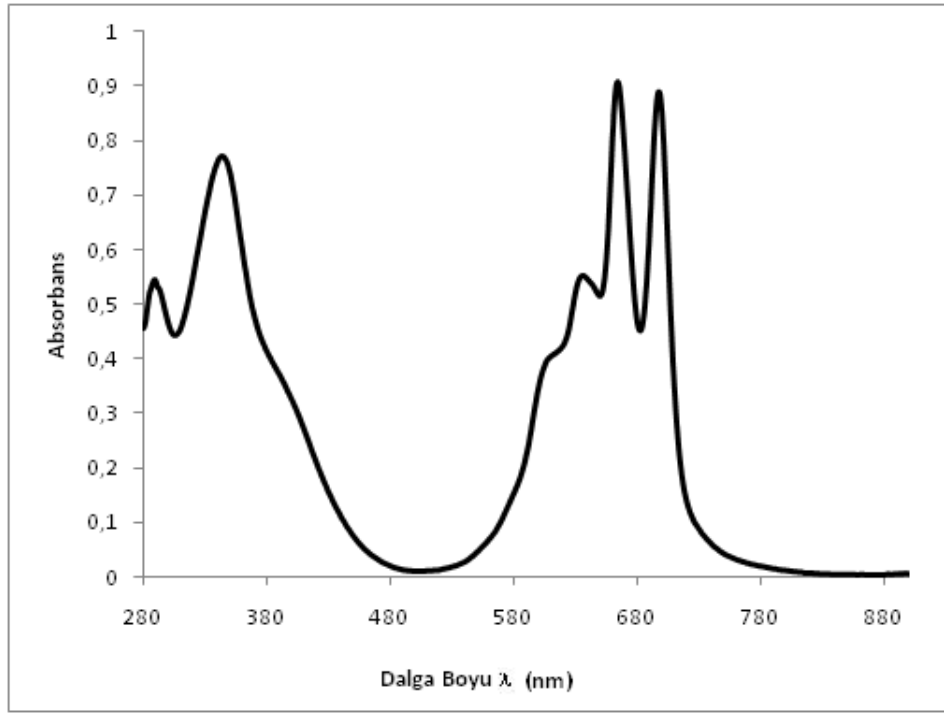
IR ν(cm⁻¹): 3268 (NH), 3070-3052 (aril CH), 2930-2892 (alkil CH), 1722 (C=O), 1635 (C=C), 1510-1462 (Ar C=C), 1248 (Ar-O-Ar)

UV-Vis λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.328.10⁻⁵M): 696 (4.82), 663 (4.83), 338 (4.75)

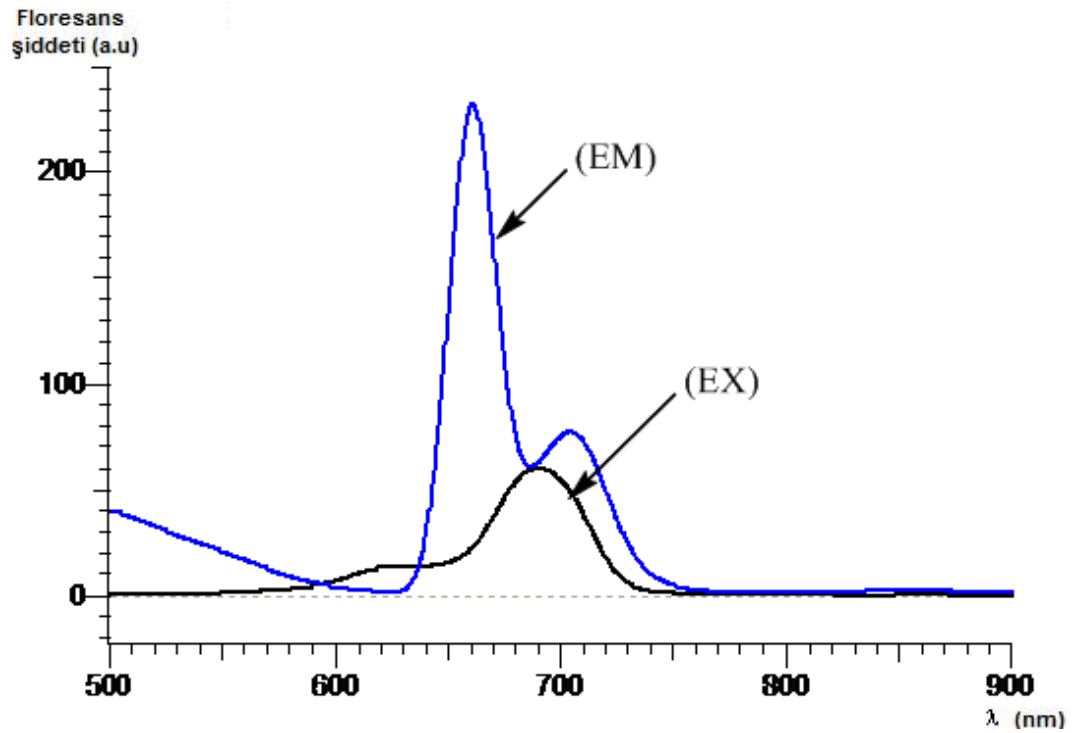
Fluorescence data: (EM) (1.328.10⁻⁵M), λ_{em}:720 nm, (EX) (0.265.10⁻⁶ M), λ_{ex}:660 nm (20 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=24



Şekil III-S.142 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



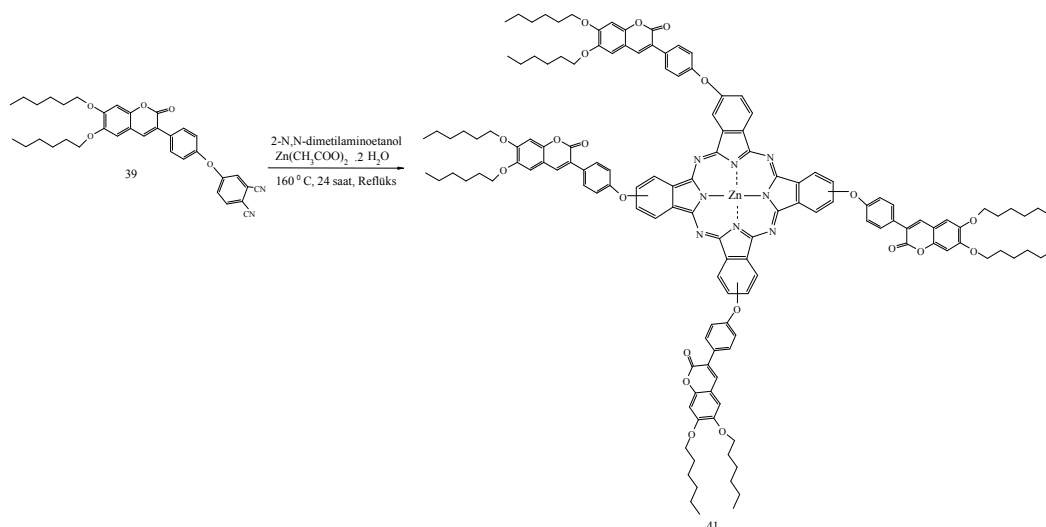
Şekil III-S.143 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4- oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.144 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.41 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin (41) Sentezi



Şekil III.41 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.0097g (0.000045 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, CH_3COOH , su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.51 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{140}H_{144}N_8O_{20}Zn$

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.041g (43 %)

Renk: Yeşil

Çözünürlük: THF, DMF, DMSO

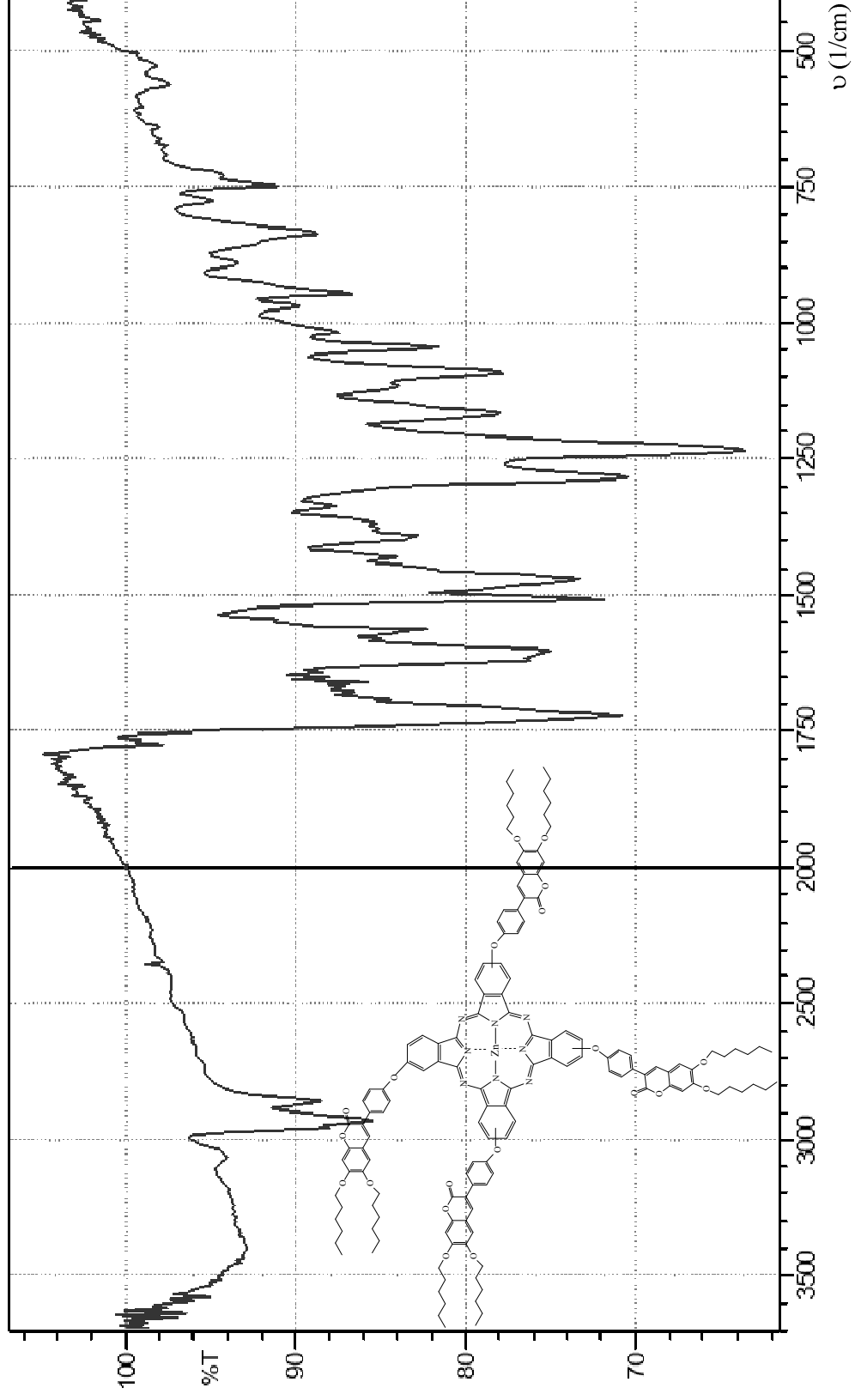
M_A : 2321g/mol

IR $\nu(cm^{-1})$: 3082-3028 (aril CH), 2925-2890 (alkil CH), 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1248 (Ar-O-Ar)

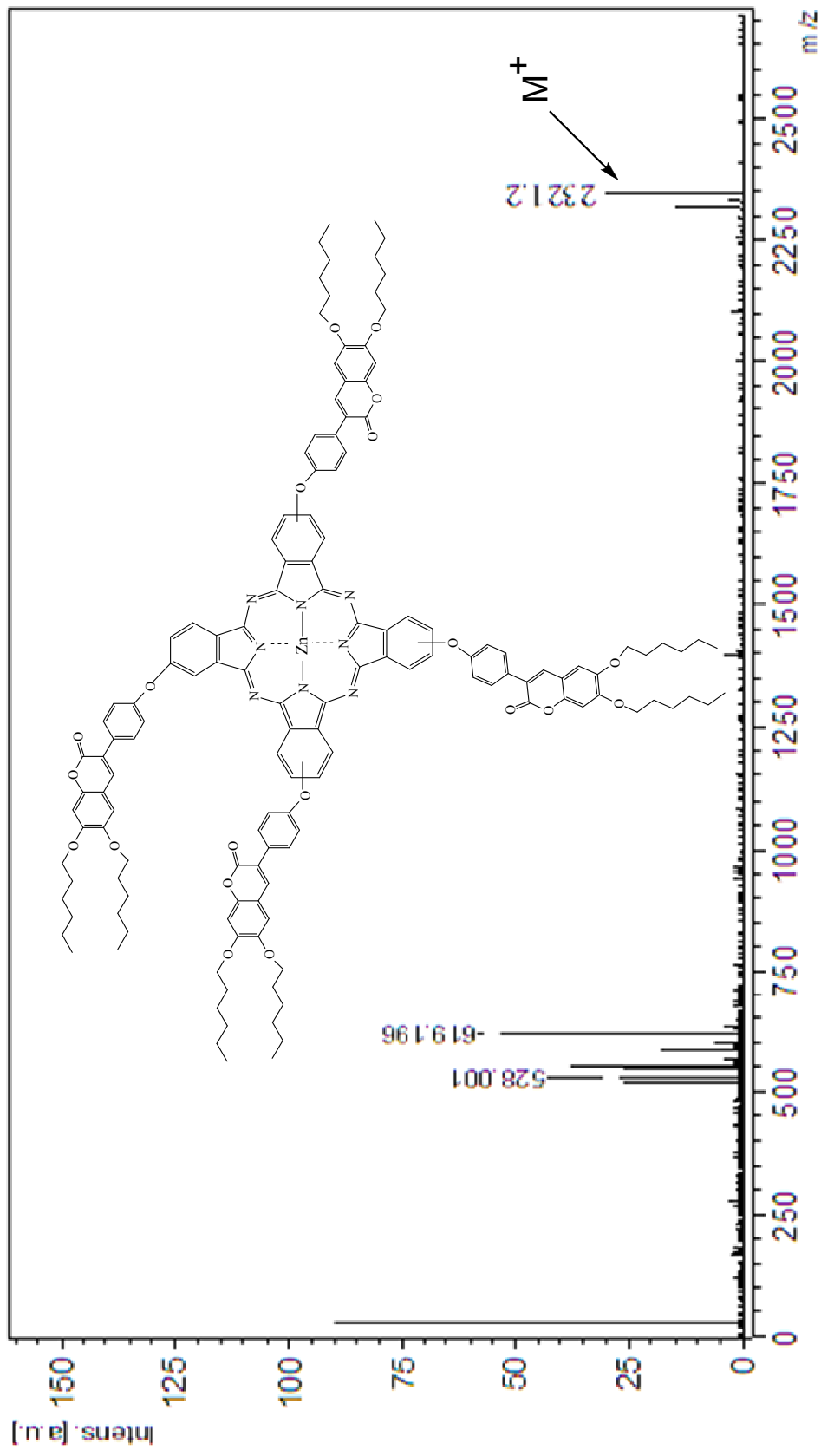
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ϵ) (THF) ($1,290 \cdot 10^{-5}M$): 671 (4.93), 350 (5.04)

Fluorescence data: (EM) $1,290 \cdot 10^{-5}M$, λ_{em} :694 nm and (EX) $0.258 \cdot 10^{-6}M$, λ_{ex} :681 nm (20 slitt) (THF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{Em}-\Delta_{Qmax}=23$

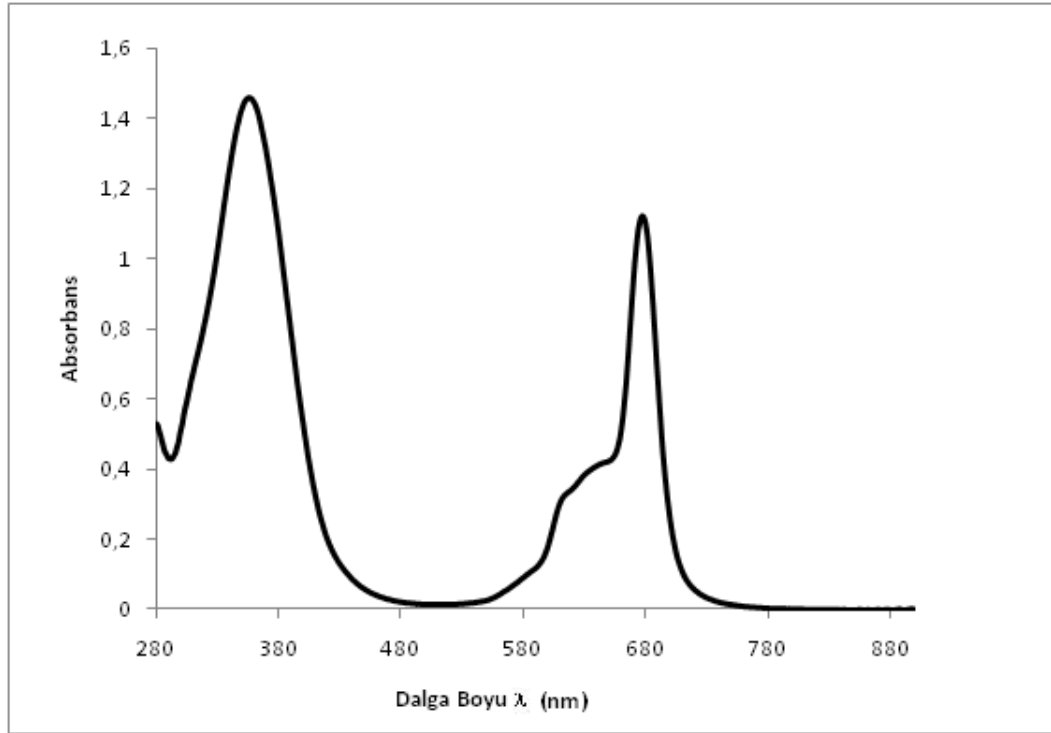
MS (MALDI-TOF) m/z :2321 $[M]^+$, (2,5-Dihidroksibenzoikasıit matrisi)



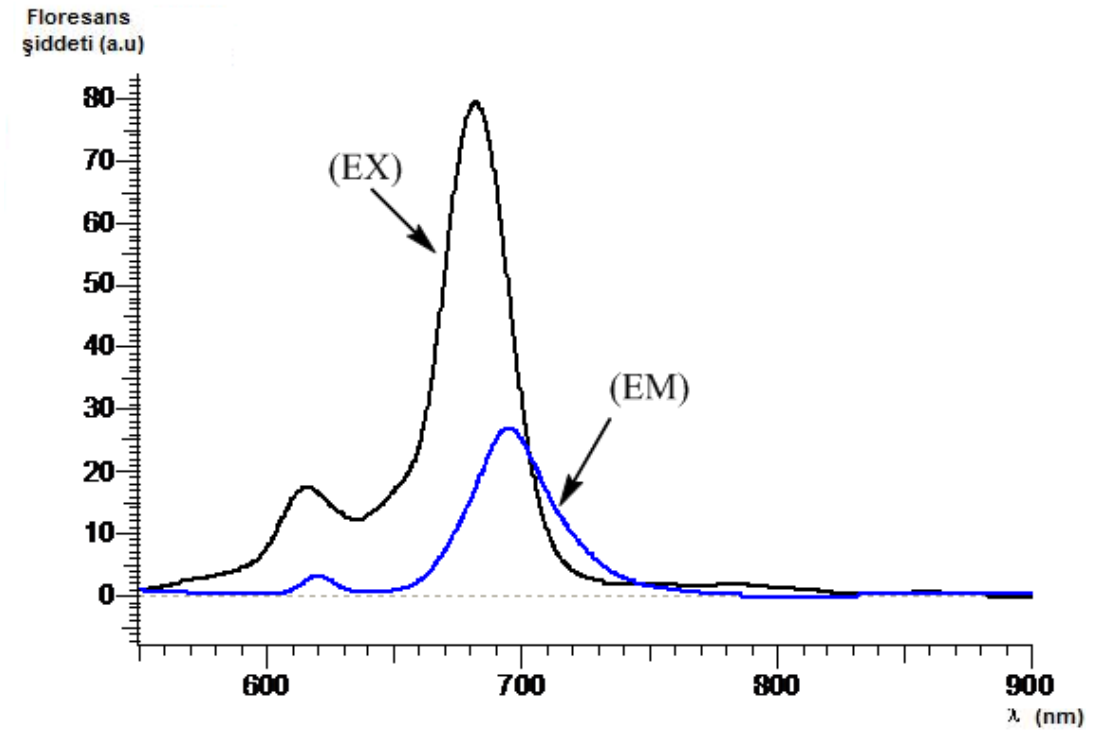
Şekil III-S.145 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.146 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihexziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanın MS MALDI-TOF Kütüle Spektrumu



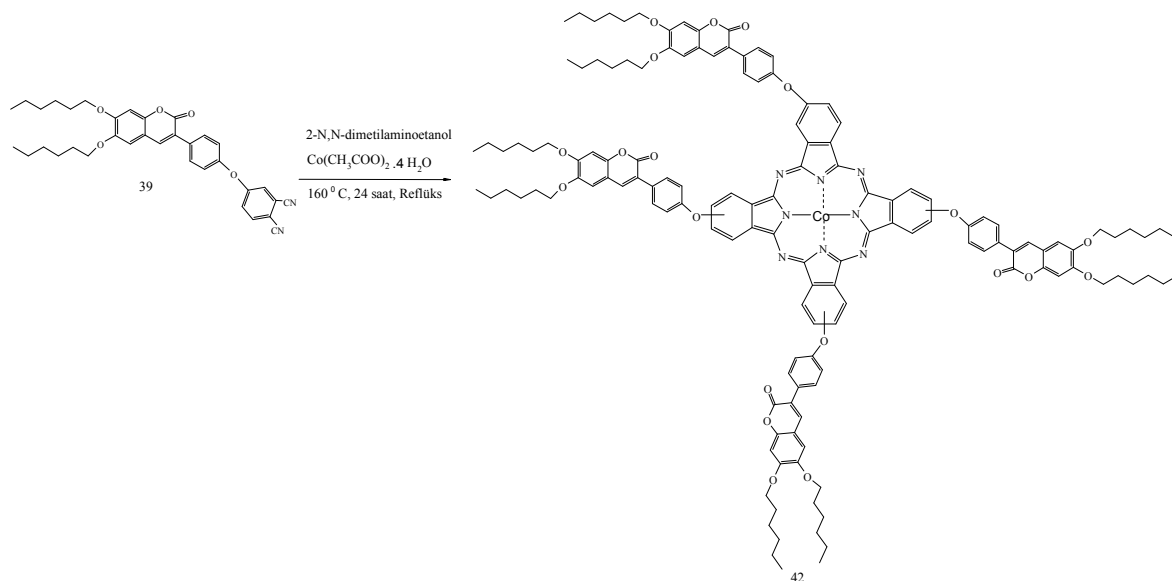
Şekil III-S.147 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.148 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.42 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Kobalt Metalli Ftalosiyanin (42) Sentezi



Şekil III.42 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.011g (0.000045 mol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon inert ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH, su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₄₀H₁₄₄N₈O₂₀Co

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.052g (%51)

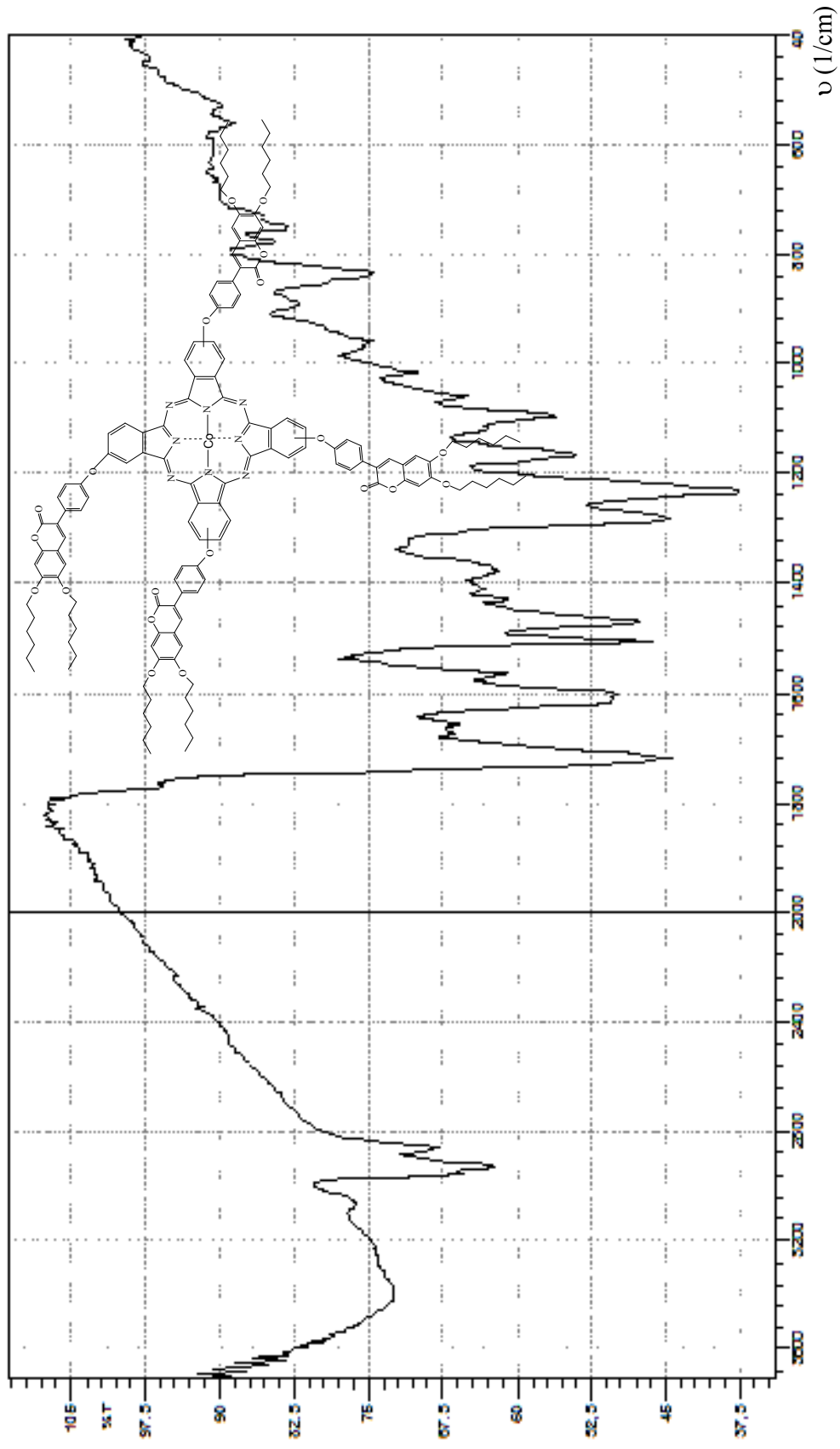
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

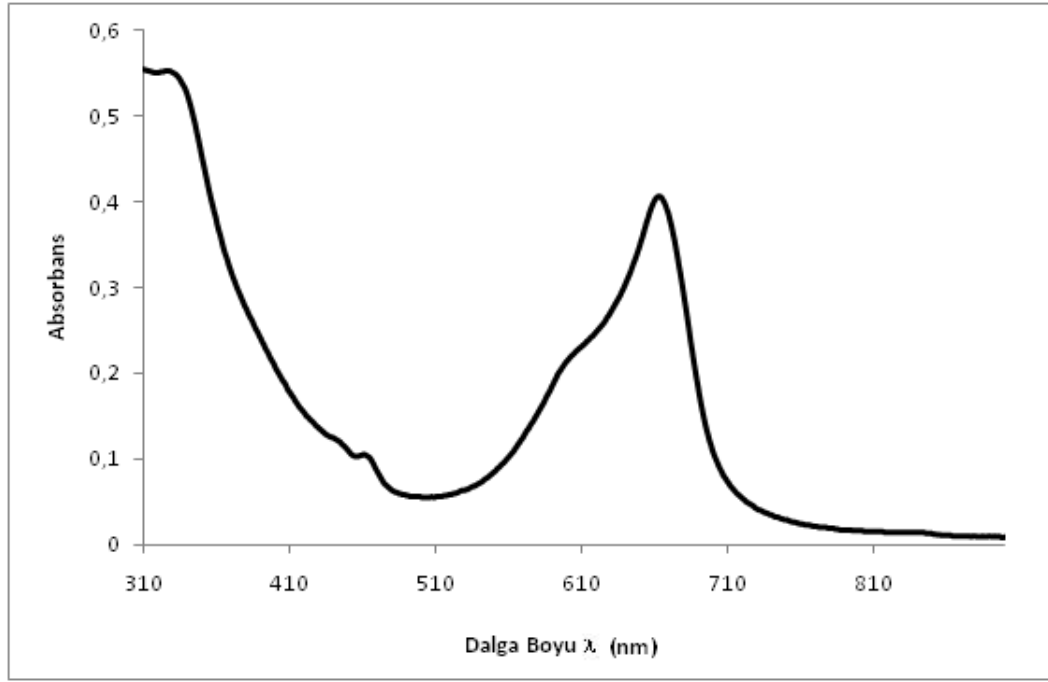
M_A: 2315g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3066-3028 (aril CH), 2934-2896 (alkil CH), 1722 (C=O), 1624 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.295.10⁻⁵M): 653 (4.44), 319 (4.62)



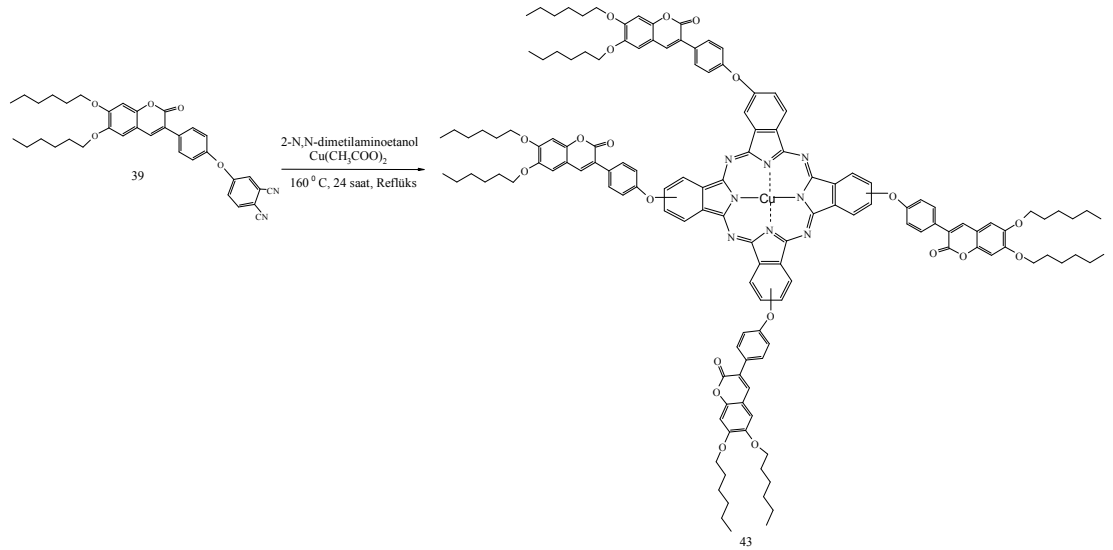
Şekil III-S.149 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.150 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.43 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Bakır Metalli Ftalosiyenin (43) Sentezi



Şekil III.43 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018mmol) 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.0076g (0.000045 mol) Cu(CH₃COO)₂ konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon vakumlu ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve ürünün çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH, %24 lük NH₃, su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₄₀H₁₄₄N₈O₂₀Cu

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.056g (55%)

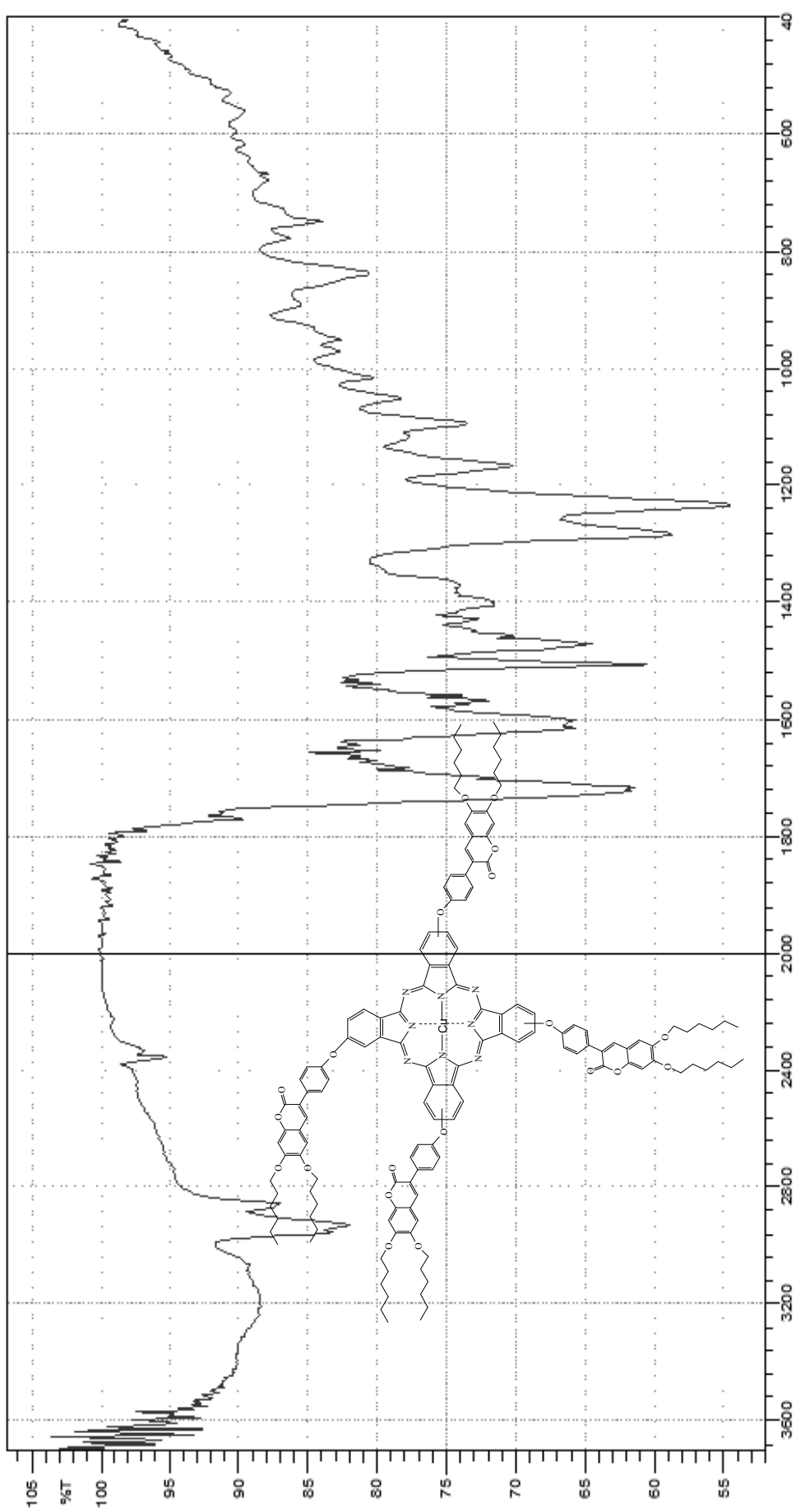
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

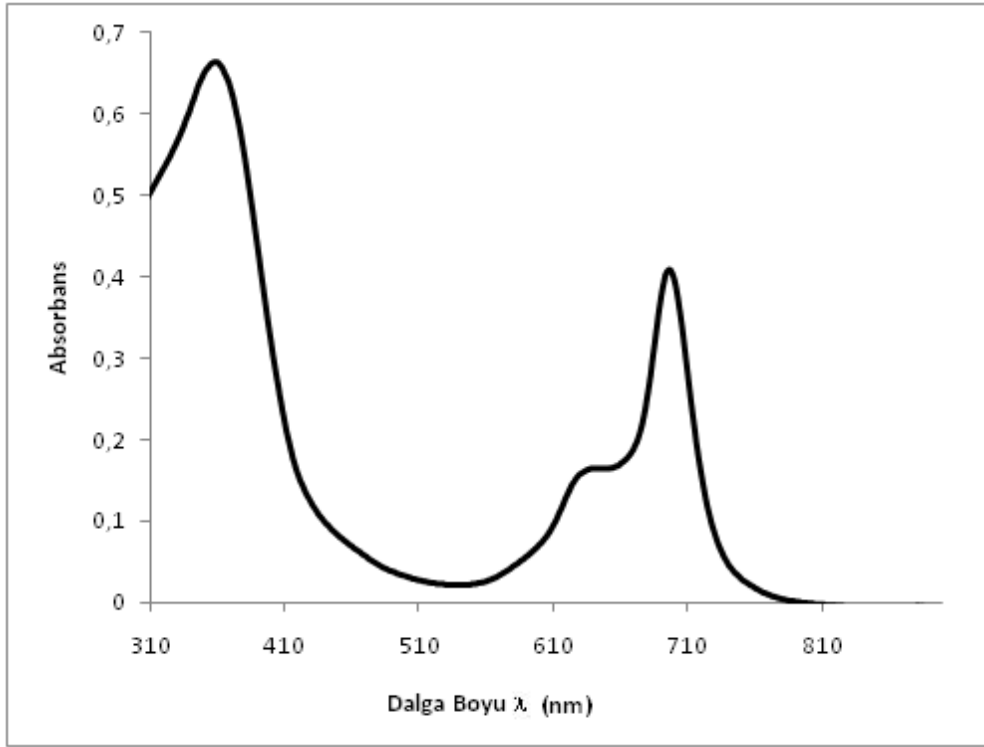
M_A: 2320g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3059-3027 (aril CH), 2925-2890 (alkil CH), 1721 (C=O), 1615 (C=C), 1248 (Ar-O-Ar)

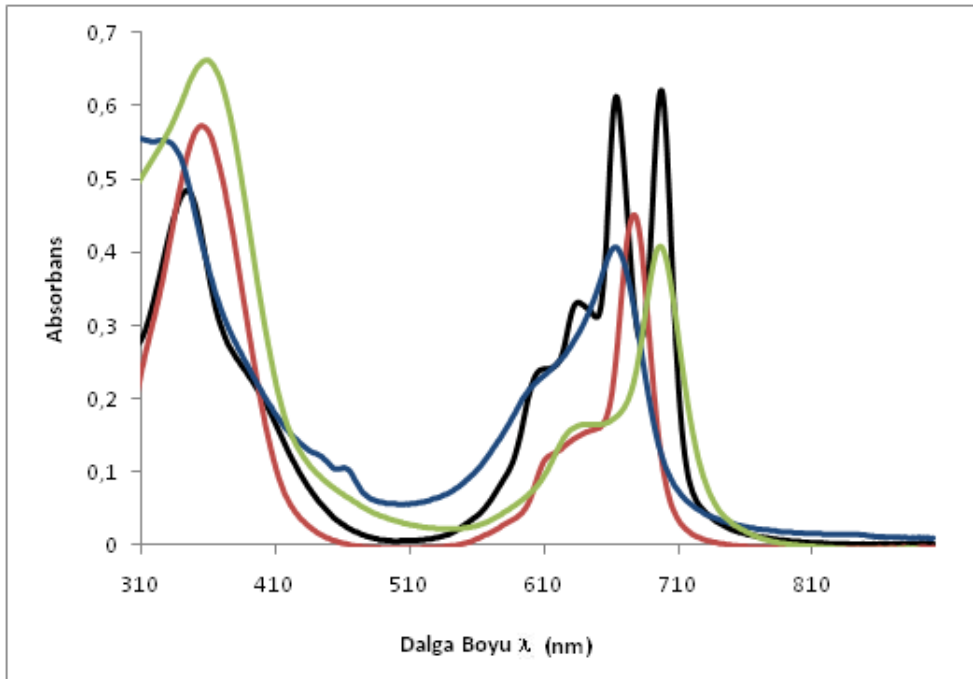
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1,293.10⁻⁵M): 694 (4.50), 351 (4.70)



Şekil III-S.151 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksisfenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

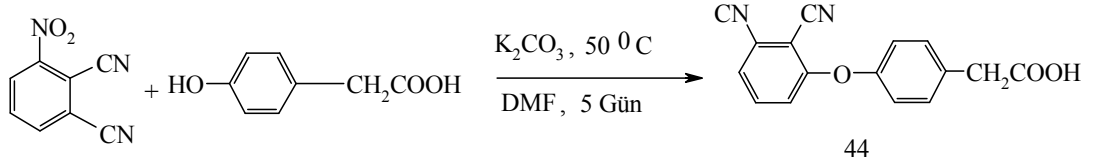


Şekil III-S.152 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanın UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.153 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız (siyah), Çinko (kırmızı), Kobalt (mavi) ve Bakır (yeşil) Metalli Ftalosiyanın UV-VIS Spektrumu

III.2.44 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (**44**) Sentezi



Şekil III.44 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Sentezi

100 ml'lik bir balona 2g (0.011 mol) 3-nitroftalonitril ve 1.75g (0.011 mol) 4-hidroksifenilasetik asit konur, üzerine 3.19g (0.023 mol) K₂CO₃ ilave edilerek 20 ml kuru DMF içinde çözülür, reaksiyon inert ortamda 50–60 °C de 5 gün devam ettirilir. 5. Gün sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür ve pH~5 olana kadar seyreltik HCl ile asitlendirilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo III.54 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₆H₁₀N₂O₃

Erime Noktası: 161–163 °C

Verim: 1.8g (56%)

Renk: Yeşil

Çözünürlük: THF, CHCl₃, EtOH, MeOH, DMF, DMSO

M_A: 278g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3510 (karboksilik asit OH), 3083–3062 (aril CH), 2970–2932

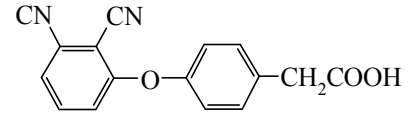
(alkil CH), 2230 (CN), 1705 (C=O), 1600–1548 (C=C), 1250 (Ar–O–Ar)

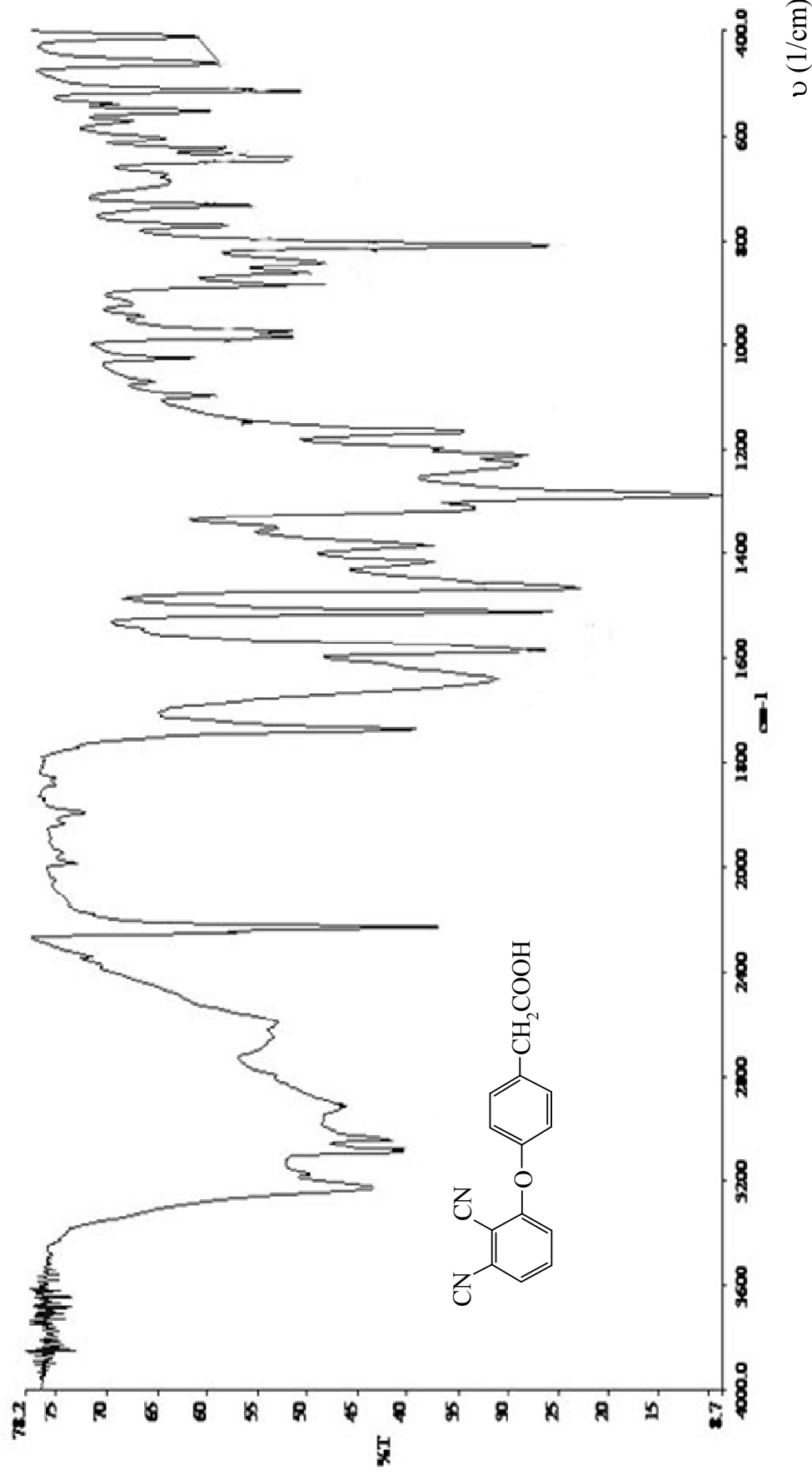
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.10⁻⁴M): 310 (3.78).

Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M), λ_{em}:351 nm, (EX) (1.10⁻⁶M), λ_{ex}:353 nm

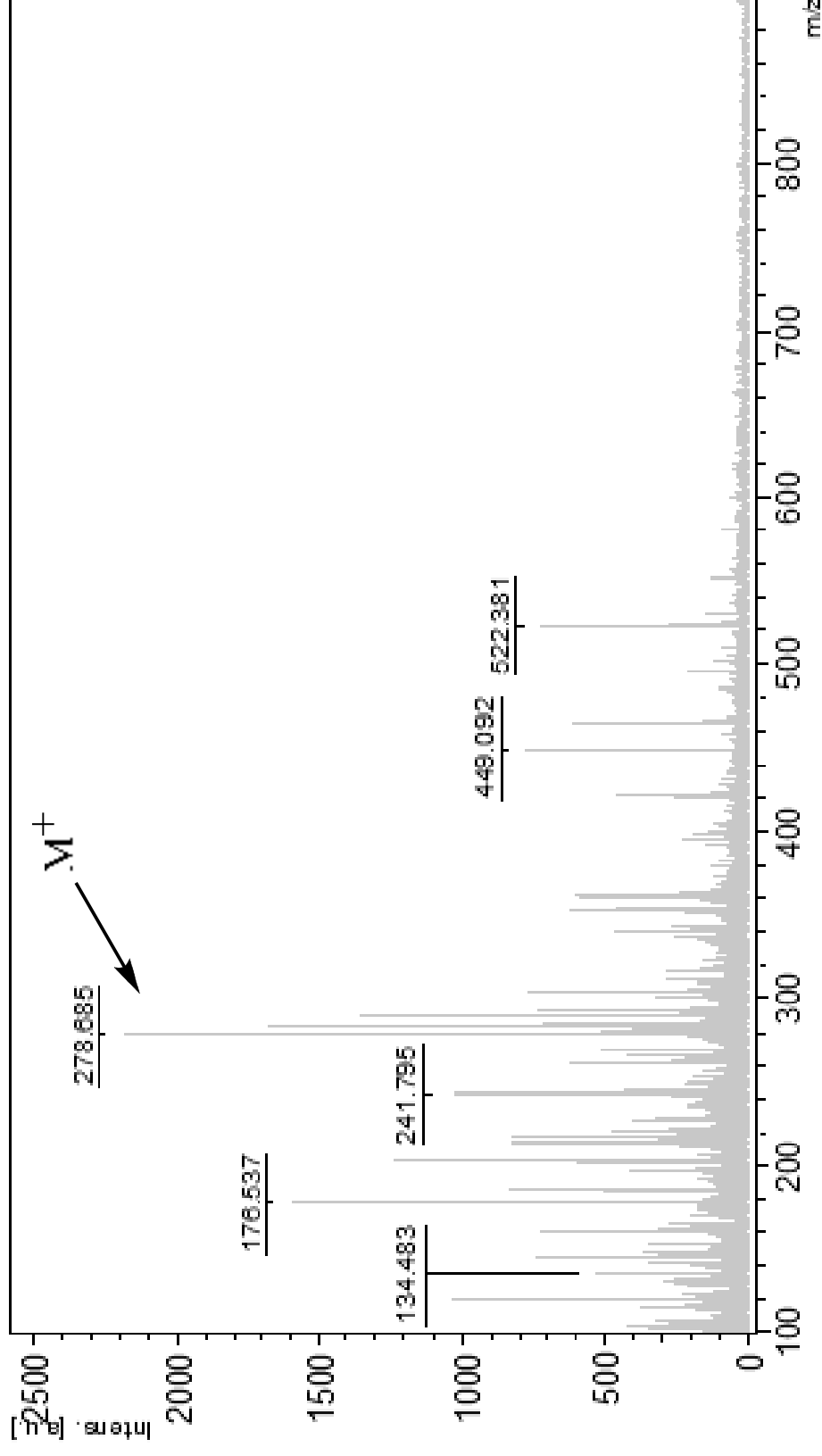
(5 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=41

MS (MALDI-TOF): *m/z* 278 [M]⁺

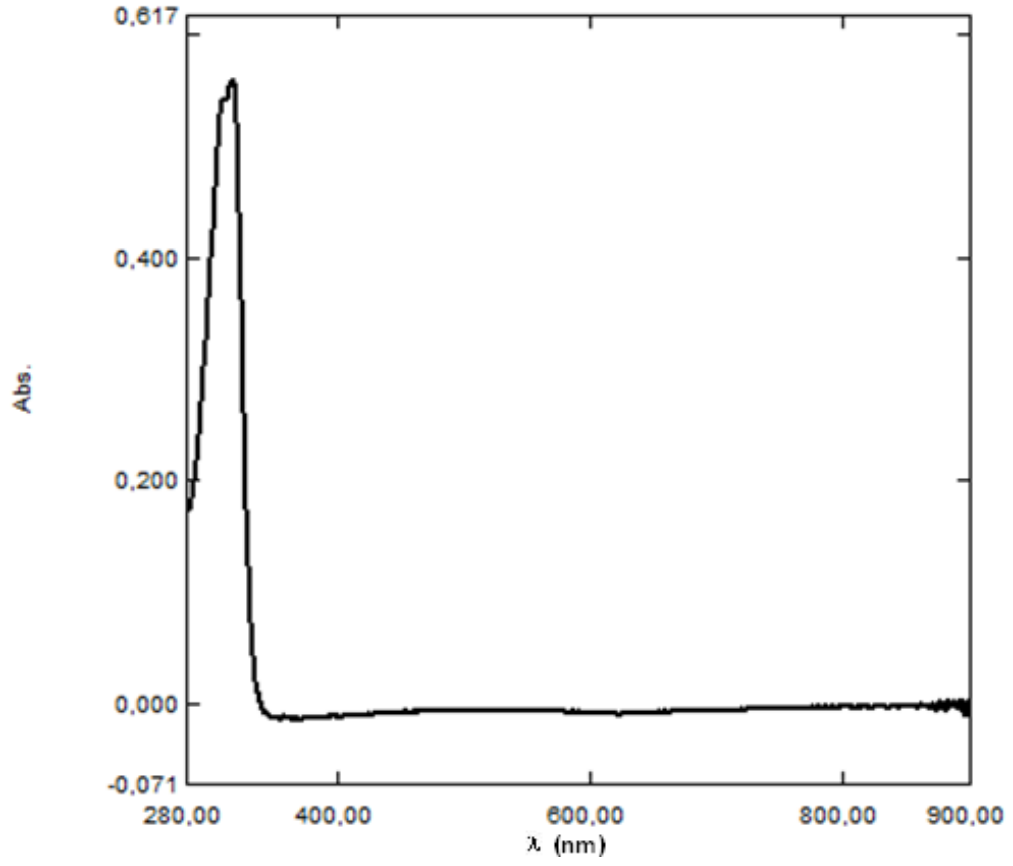




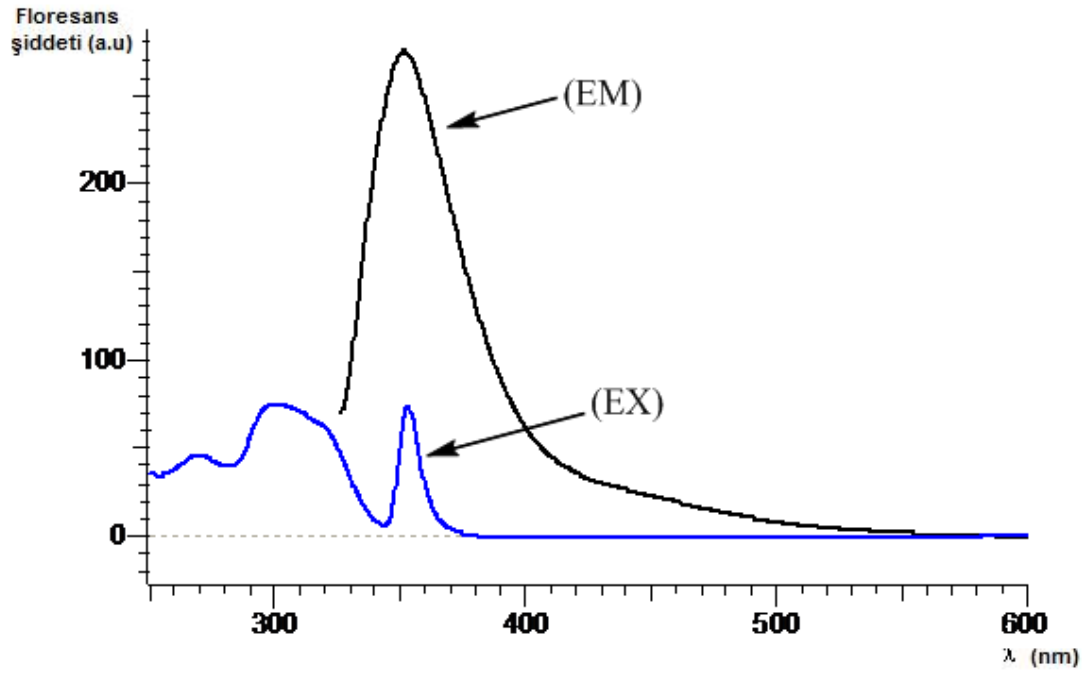
Şekil III-S.154 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.155 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

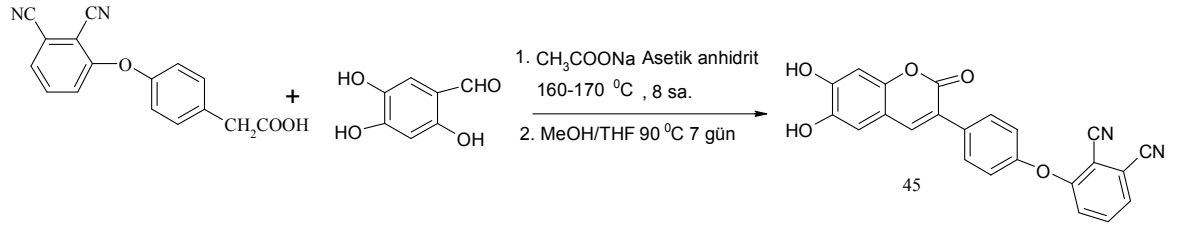


Şekil III-S.156 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.157 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit Floresans Spektrumu

III.2.45 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (45) Sentezi



Şekil III.45 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi

Reaksiyon balonu içine 1.8g (0.006 mol) *p*-(2,3-disiyanofenoksi)fenilasetik asit, 0.997g (0.006 mol) 2,4,5-trihidroksibenzaldehit, 2.65g (0.032 mol) CH₃COONa konur üzerine 15 ml asetik anhidrit ilave edilerek reaksiyon inert ortamda 160-170 °C de 8 saat devam ettirilir, 8 saat sonunda balon oda sıcaklığına soğutulur ve içine buz parçaları atılarak soğukta 1 gece karıştırılır, çöken ürün süzülür, asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, oluşan ürün ikinci aşamada balona alınır üzerine 70-80 ml MeOH/THF ilave edilir, ortam asidik olana kadar sey. HCl ile asitlendirilir ve bir geri soğutucu takılarak inert ortamda 80-90 °C de 1 hafta karıştırılır, reaksiyon sonunda oluşan deasetilleme ürününü saflaştırmak için CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.55 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel

Sonuçları

Molekül Formülü: C₂₃H₁₂N₂O₅

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 2.36g (92%)

Renk: Sarı

Çözünürlük: EtOH, MeOH, THF, DMF, DMSO

M_A: 396g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3461-3398 (OH), 3098 (Ar-H), 2923-2898 (alkil-CH), 2240 (C≡N), 1707 (C=O lakton), 1632 (C=C), 1586-1492 (Ar C=C), 1244 (Ar-O-Ar)

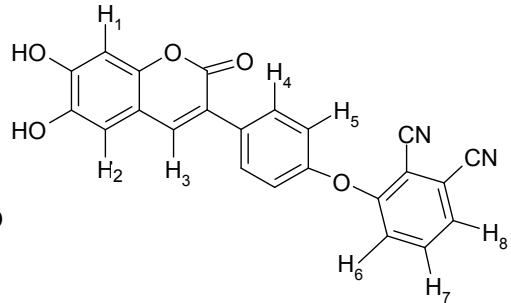
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.01.10⁻⁵M): 360 (4.30), 305 (4.13)

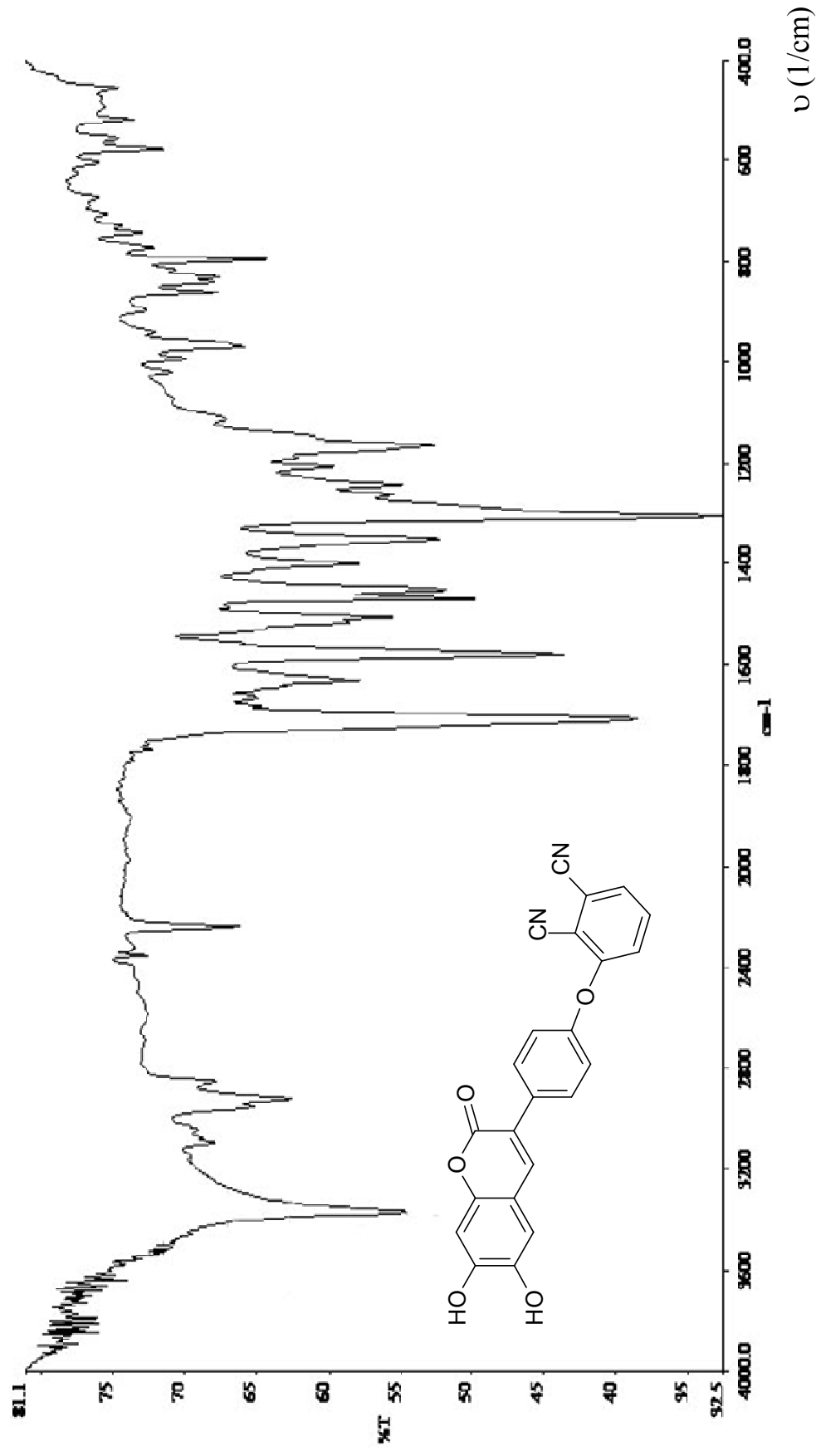
¹H-NMR (500 MHz; DMSO): δ_H, ppm 13.87 (s, 2H, OH), 7.09 (s, 1H, Ar-H₁), 6.80 (s, 1H, Ar-H₂), 8.17 (s, 1H, lakton-H₃), 7.61 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₄), 7.32 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₅), 7.38 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₆), 7.87 (t, 1H, Ar-H₇), 7.22 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₈)

Fluoresans Data: (EM) (1.01.10⁻⁵M), λ_{em}:446 nm, (EX) (1.01.10⁻⁶M), λ_{ex}:365 nm

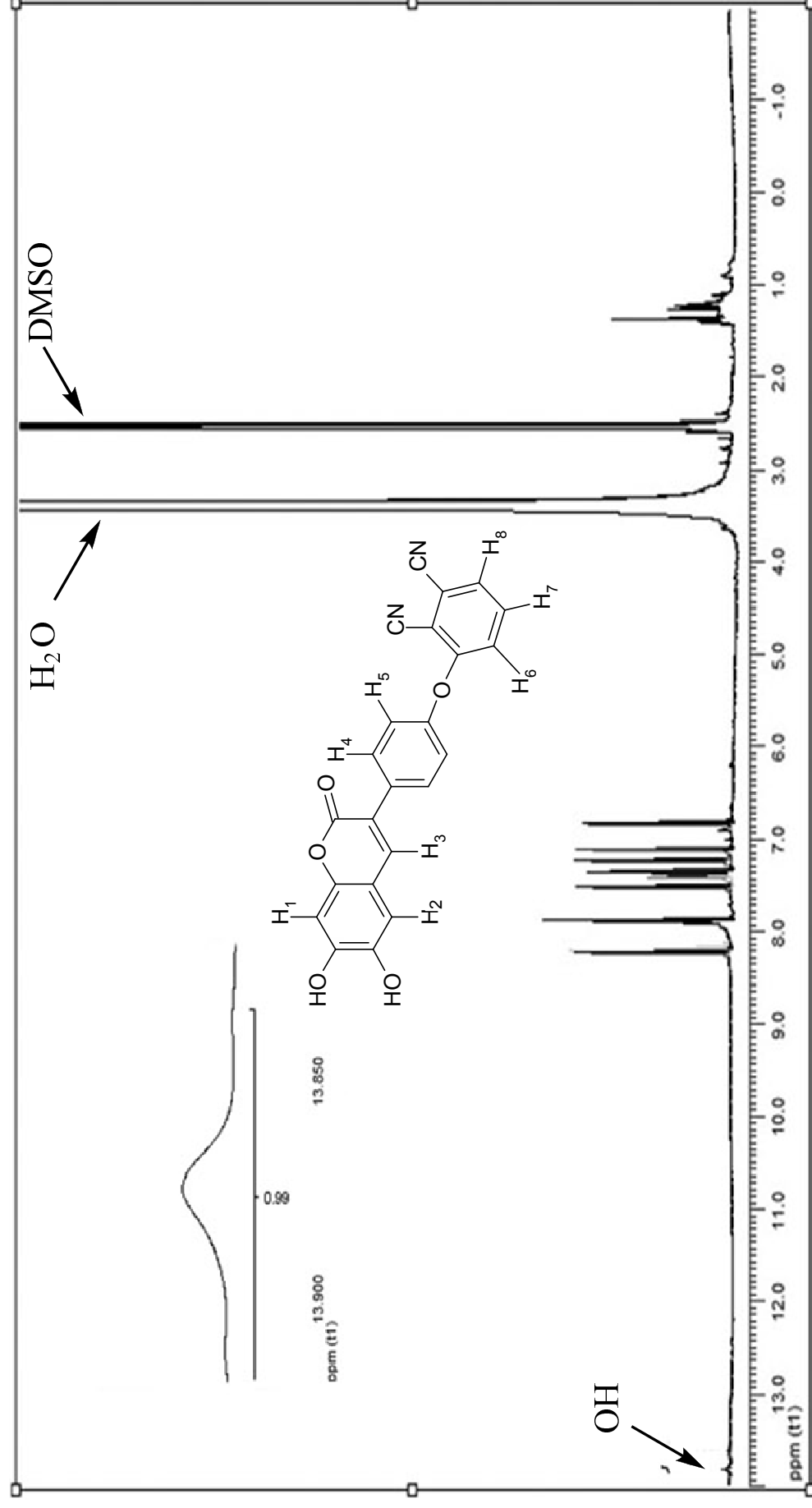
(5 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=86

MS (MALDI-TOF) m/z:396 [M]⁺

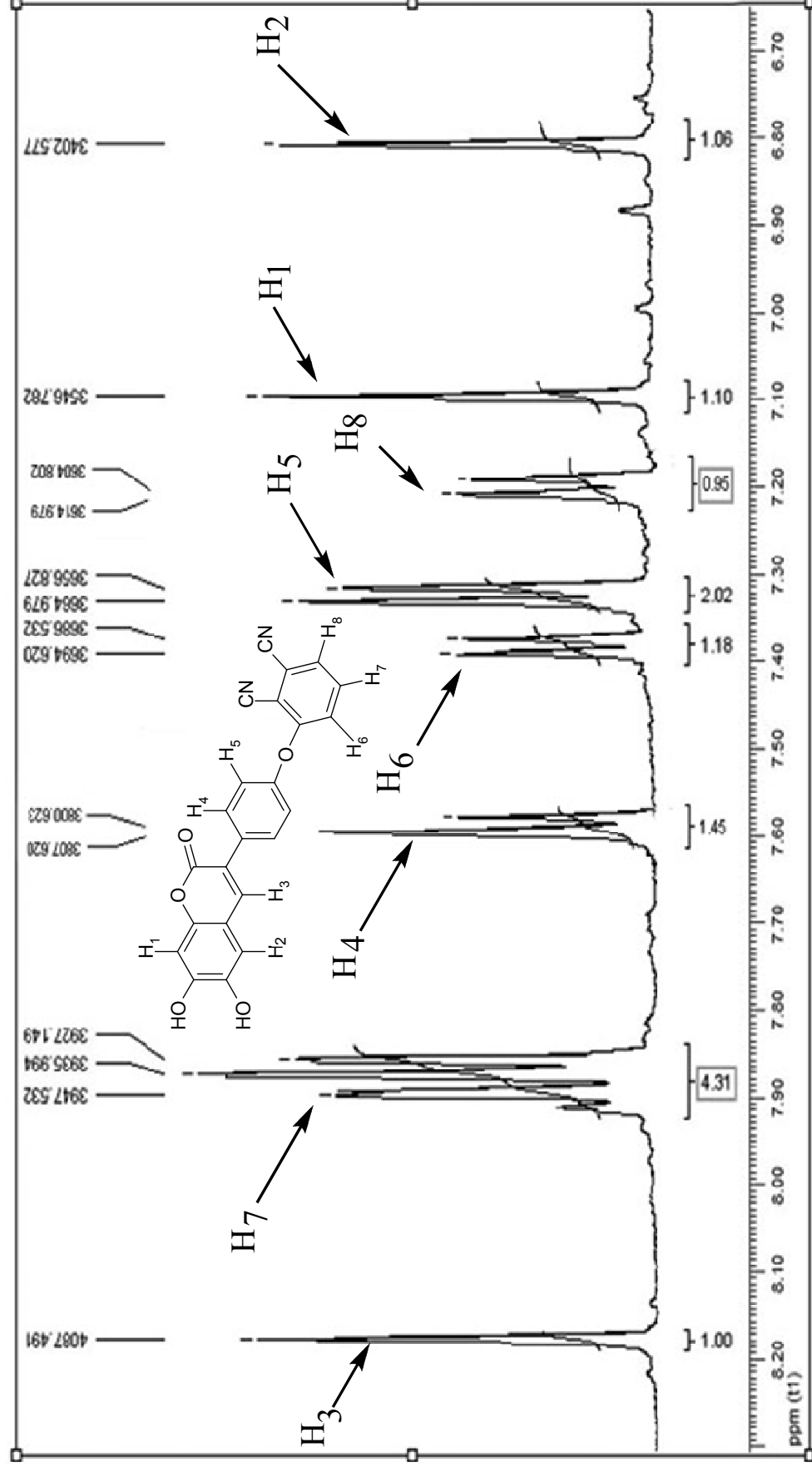




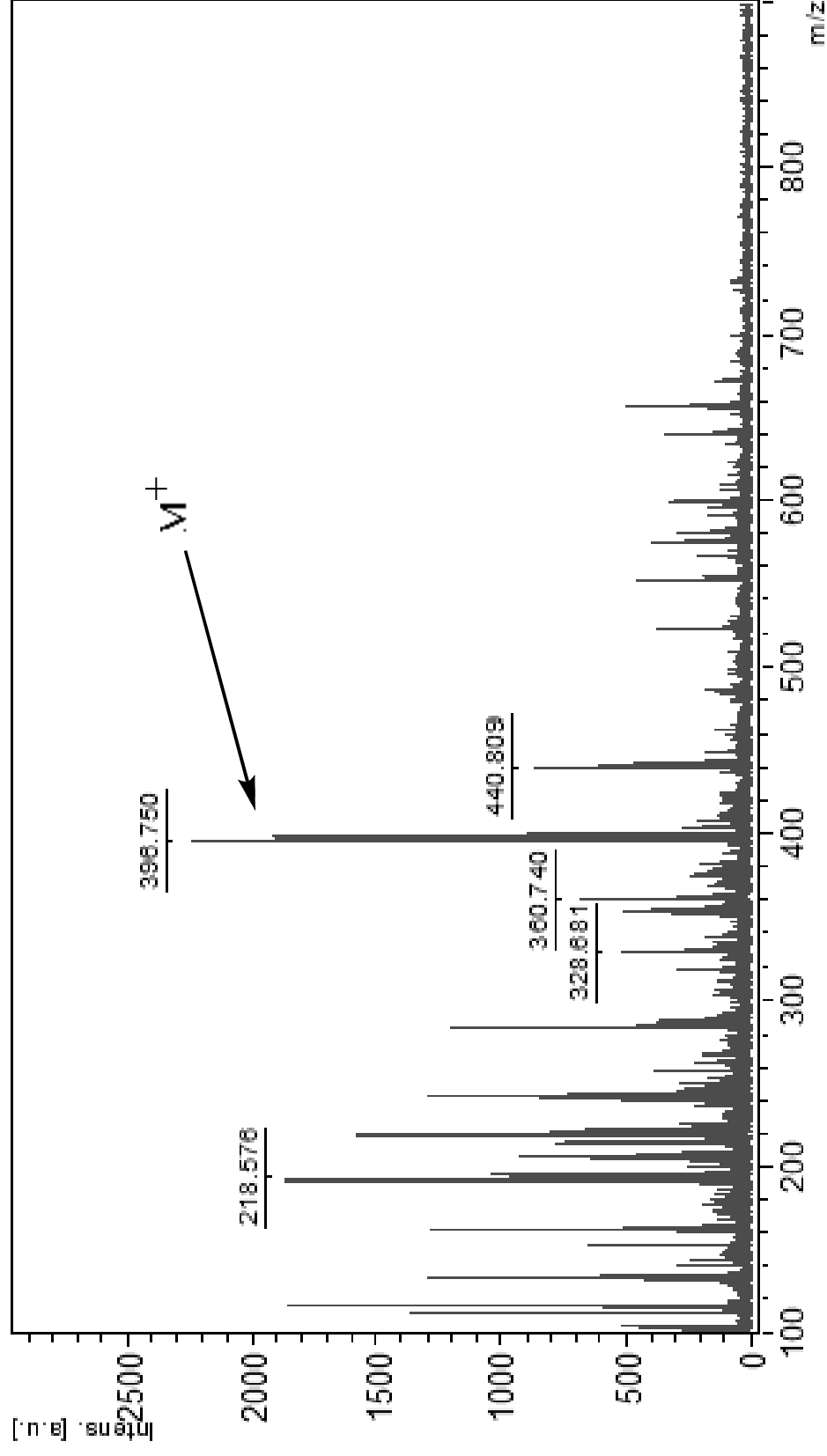
Şekil III-S.158 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu



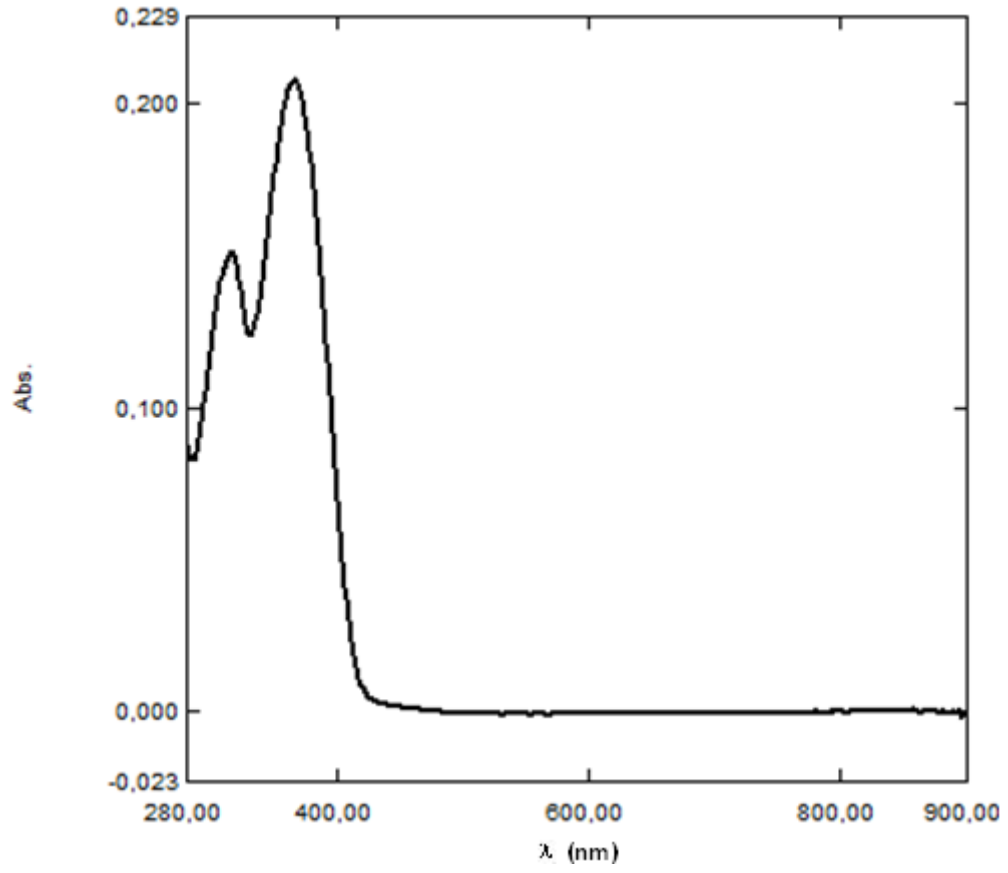
Şekil III-S.159 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



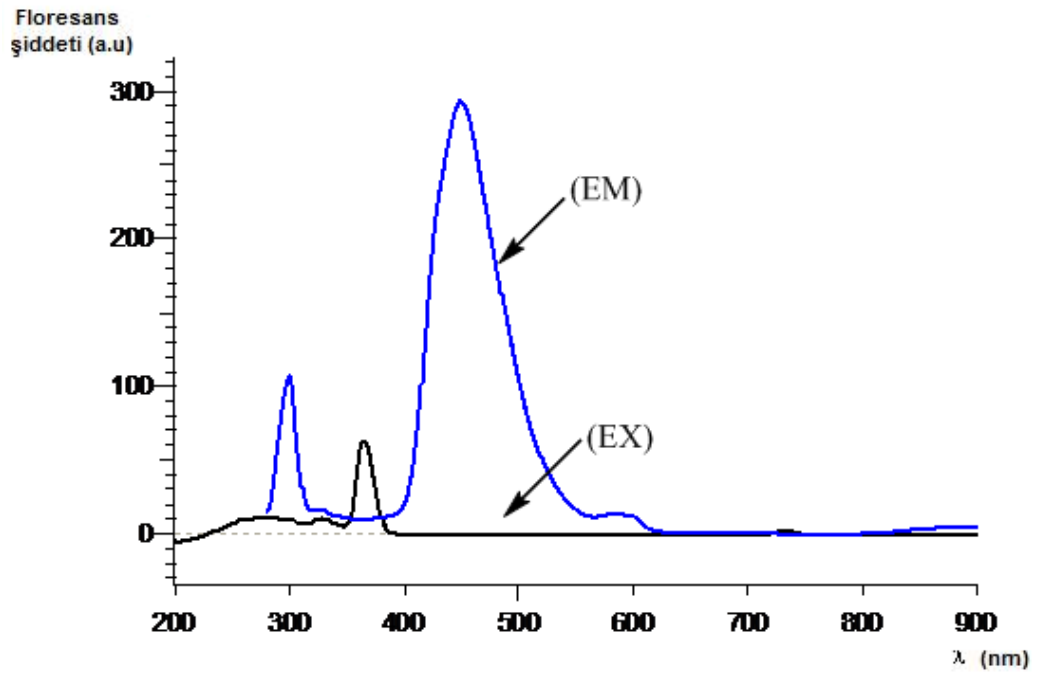
Şekil III-S.159 devam 6,7-Dihidroksi-3-[p-(2,3'-disyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.160 6,7-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

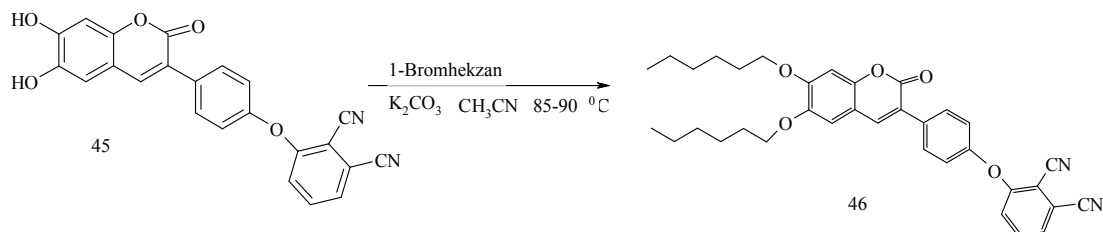


Şekil III-S.161 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.162 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.2.46 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (46) Sentezi

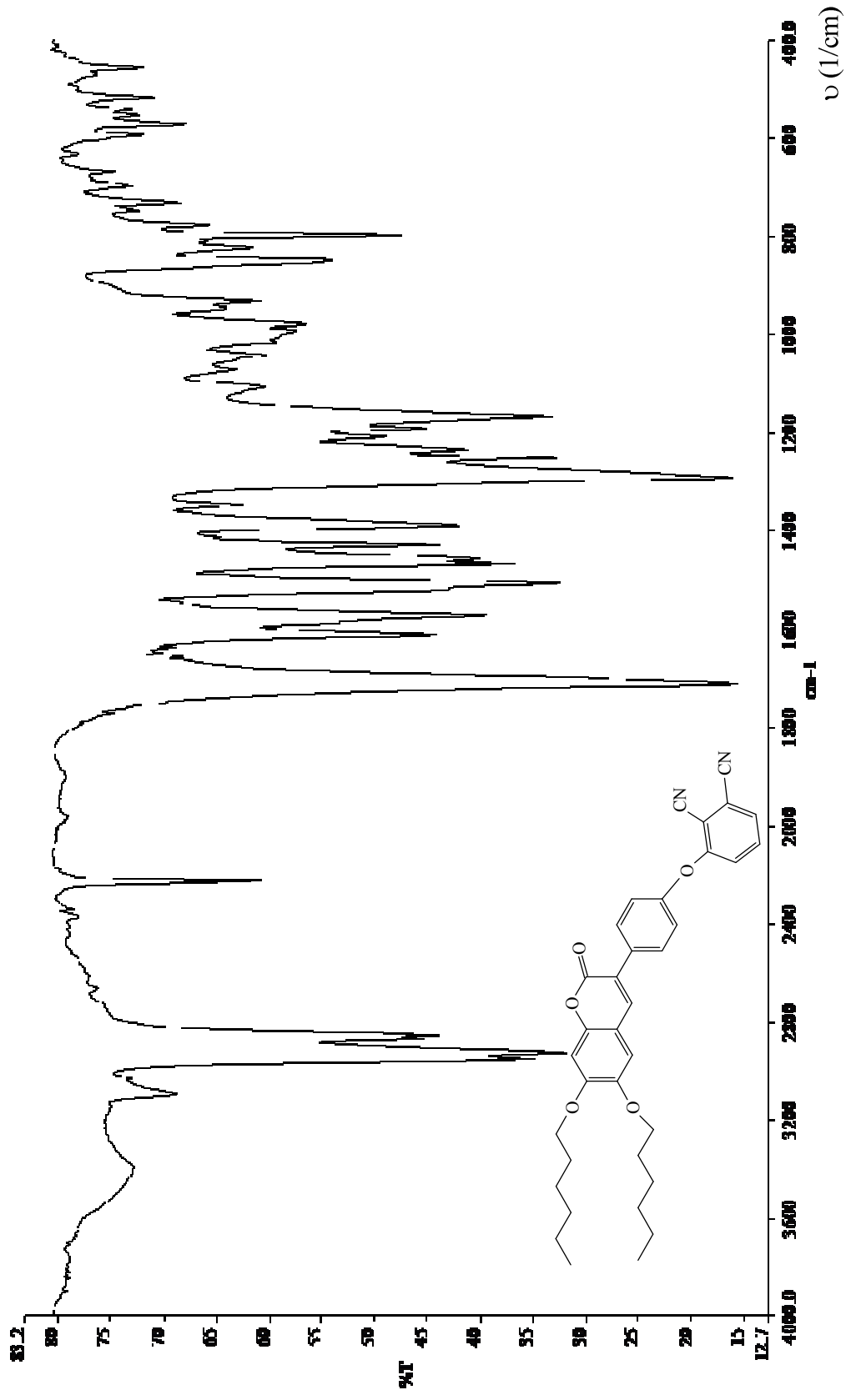


Şekil III.46 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi

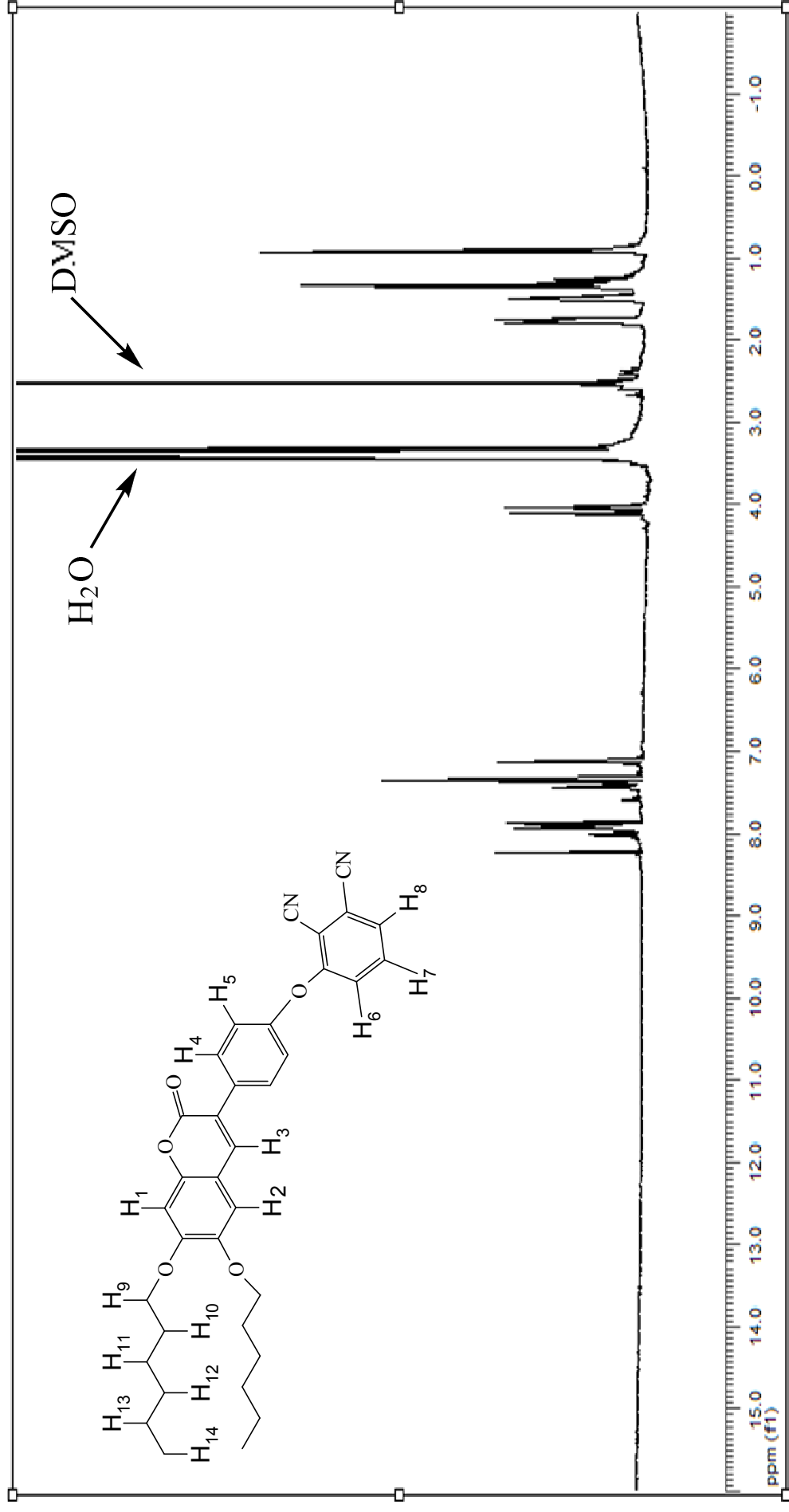
100 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine 1g (0.0025 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 0.75 ml 1-bromohekzan (0.833g, d: 1.11g/ml, 165g/mol, 0.005 mol) ve 0.696g (0.005 mol) K₂CO₃ konur, üzerine 20 ml kuru DMF ve tetrabütil amonyum bromür (0.02g) eklenerek inert ortamda 5 gün 80-90 °C de tutulur, 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür ve sey. HCl ile asitlendirilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, desikatörde kurutulur, ürünü saflaştırmak için CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.56 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları

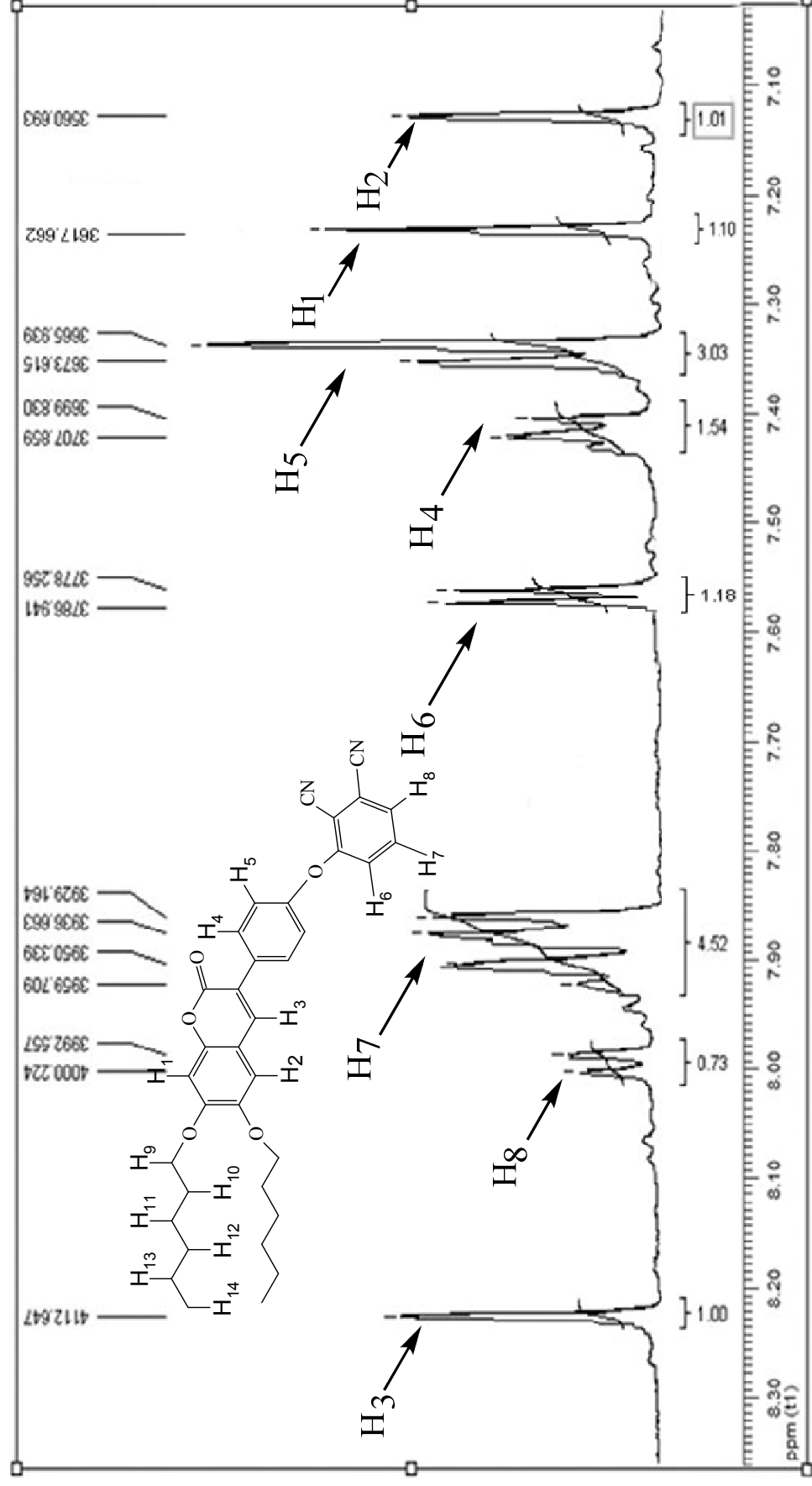
Molekül Formülü: C ₃₅ H ₃₆ N ₂ O ₅	
Erime Noktası: 167-171 °C	
Verim: 1.50g (97%)	
Renk: Bej	
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	
M_A: 564g/mol	
IR ν(cm⁻¹): 3097 (aril CH), 2955-2830 (alkil CH), 2228 (CN), 1709 (C=O) 1612 (C=C), 1571-1467 (C=C), 1233 (Ar-O-Ar)	
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.063.10⁻⁵M): 360 (4.32), 323 (4.06)	
¹H-NMR (500 MHz, DMSO) : δ_H, ppm 7.23 (s, 1H, Ar-H ₁), 7.12 (s, 1H, Ar-H ₂), 8.20 (s, 1H, lakton-H ₃), 7.40 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H ₄), 7.34 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₅), 7.56 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₆), 7.88 (t, 1H, Ar-H ₇), 7.99 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₈), 4.02 (t, 4H, OCH ₂), 1.75 (m, 4H, OCCH ₂), 1.47 (m, 4H, OCCCH ₂), 1.34 (m, 8H, OCCC(CH ₂) ₂), 1.34 (t, 3H, CH ₃), 0.90 (t, 3H, CH ₃)	
Fluoresans Data: (EM) (1.063.10 ⁻⁵ M), λ _{em} :448 nm, (EX) (1.063.10 ⁻⁶ M), λ _{ex} :364 nm (5 slitt) (THF), Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =88	
MS (MALDI-TOF) m/z: 564 [M] ⁺ , 642 [M+2K] ⁺	



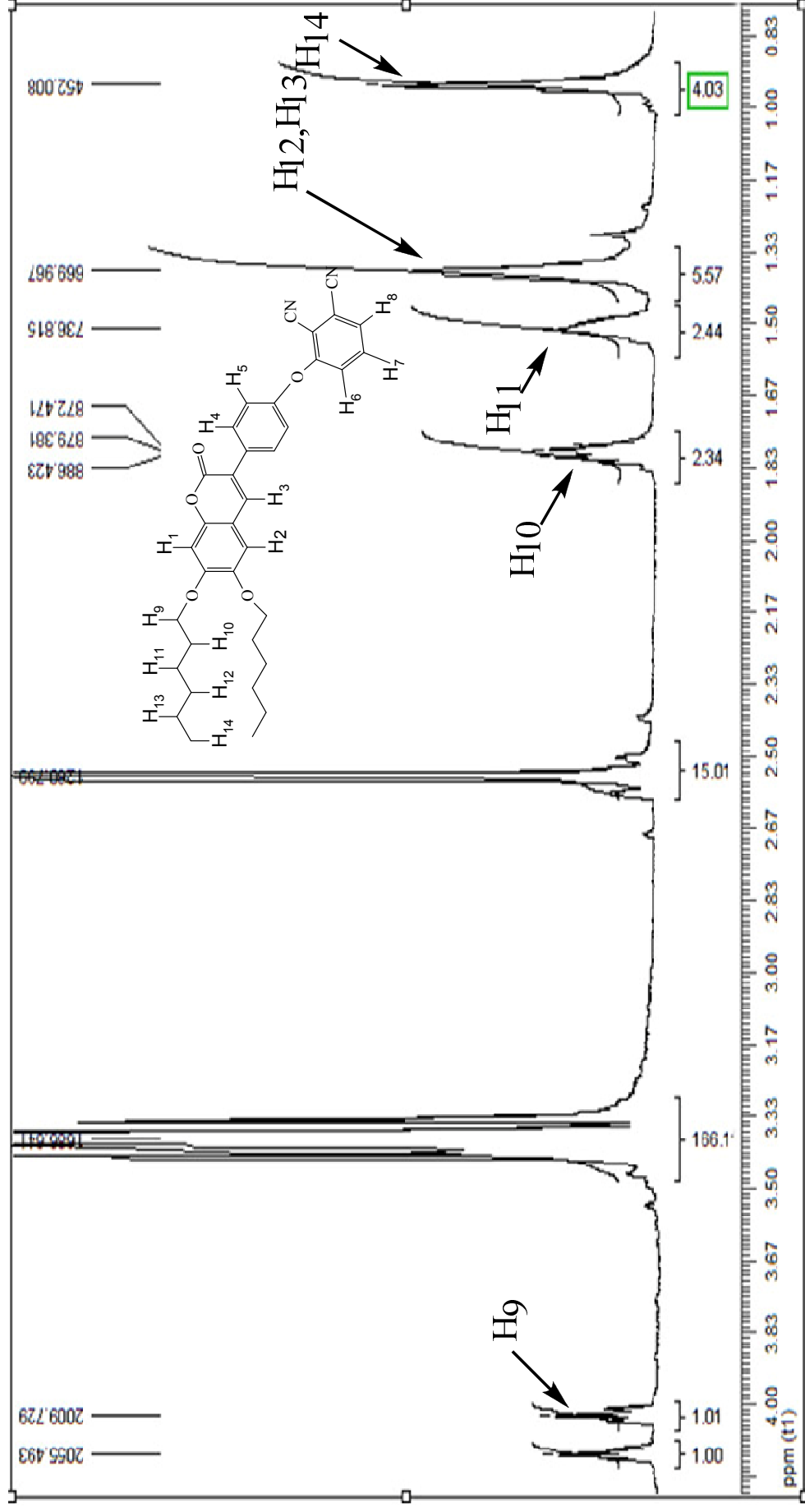
Şekil III-S.163 6,7-Dihexziloksi-3-[*p*-(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi



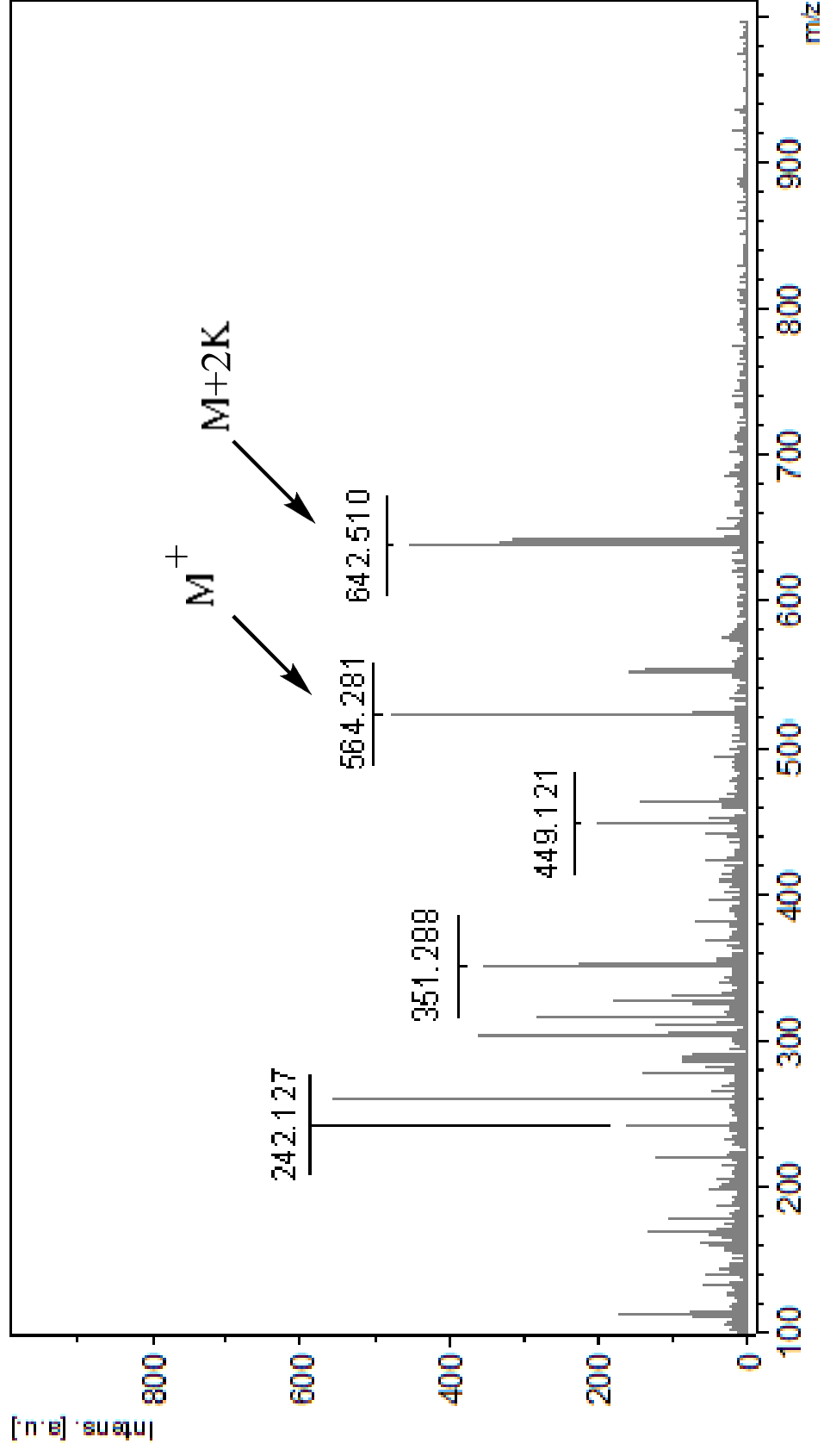
Şekil III-S.164 6,7-Dihexziloksi-3-[*p*-(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



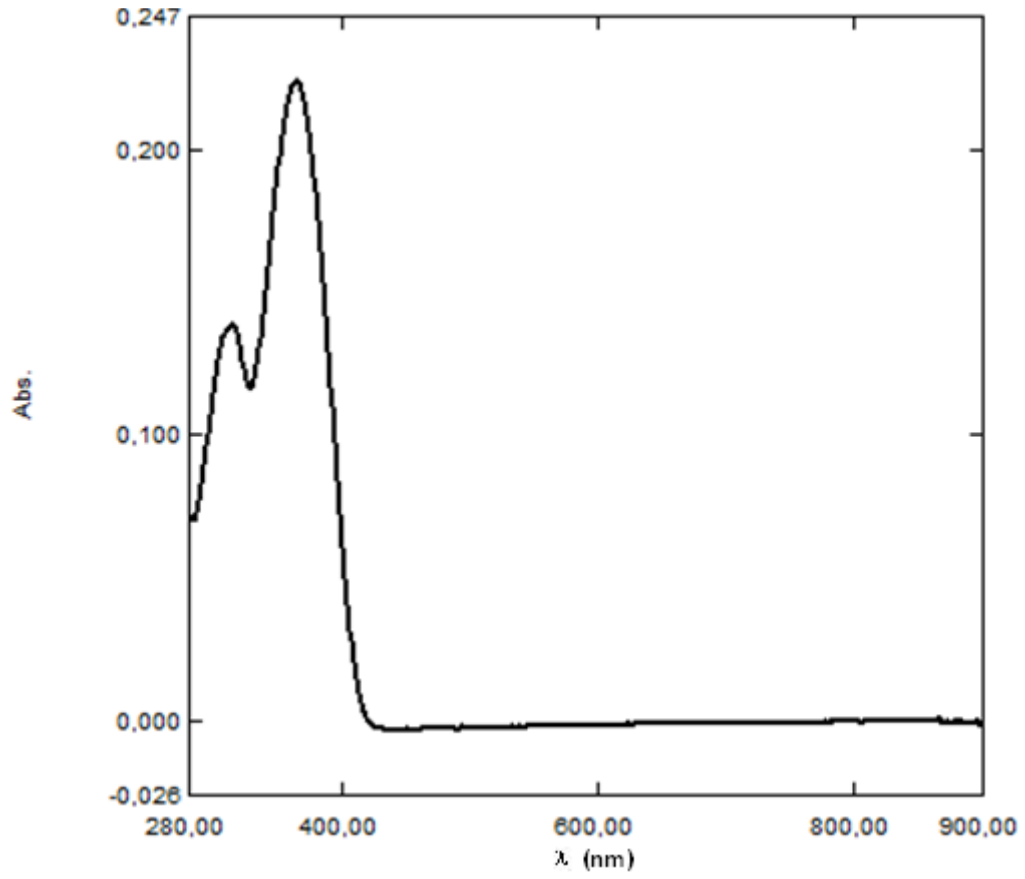
Şekil III-S.164 devam 6,7-Dihexziloksi-3-[p-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



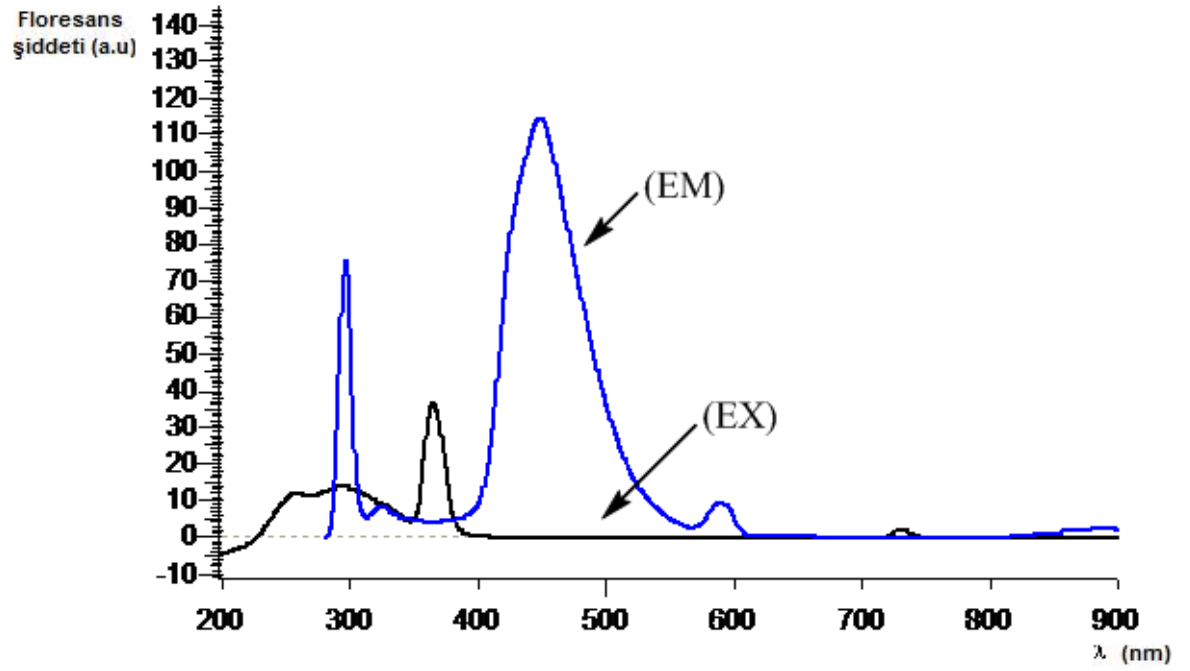
Şekil III-S.164 devam 6,7-Dihexziloksi-3-[*p*-(2,3'-disiyano-fenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil III-S.165 6,7-Dihexziloksi-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı

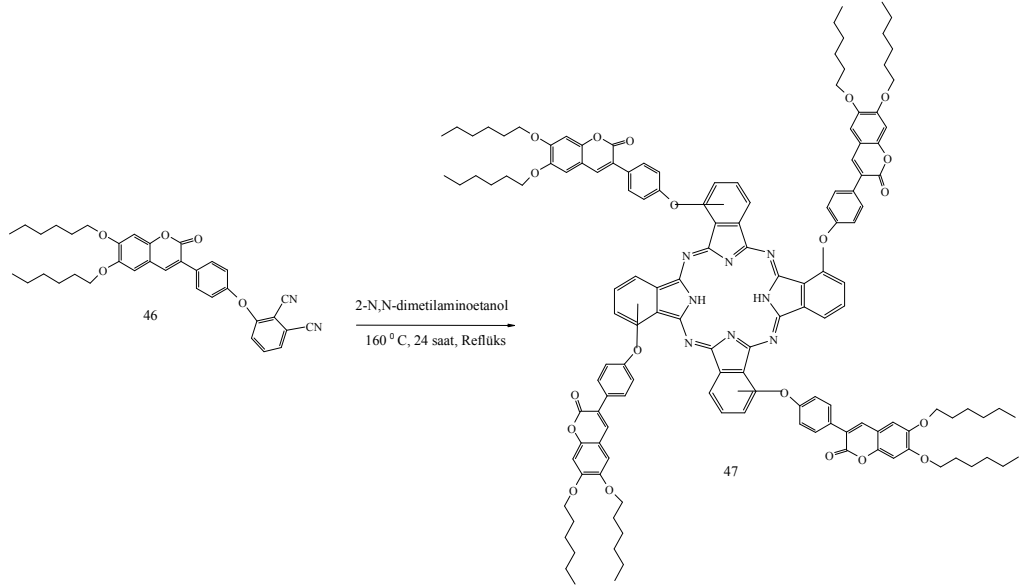


Şekil III-S.166 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.167 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.2.47 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]
Metalsiz Ftalosiyanin (**47**) Sentezi

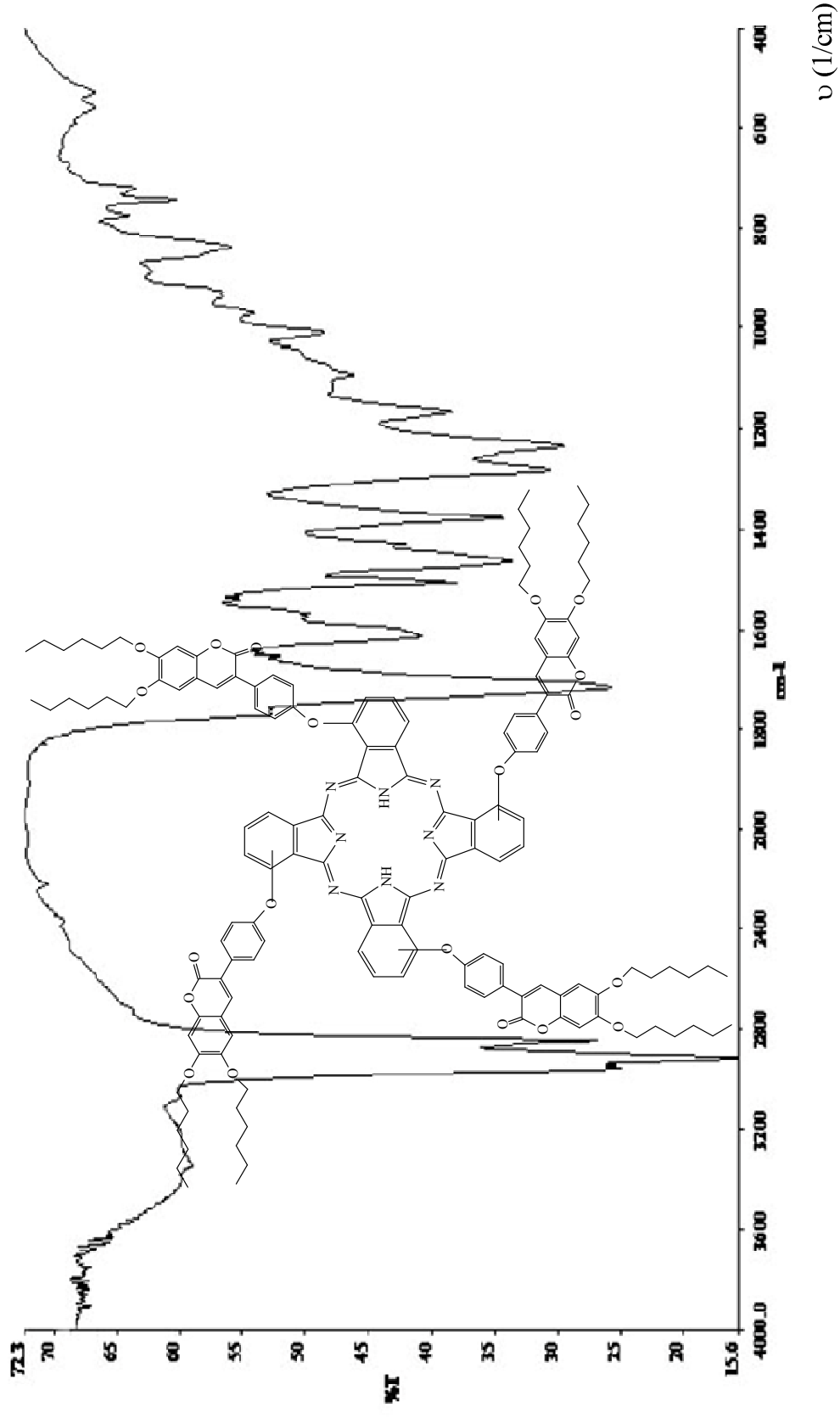


Şekil III.47 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

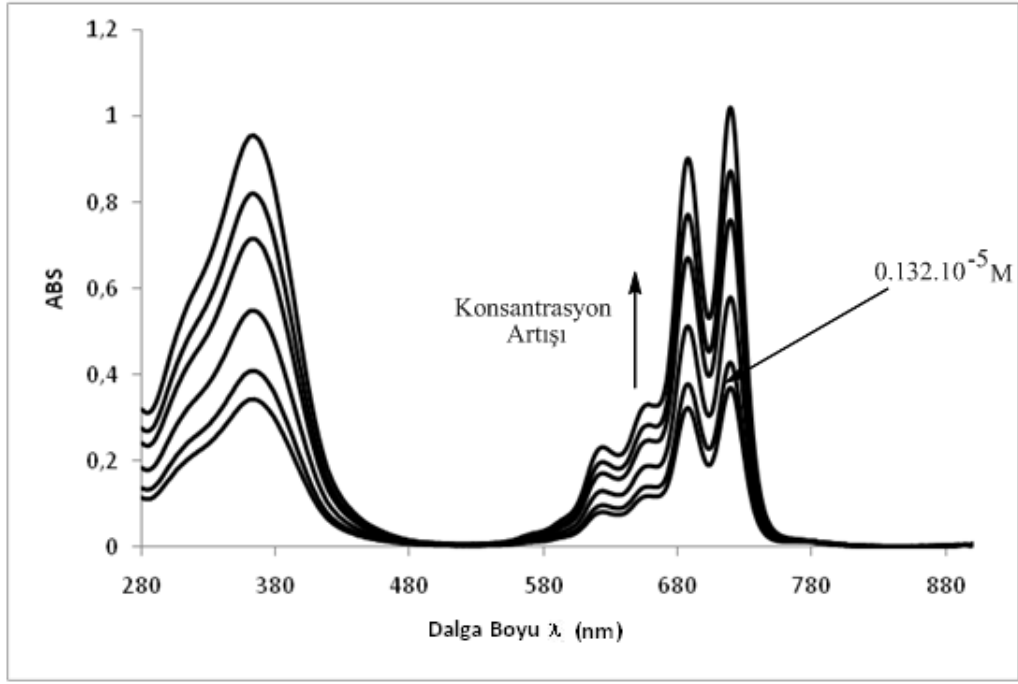
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00017 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 48 saat reaksiyon devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, asetonitril, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH ve su ile yıkanarak ürün kurumaya bırakılır.

Tablo III.57 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

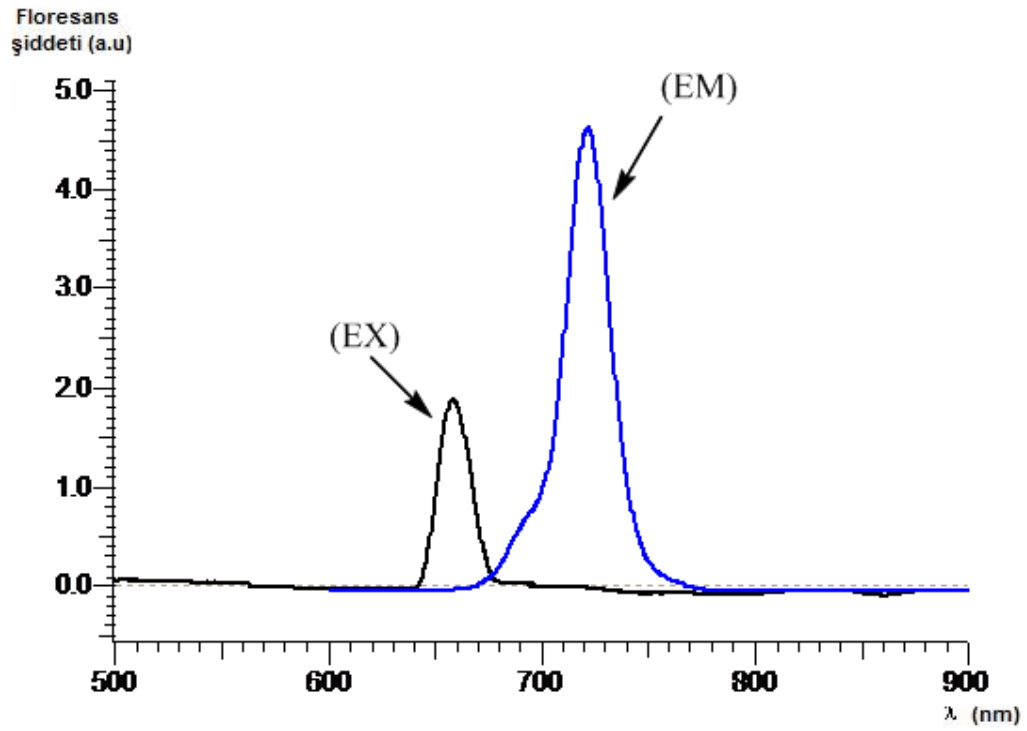
Molekül Formülü: C ₁₄₀ H ₁₄₆ N ₈ O ₂₀
Erime Noktası: >300 °C
Verim: 0.07g (70%)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , DMF, DMSO
M_A: 2258g/mol
IR ν(cm⁻¹): 3250 (NH), 3068-3049 (aril CH), 2925-2890 (alkil CH), 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1504-1462 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar)
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.328.10⁻⁵M): 717 (4.87), 685 (4.82), 354 (4.83)
Fluorescence data: (EM) (1.328.10 ⁻⁵ M), λ _{em} :722 nm, (EX) (0.265.10 ⁻⁶ M), λ _{ex} :658 nm (20 slitt) (THF), Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =5



Şekil III-S.168 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-diheksiloksi-3-(4-oksişeni)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



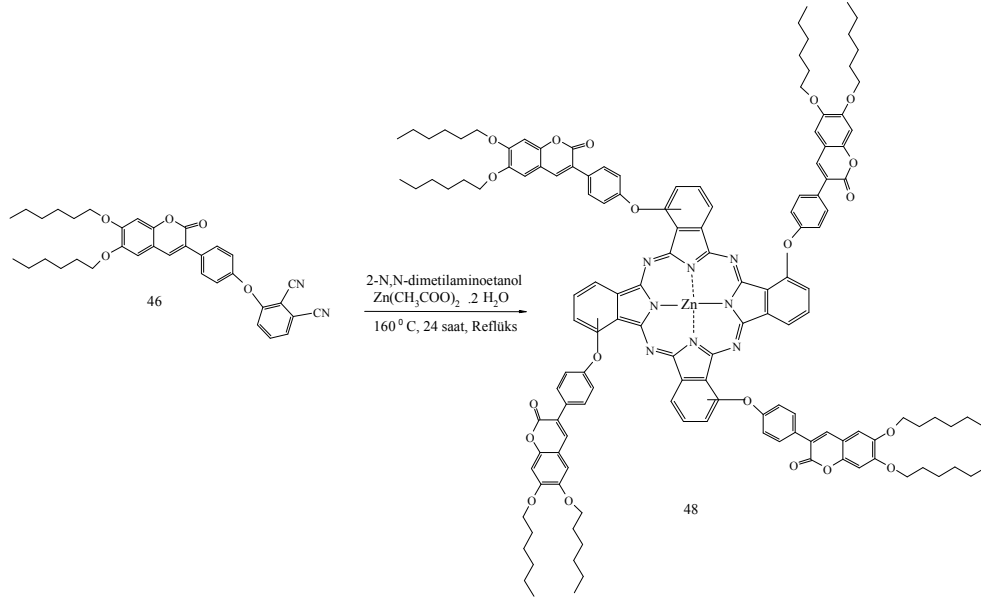
Şekil III-S.169 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.170 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.2.48 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin (48) Sentezi

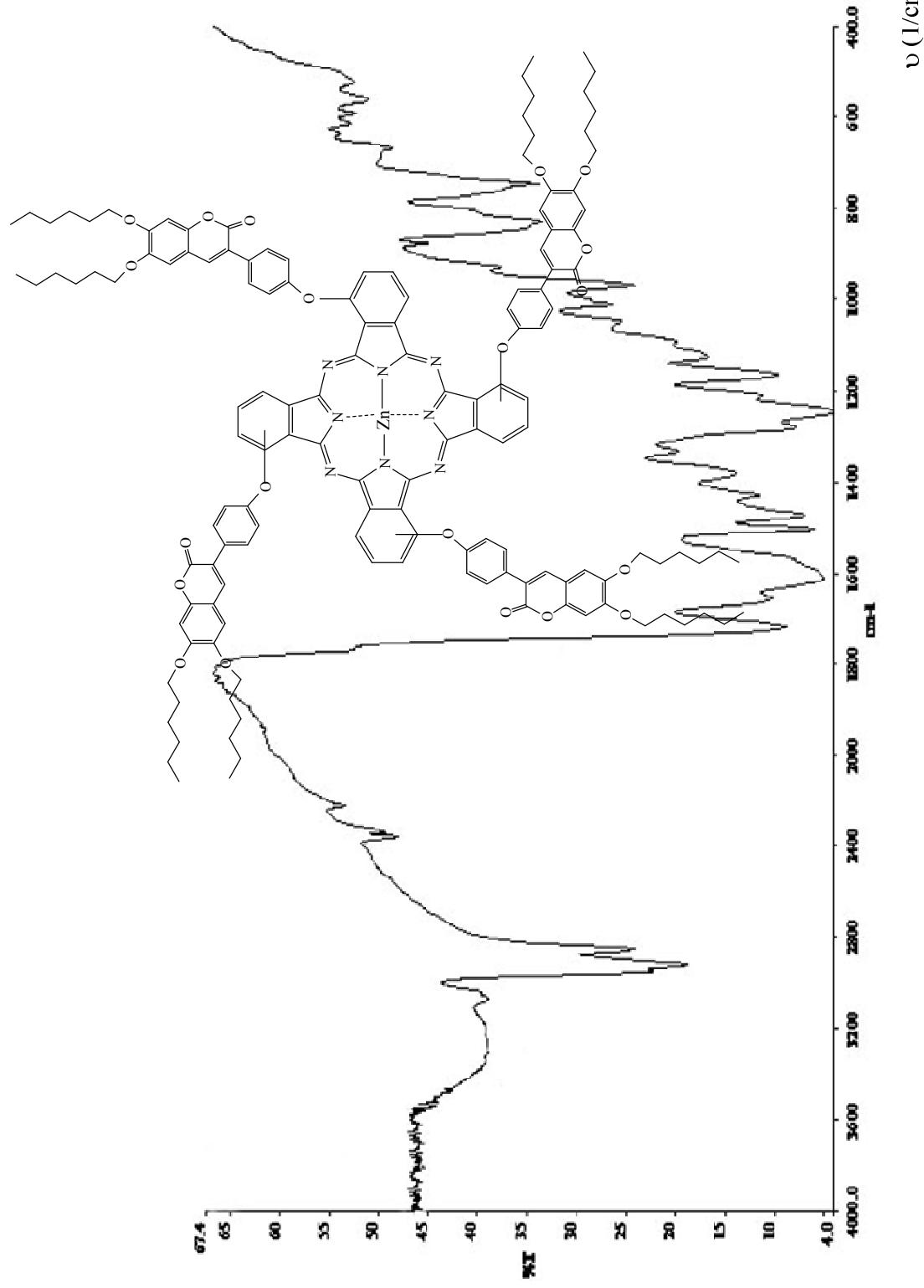


Şekil III.48 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

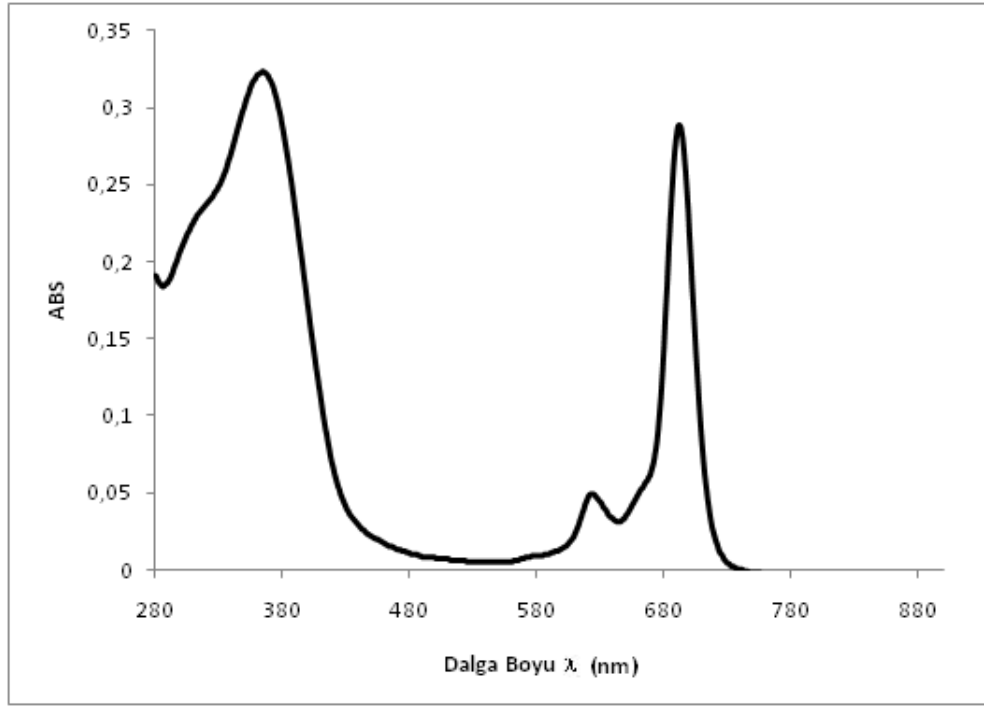
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.0097g (0.000045 mol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, CH_3COOH , su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

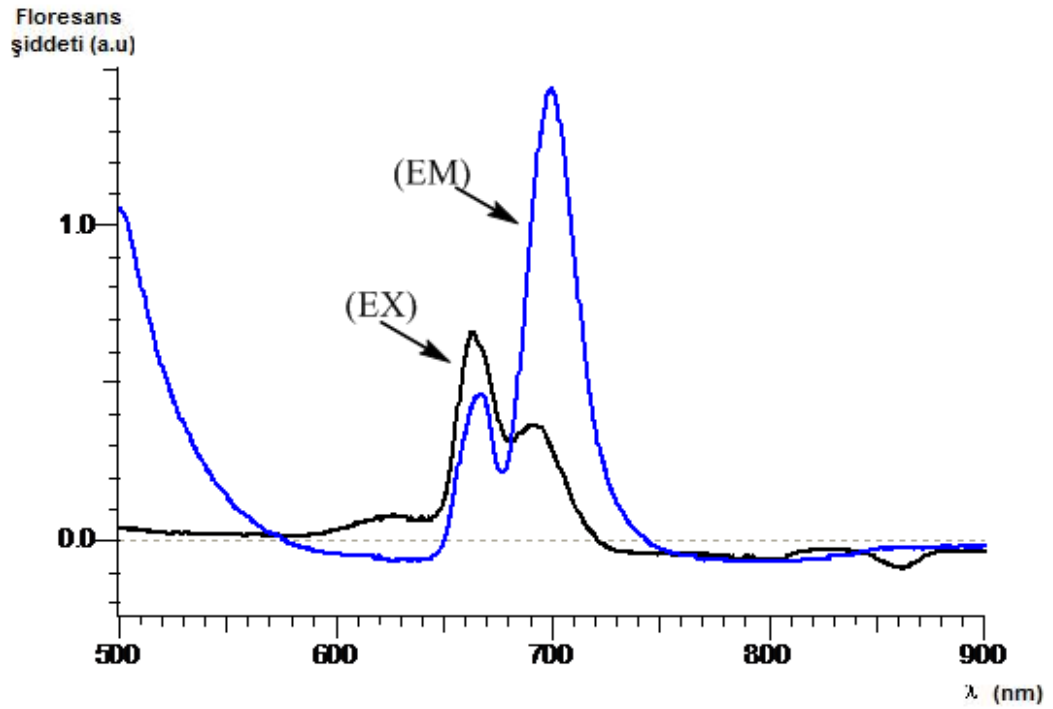
Molekül Formülü: $\text{C}_{140}\text{H}_{144}\text{N}_8\text{O}_{20}\text{Zn}$
Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$
Verim: 0.054g (53%)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: THF, DMF, DMSO
M_A: 2321g/mol
IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3114-3056 (aril CH), 2932-2895 (alkil CH), 1724 (C=O), 1633 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar)
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ϵ) (THF) ($1.290 \cdot 10^{-5}\text{M}$): 690 (4.34), 356 (4.38)
Fluorescence data: (EM) ($1,290 \cdot 10^{-5}\text{M}$), λ_{em} :700 nm, (EX) ($0.258 \cdot 10^{-6}\text{M}$), λ_{ex} :681 nm (20 slitt) (THF), Δ_{Stokes} : $\Delta_{\text{Em}} - \Delta_{\text{Qmax}} = 10$



Şekil III-S.171 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



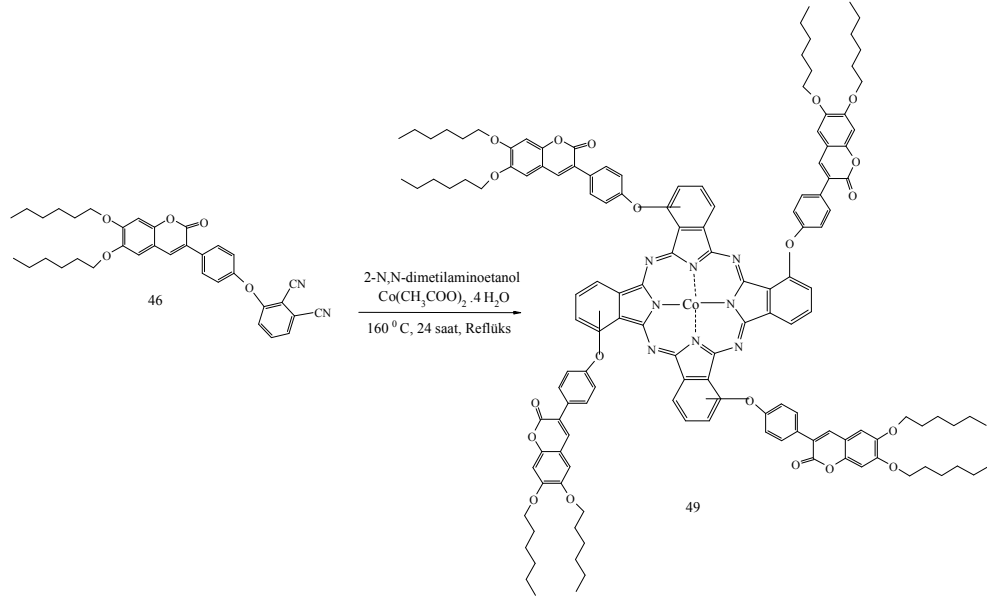
Şekil III-S.172 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.173 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.49 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Kobalt Metalli Ftalosiyenin (49) Sentezi



Şekil III.49 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.011g (0.000045 mol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon inert ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH, su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₄₀H₁₄₄N₈O₂₀Co

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.043g (%42)

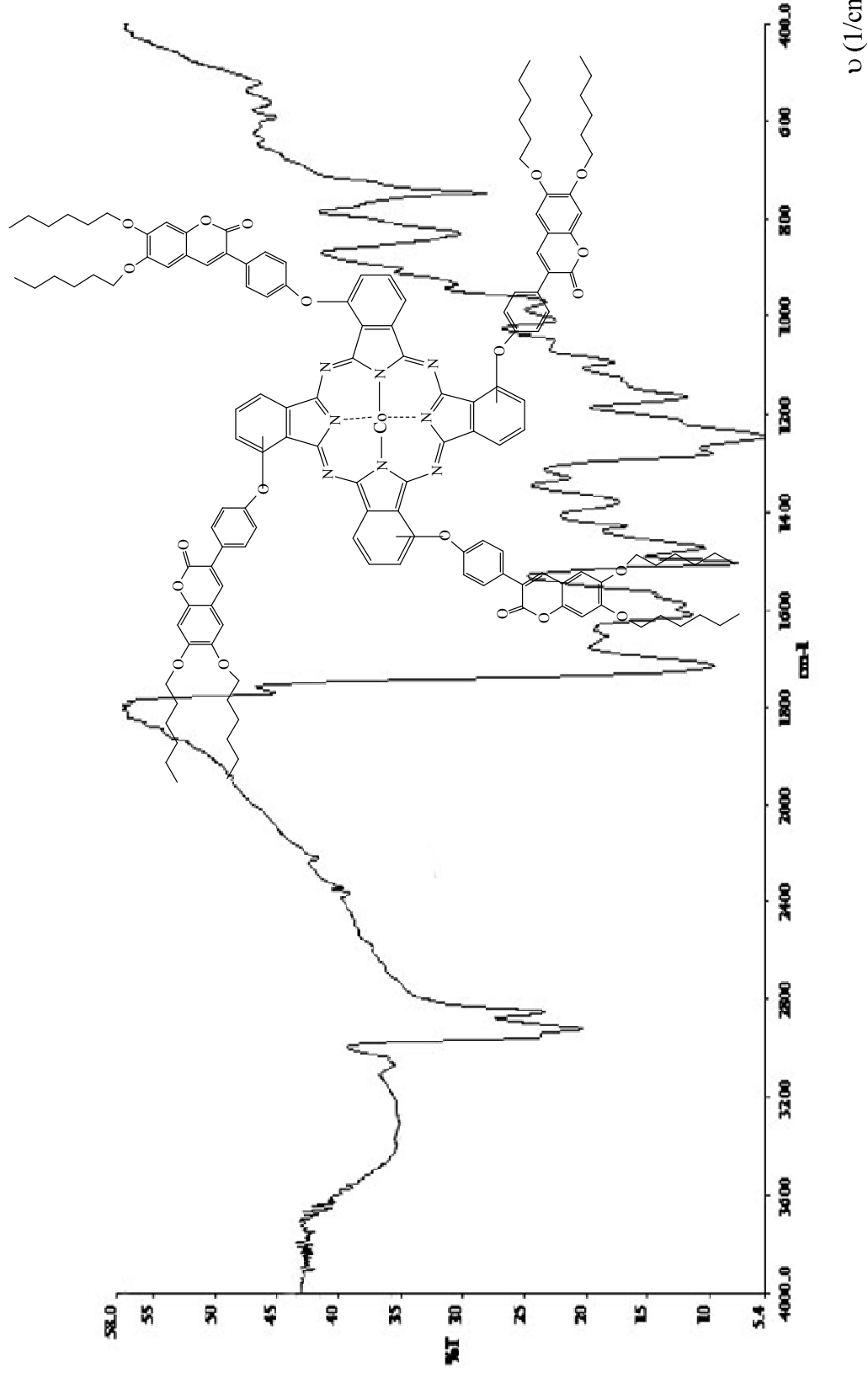
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

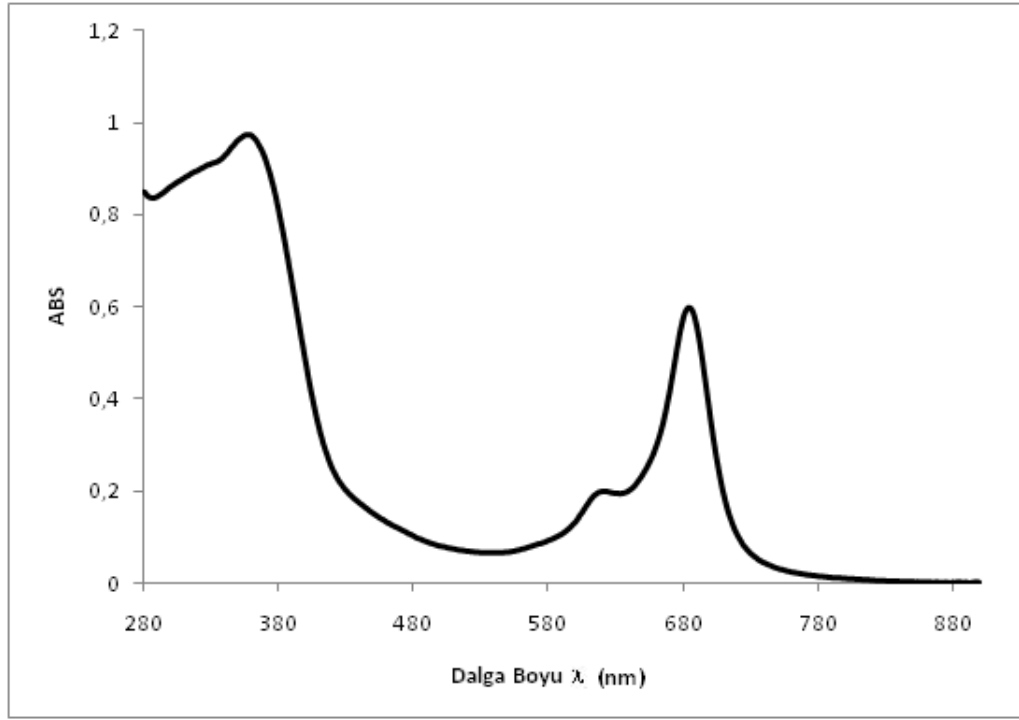
M_A: 2315g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3066-3028 (aril CH), 2934-2896 (alkil CH), 1722 (C=O), 1624 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.295.10⁻⁵M): 680 (4.65), 346 (4.86)



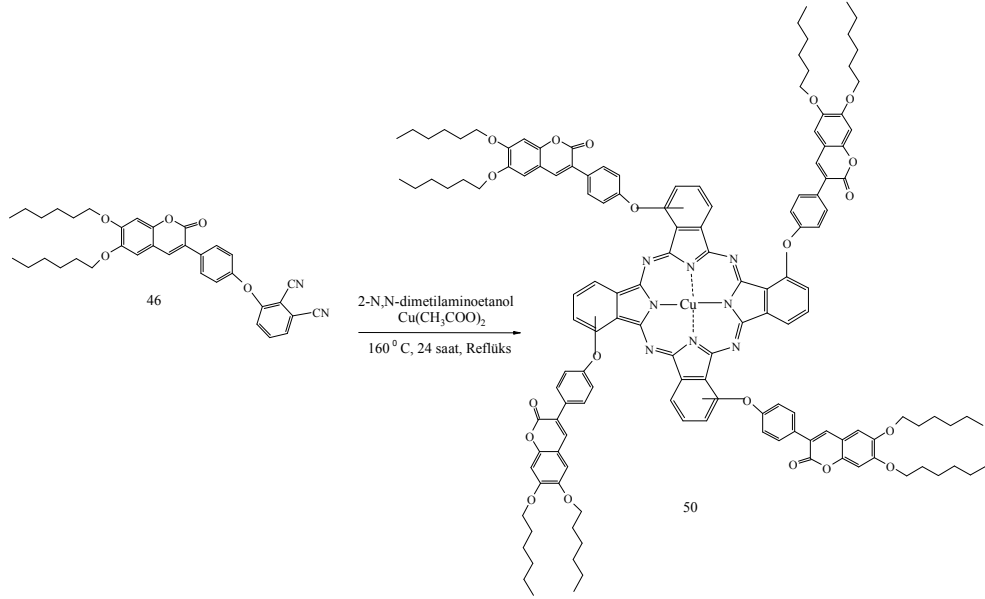
Şekil III-S.174 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.175 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.50 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (50) Sentezi



Şekil III.50 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018mmol) 6,7-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 0.0076g (0.000045 mol) Cu(CH₃COO)₂ konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon inert ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve ürünün çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, CH₃COOH, %24 lük NH₃, su ve aseton ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.60 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₄₀H₁₄₄N₈O₂₀Cu

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.041g (43%)

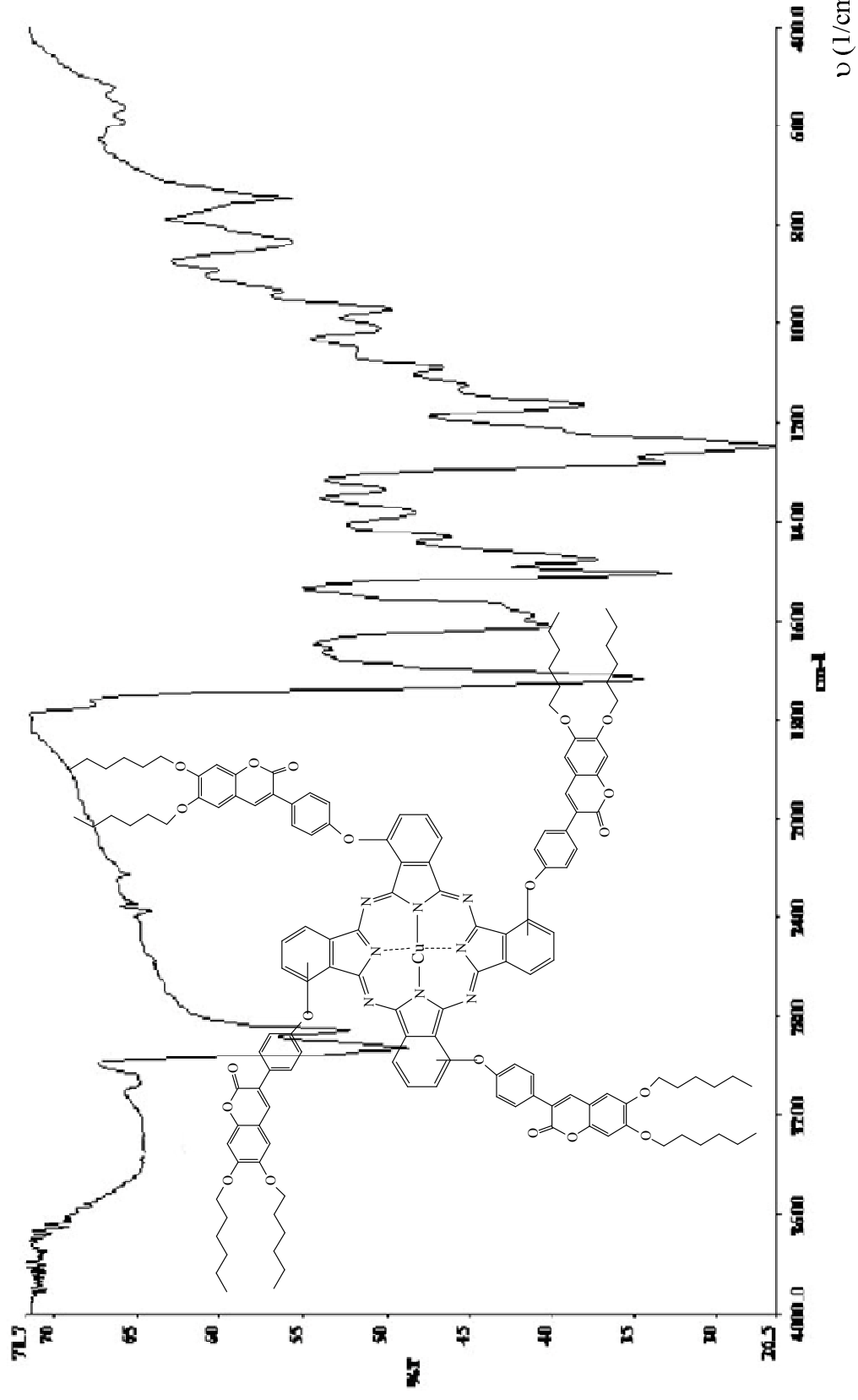
Renk: Yeşil

Çözünürlük: THF, DMF, DMSO

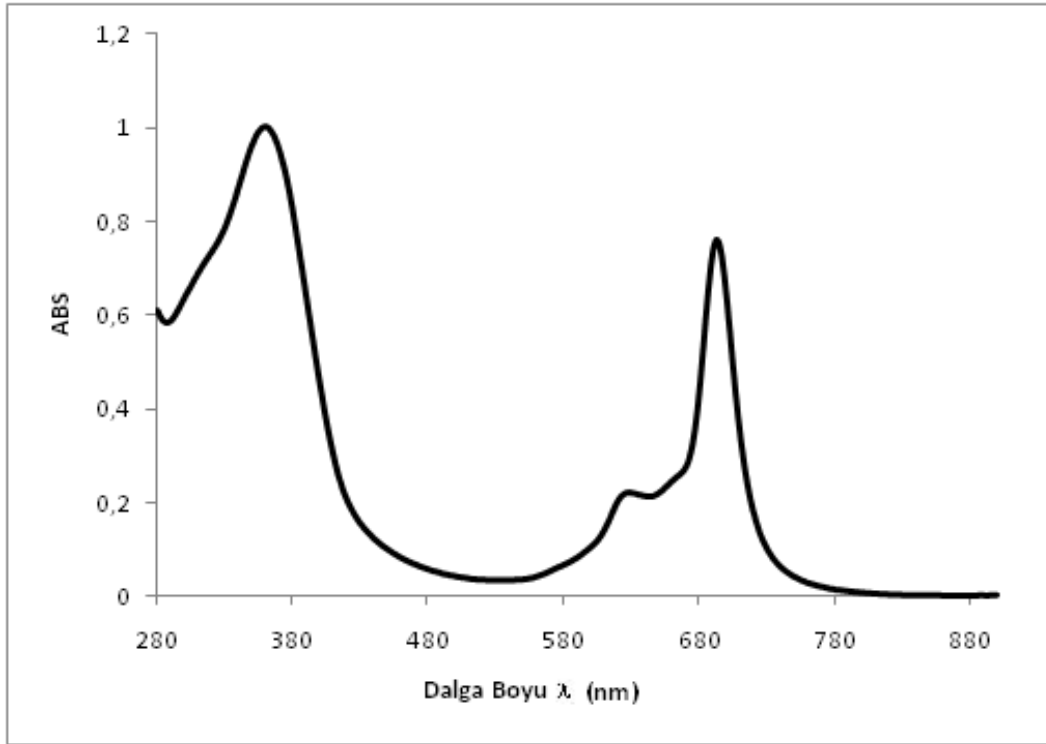
M_A: 2320g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3112-3094 (aril CH), 2985-2898 (alkil CH), 1726 (C=O), 1620 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar).

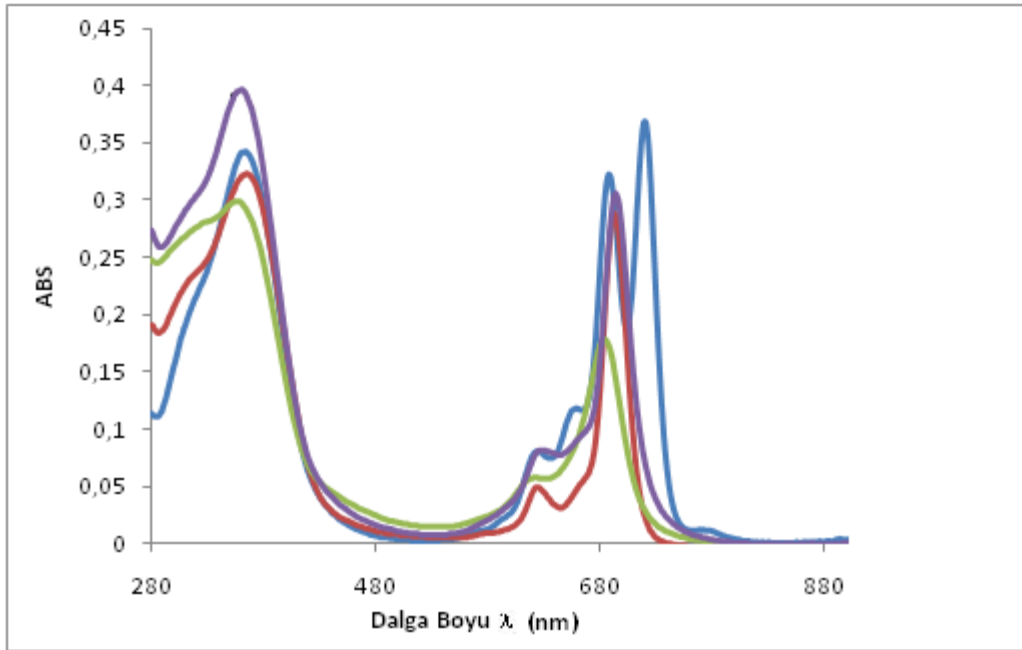
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.293.10⁻⁵M): 690 (4.75), 351 (4.87)



Şekil III-S.176 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

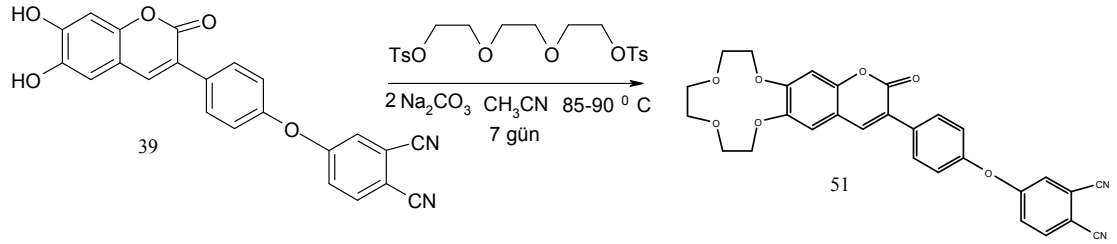


Şekil III-S.177 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.178 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız (mavi), Çinko (kırmızı), Kobalt (yeşil) ve Bakır (mor) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.2.51 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (51) Sentezi



Şekil III.51 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi

1g (0.0025 mol) 6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 1.157g (0.0025 mol) trietilenglikolditosilat, 0.535g (0.005 mol) Na₂CO₃ ve 150 ml CH₃CN 250 ml'lik iki boyunlu bir balona alınır, reaksiyon inert ortamda bir geri soğutucu altında 80 °C de 7 gün devam ettirilir. 7. Gün sonunda reaksiyon karışımı süzülür, çözücüsü rotada çekilir ve kalan katı CHCl₃ de çözülerek ve %5'lik soğuk HCl ile ekstrakte edilir, organik faz nötralleşene kadar su ile ekstrakte edilerek toplanan CHCl₃ fazı CaCl₂ ile kurutulur ve rotada çekilir, oluşan ürünü saflaştırma amacıyla CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.61 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel

Sonuçları

Molekül Formülü: C₂₉H₂₂N₂O₇

Erime Noktası: 134-138 °C

Verim: 0.1g (%8)

Renk: Sarı

Çözünürlük: THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO

M_A: 510g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3100-3050 (aril CH), 3000-2800 (alkil CH), 2200 (CN), 1705 (C=O), 1600 (C=C), 1245 (Ar-O-Ar)

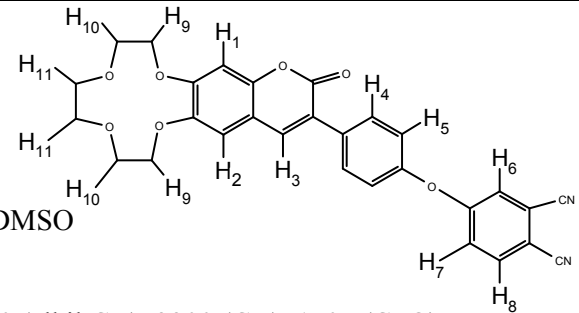
¹H-NMR (500 MHz; DMSO): δ_H, ppm 7.21 (s, 1H, Ar-H₁), 7.12 (s, 1H, Ar-H₂), 8.32 (s, 1H, lakton-H₃), 7.86 (dd, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₄), 7.30 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₅), 8.19 (s, 1H, Ar-H₆), 7.47 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₇), 8.14 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₈), 4.18 (m, 4H, OCH₂), 3.80 (m, 4H, OCH₂), 3.71 (m, 4H, OCH₂)

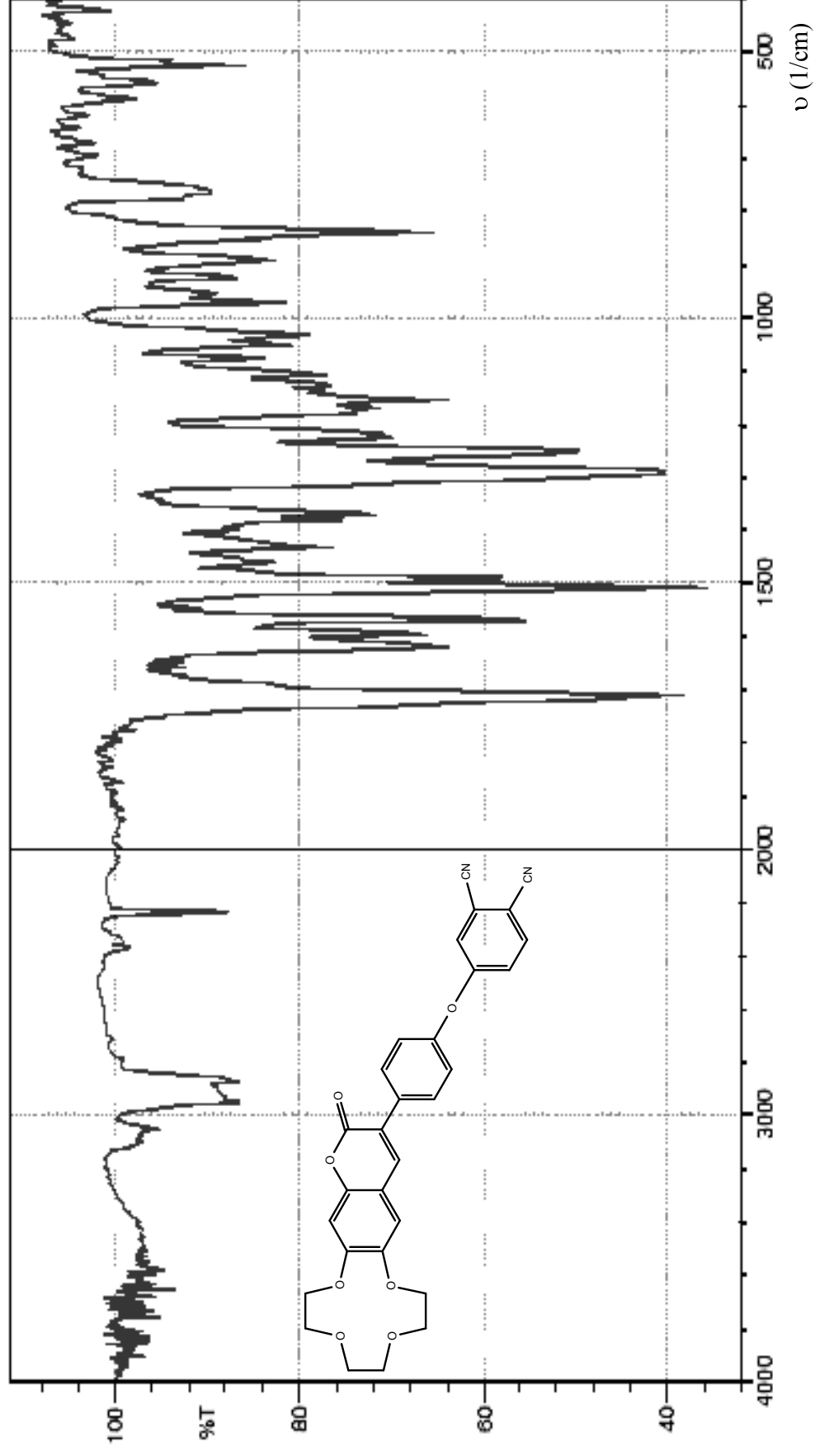
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.10⁻⁵M): 363 (5.32)

Fluoresans Data: (EM) (1.10⁻⁵M) λ_{em}:443 nm ve (EX) (1.10⁻⁶M) λ_{ex}:365 nm

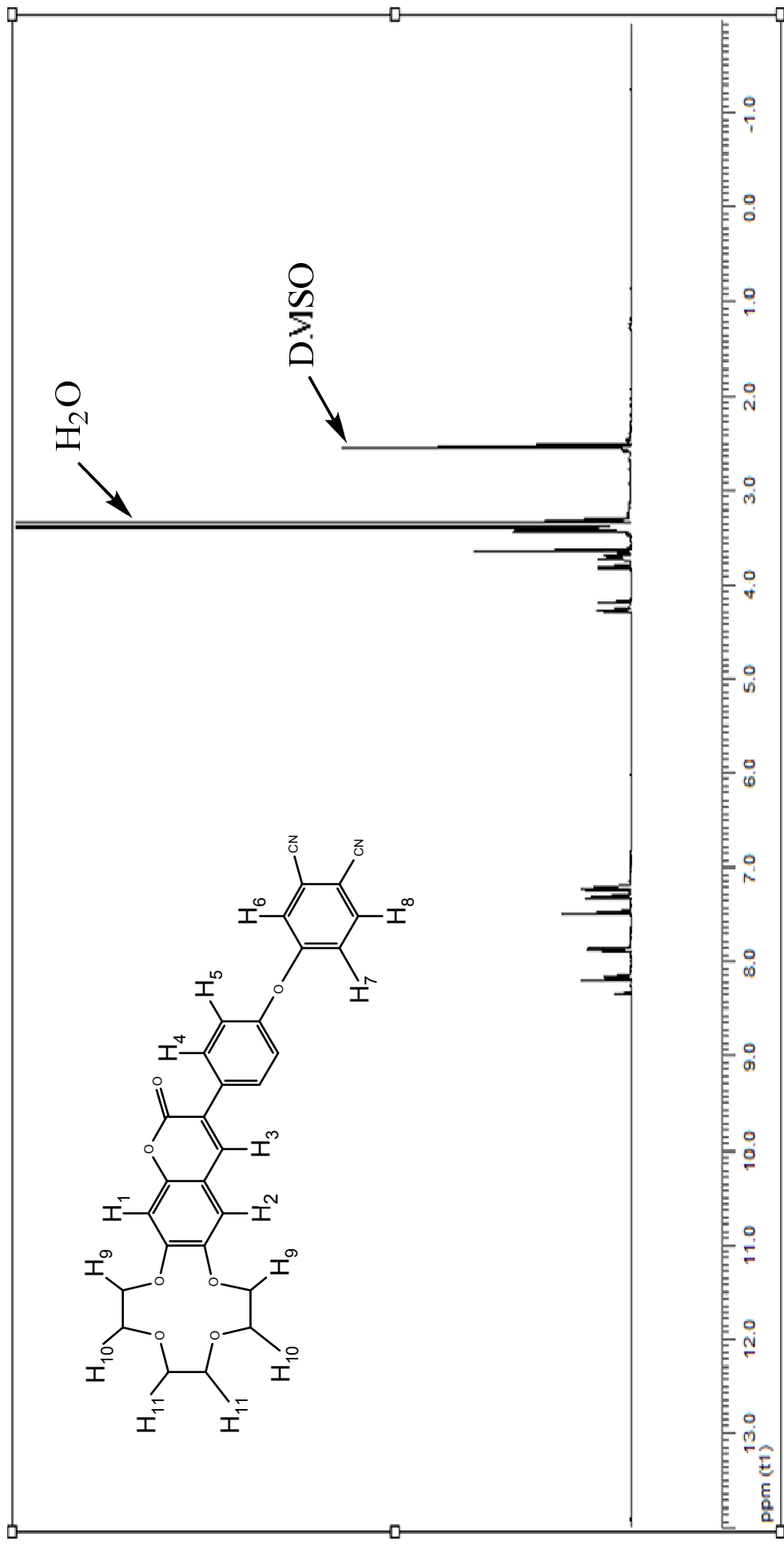
(5 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=80

MS (MALDI-TOF) m/z: 510 [M]⁺

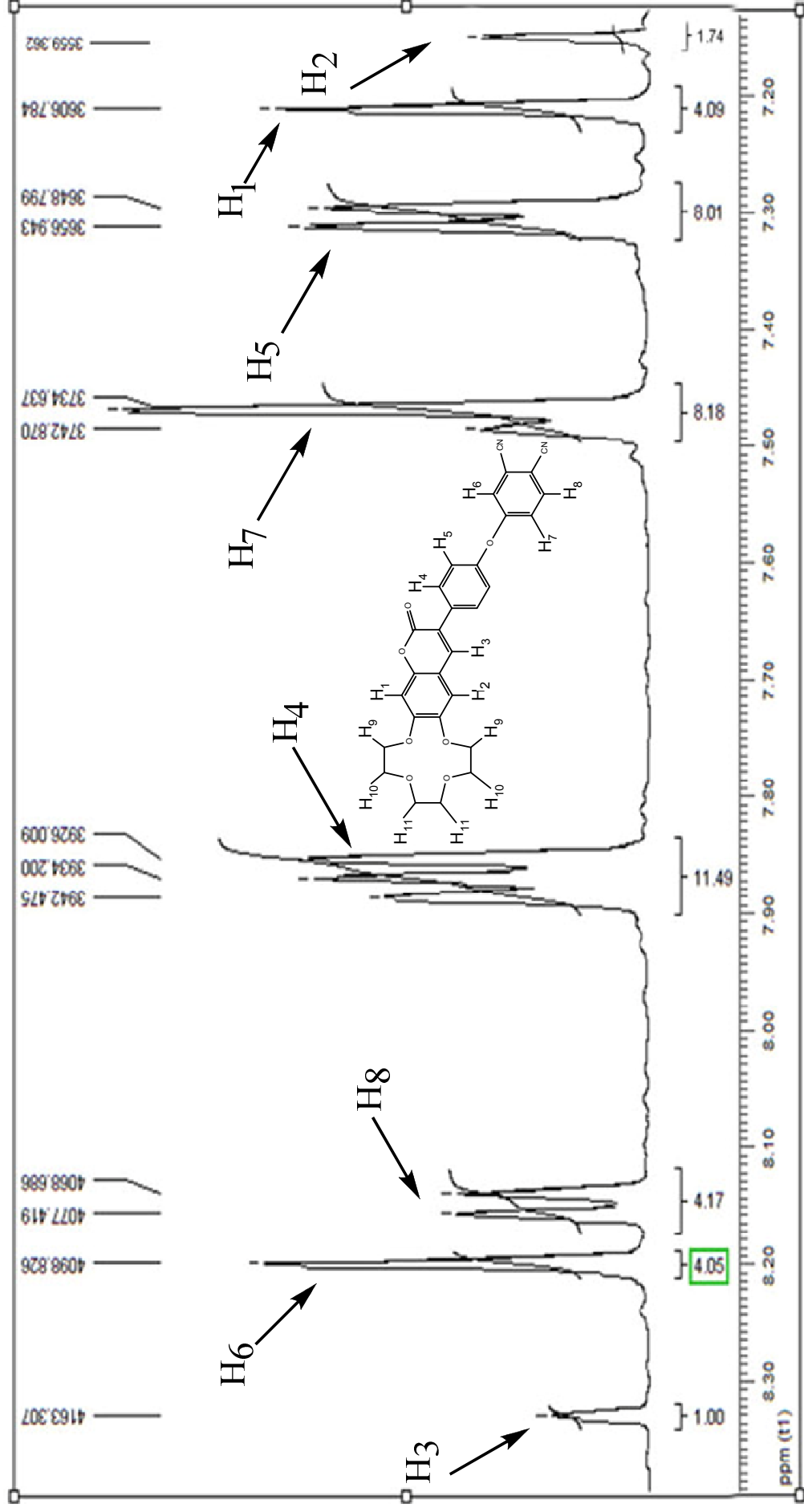




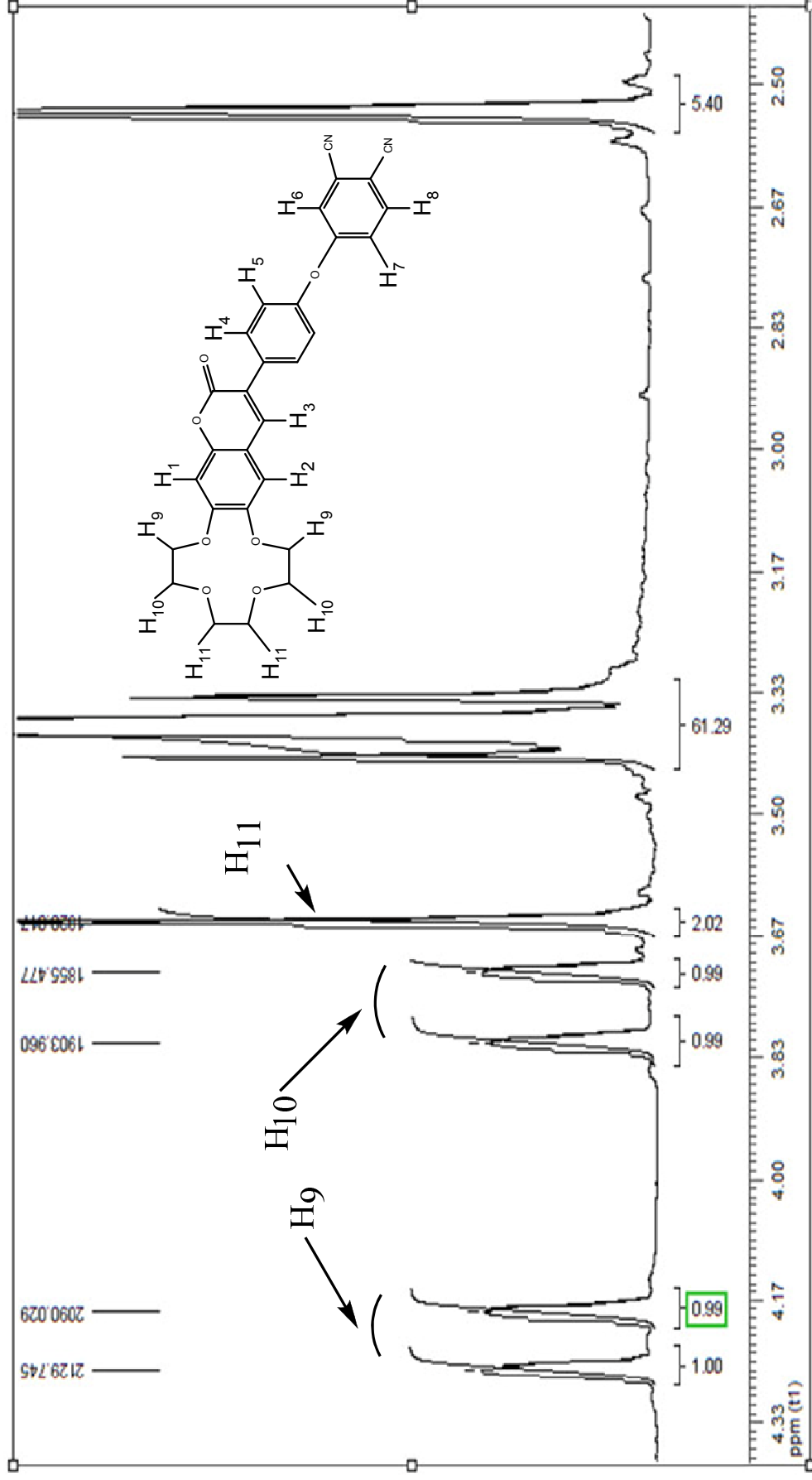
Şekil III-S.179 6,7-[12-4-Taç-3-]*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu



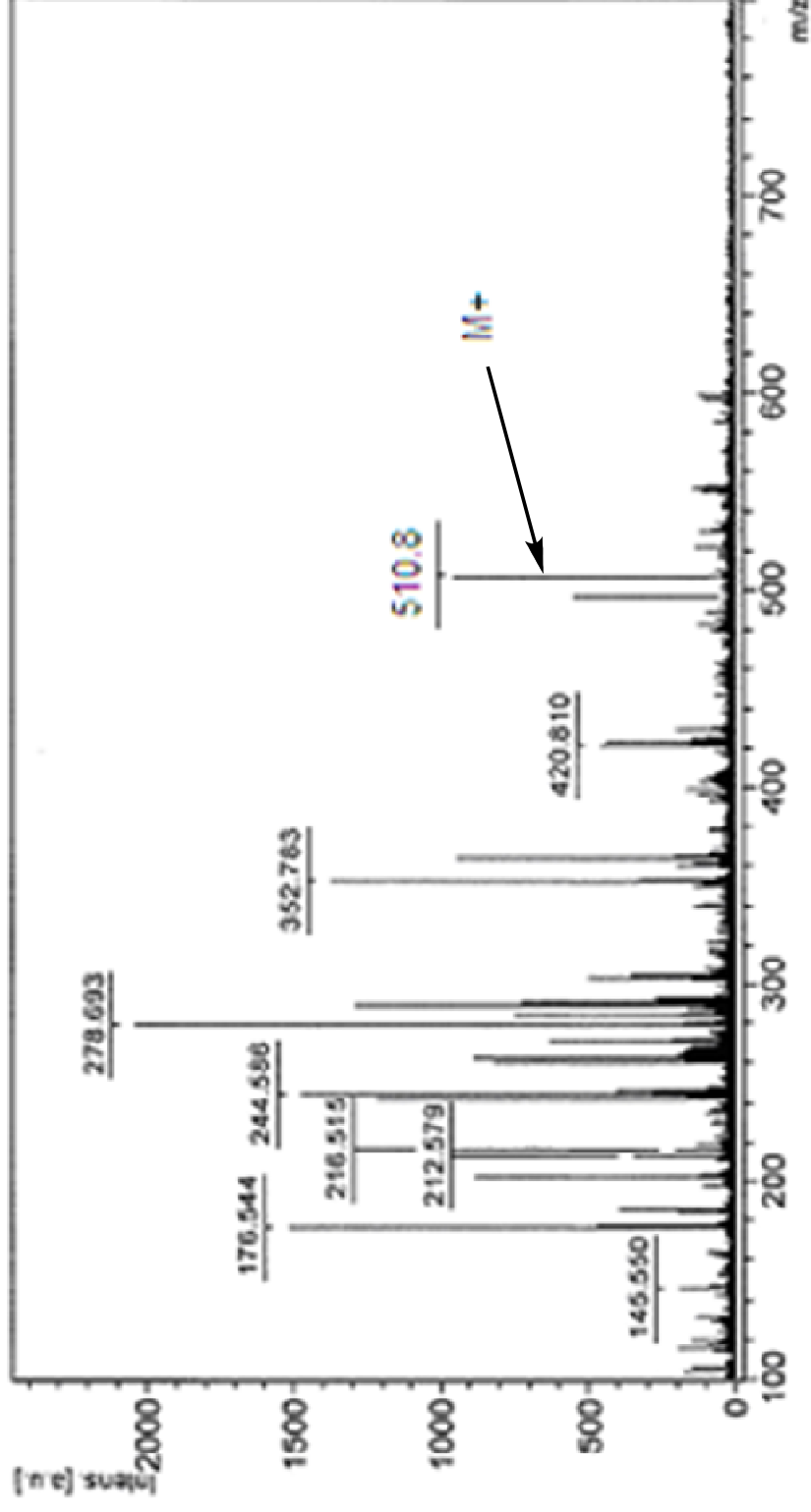
Şekil III-S.180 6,7-[12-4-Taç-3-*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



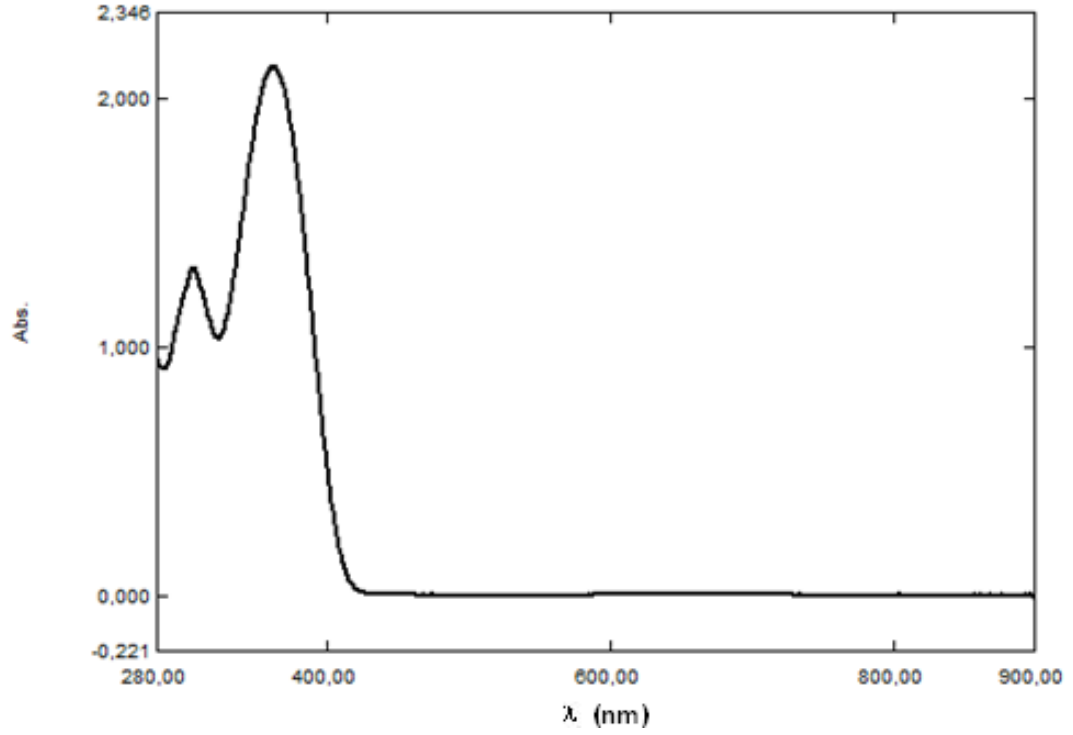
Şekil III-S.180 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



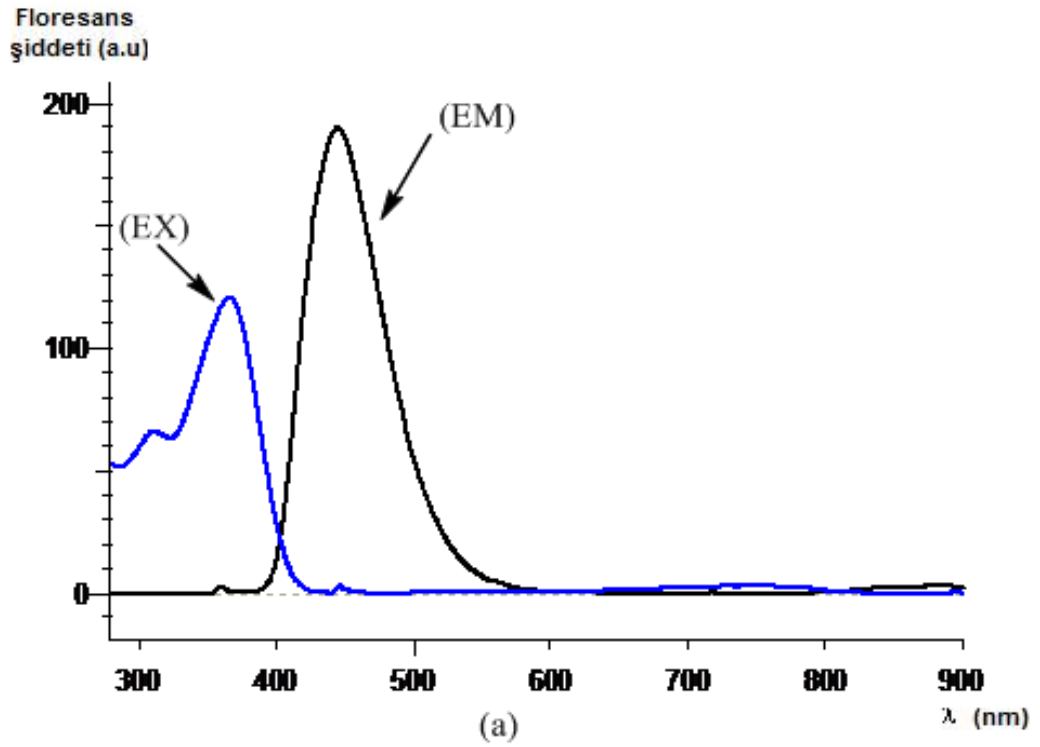
Şekil III-S.180 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



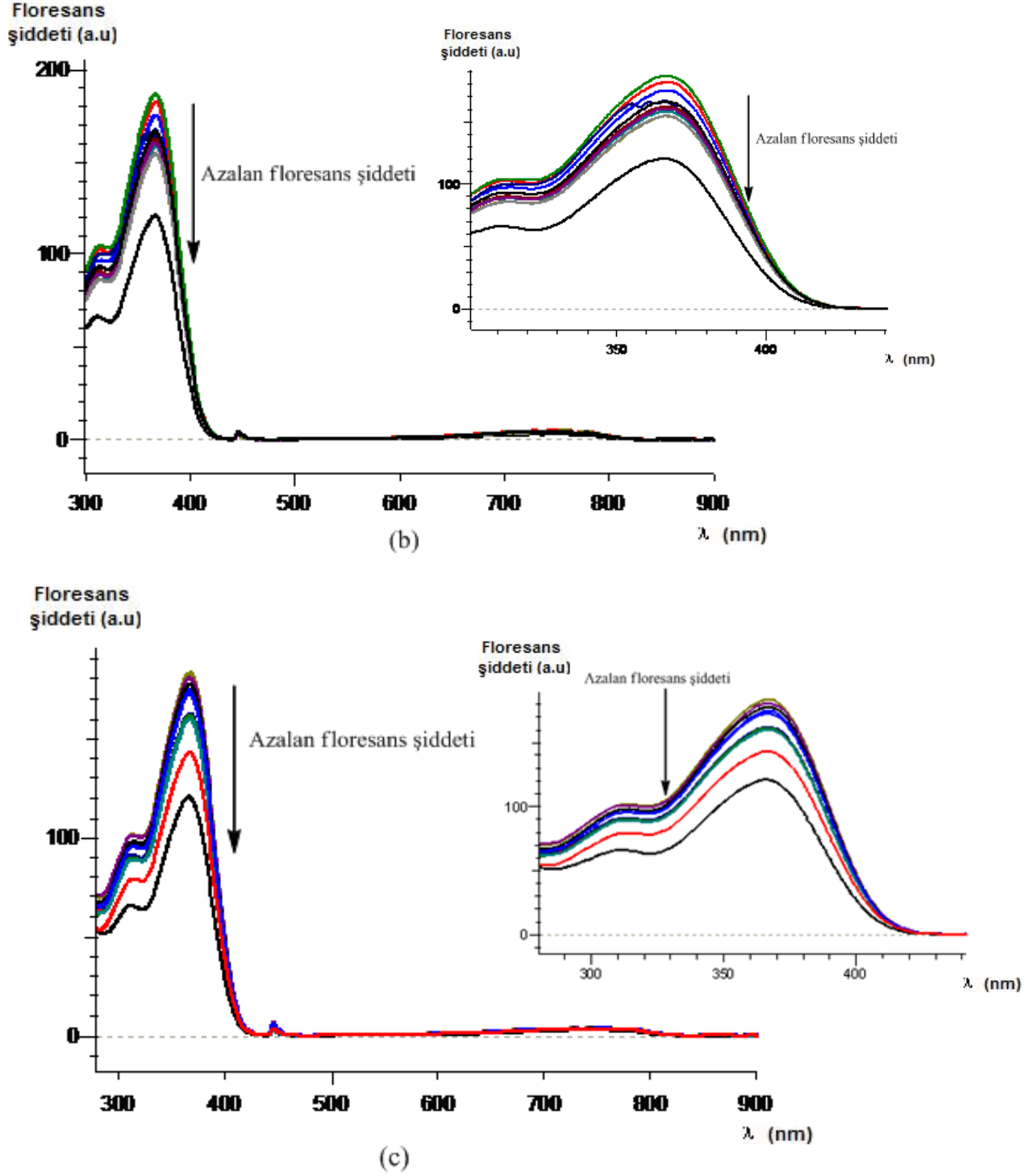
Şekil III-S.181 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı



Şekil III-S.182 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



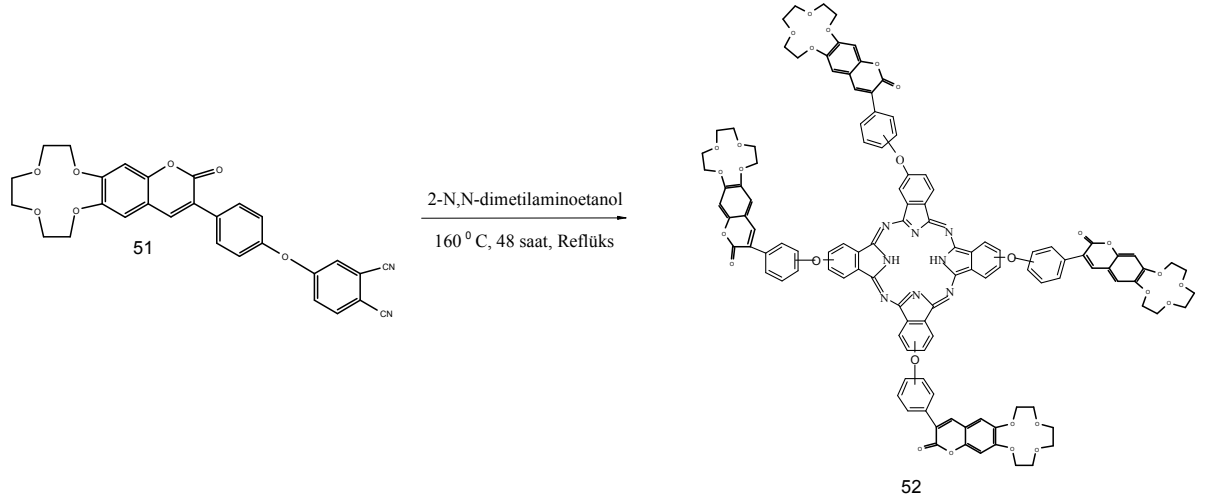
Şekil III-S.183 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a)



Şekil III-S.183 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in 10^3 ar μ l'lık toplam 10 ölçümden oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (b) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (c) İlavesine Bağlı Floresans Spektrum Şiddetindeki Azalma

III.2.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin (52) Sentezi



Şekil III.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00019 mol) 6,7-[12-4-ta-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 48 saat reaksiyon devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak, kurumaya bırakılır.

Tablo III.62 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin

Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₆H₈₈N₈O₂₈

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.017g (%17)

Renk: Yeşil

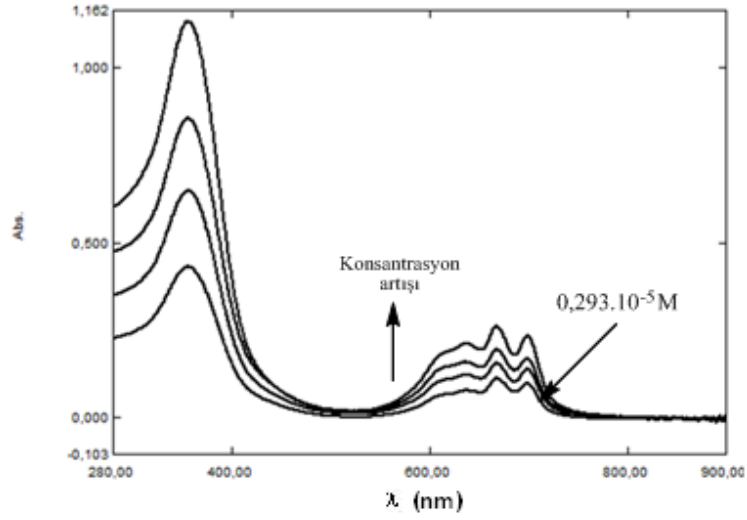
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

M_A: 2042g/mol

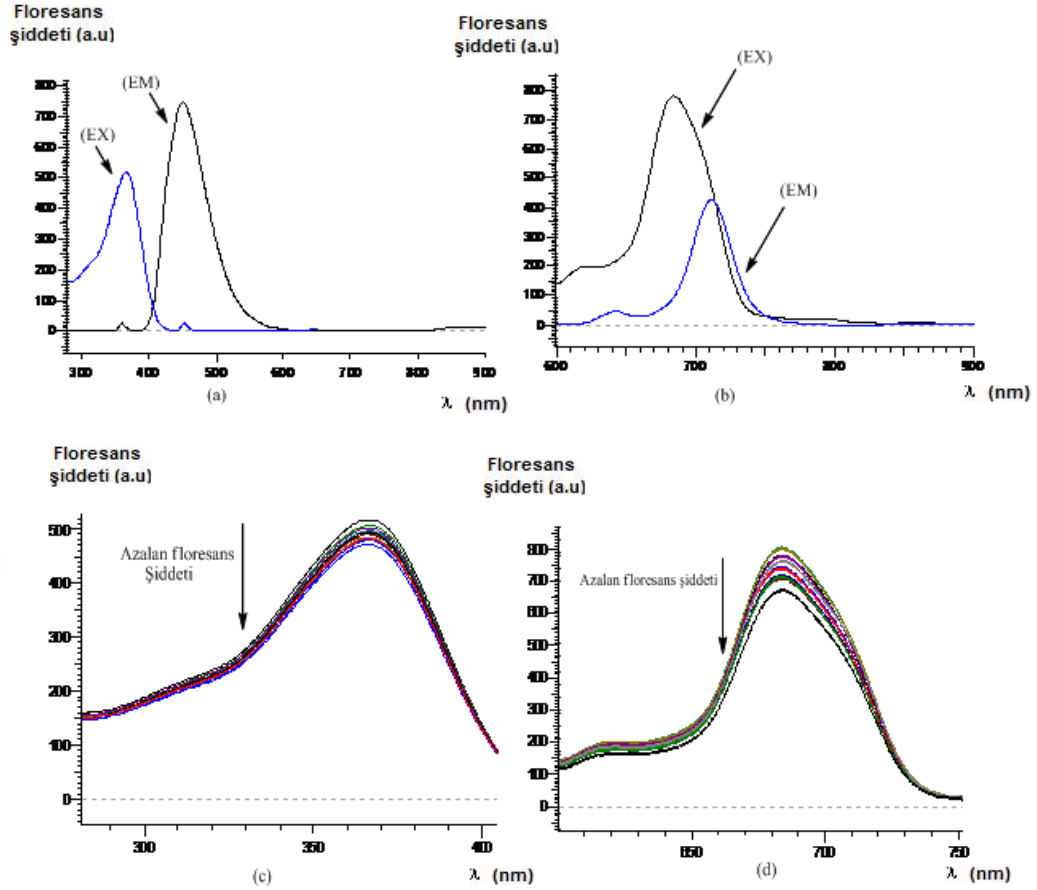
IR ν(cm⁻¹): 3275 (NH), 3100-3050 (aril CH), 2942-2815 (alkil CH), 1708 (C=O), 1610 (C=C), 1248 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.469.10⁻⁵): 670 (4.45), 617 (4.07), 351 (4.84)

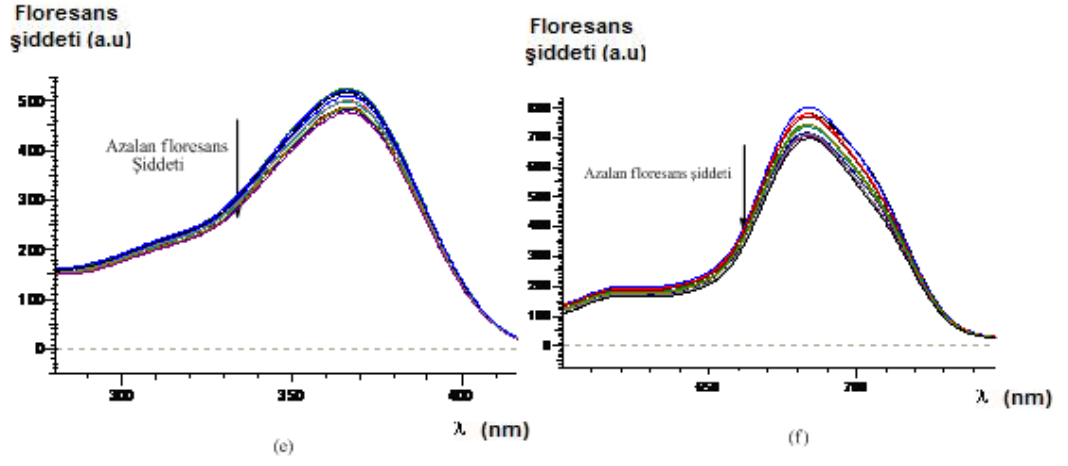
Fluoresans Data: (EM) (1.469.10⁻⁵M), λ_{em}:711 nm ve (EX) (0.293.10⁻⁵M), λ_{ex}:684 nm (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=41



Şekil III-S.185 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



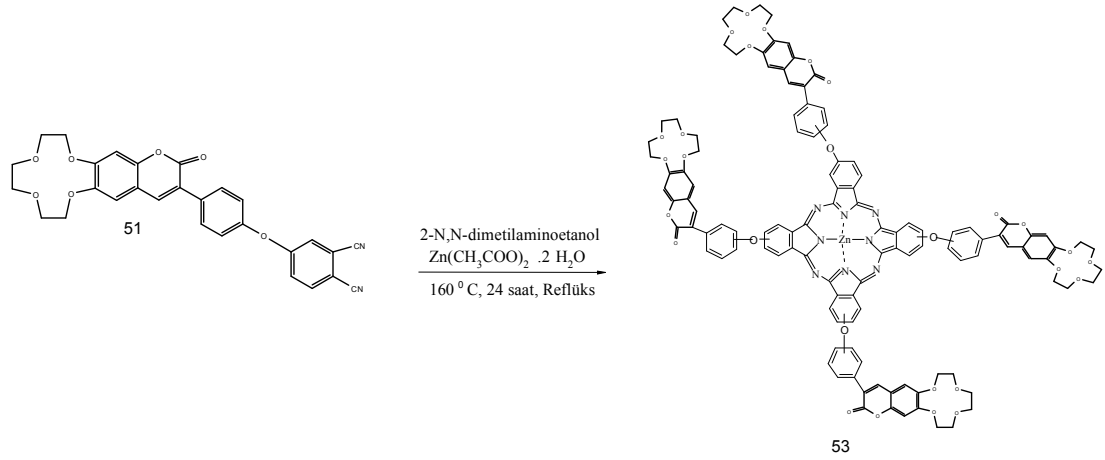
Şekil III-S.186 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metalsiz Ftalosiyanin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lık Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} M$) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma



Şekil III-S.186 devam 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksi fenil)kumarin)] Metallsız Ftalosiyenin 10'ar µl'lik toplam 10 ölçümden oluşan NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5}M$) ilavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma

III.2.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin (53) Sentezi



Şekil III.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.000098 mol) 6,7-[12-4-ta-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0054g (0.000024 mol) Zn(OAc)₂.2H₂O ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak, kurumaya bırakılır.

Tablo III.63 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]inko Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₆H₈₆N₈O₂₈Zn

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.041g (%79)

Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

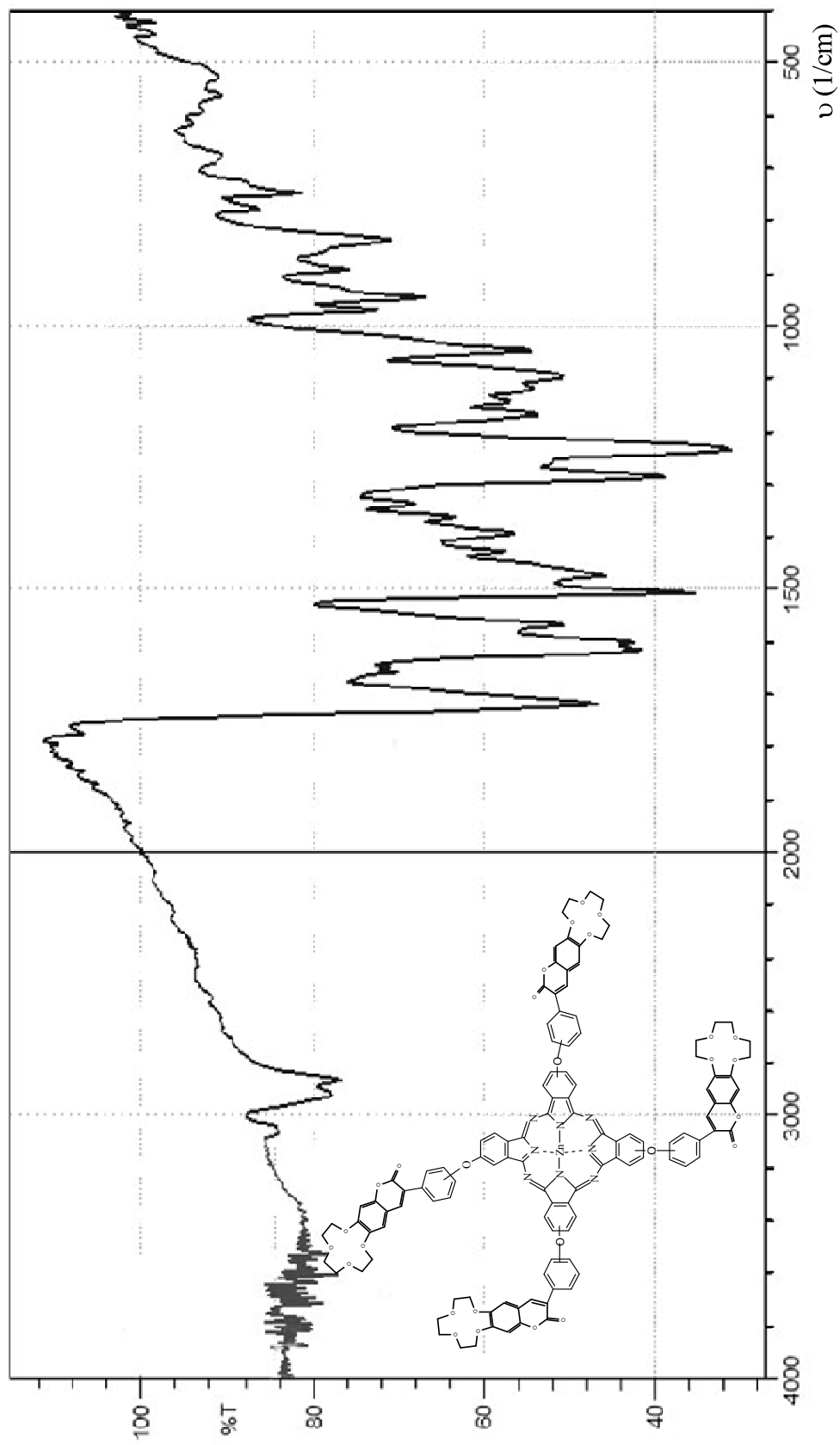
M_A: 2105g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3100-3050 (aril CH), 3000-2800 (alkil CH), 1725 (C=O), 1625 (C=C), 1230 (Ar-O-Ar)

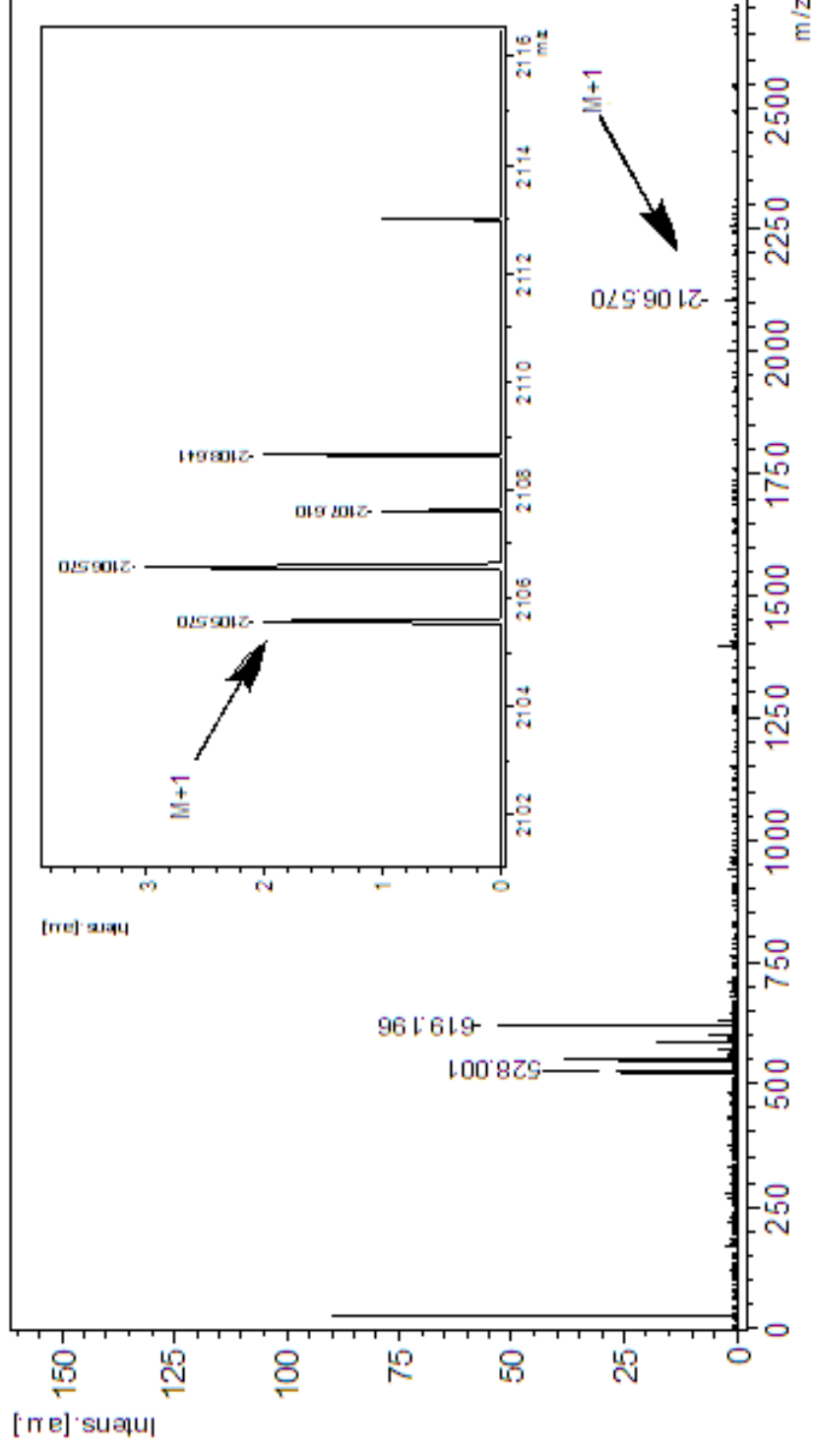
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1,425.10⁻⁵ M): 679 (4.30), 357 (4.17)

Fluoresans Data: (EM) (1.425.10⁻⁵M) λ_{em}:697 nm, (EX) (0.293.10⁻⁵M) λ_{em}:683 nm
(20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=18

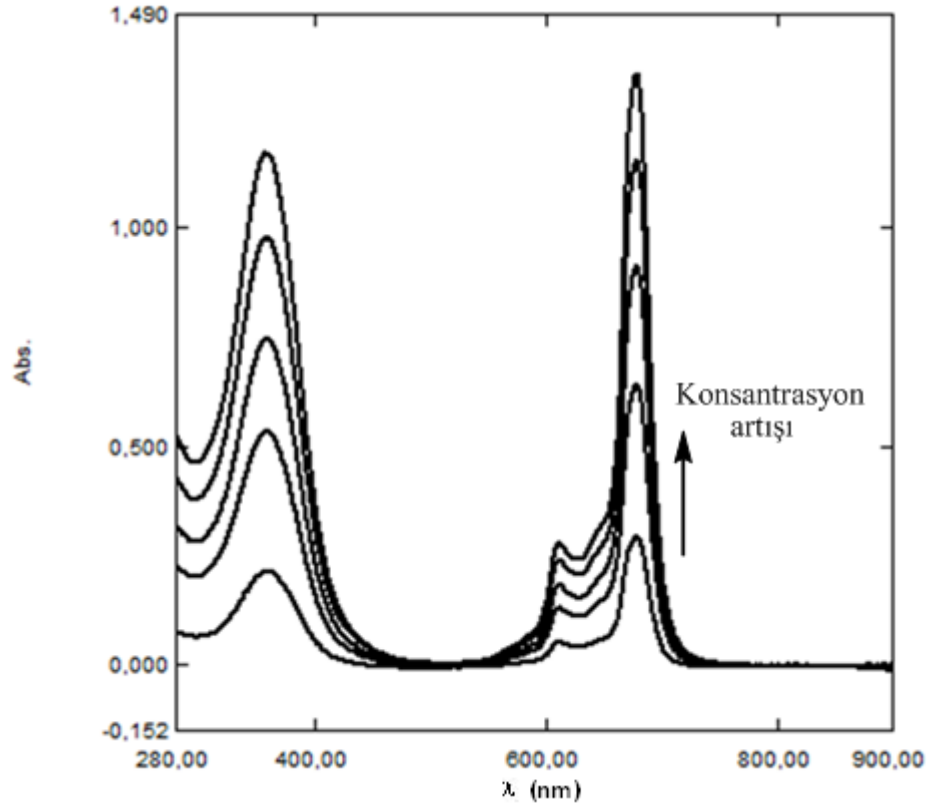
MS (MALDI-TOF) m/z:2105 [M]⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)



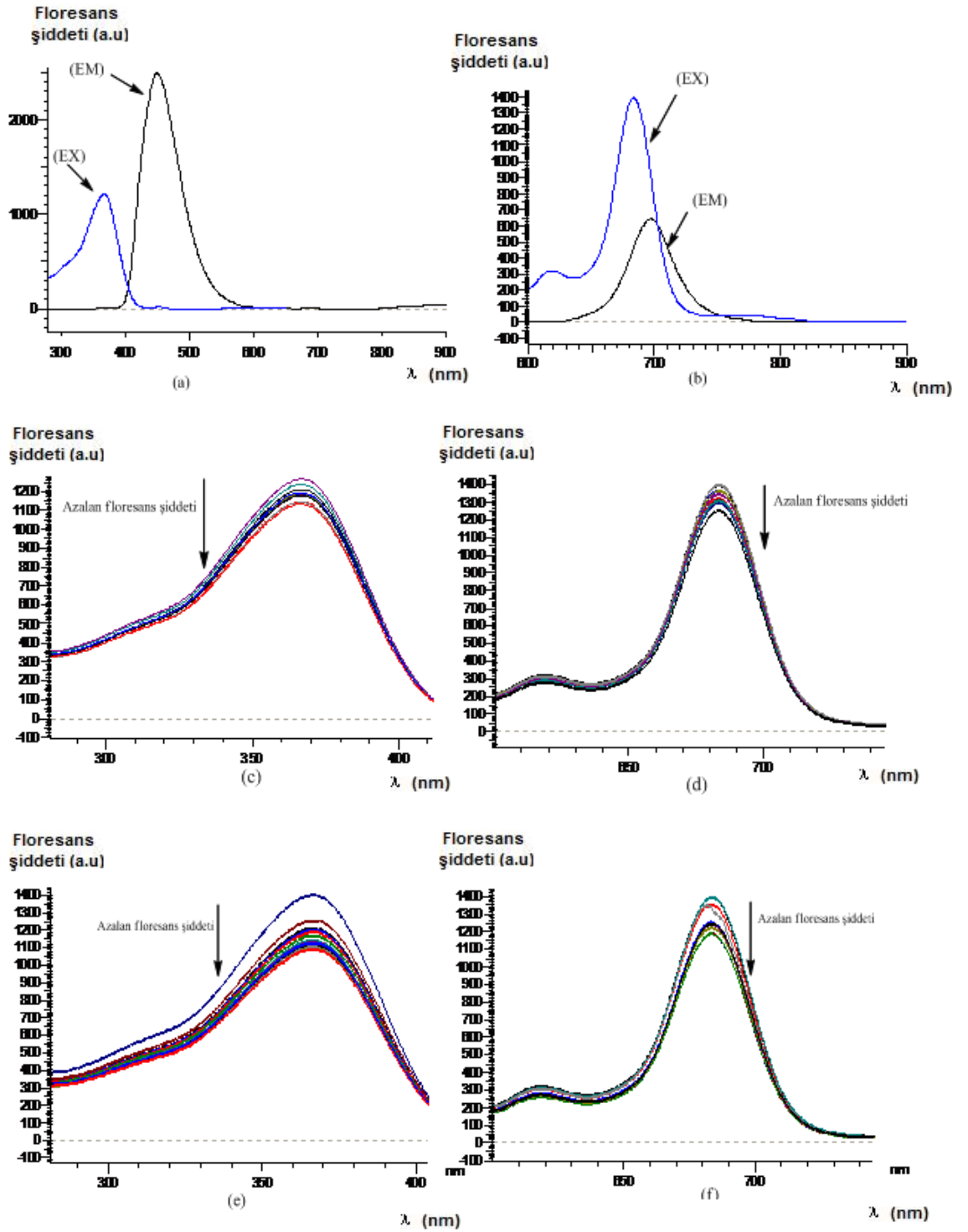
Şekil III-S.187 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.188 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin][Çinko Metalli Ftalosiyenin MS MALDI-TOF Spektrumu

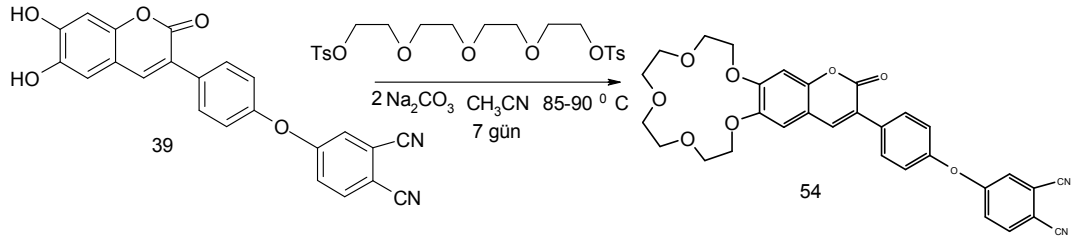


Şekil III-S.189 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin]] Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.190 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin]] Çinko Metalli Ftalosiyanın B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lık Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ilavesine bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma

III.2.54 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (54) Sentezi



Şekil III.54 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi

1g (0.0025 mol) 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 1.26g (0.0025 mol) tetraetilenglikolditosilat, 0.535g (0.005 mol) Na₂CO₃ ve 150 ml CH₃CN 250 ml'lik iki boyunlu bir balona alınır, reaksiyon inert ortamda bir geri soğutucu kullanılarak 85-90 °C de 7 gün devam ettirilir. 7. Gün sonunda reaksiyon karışımı süzülür, çözücüsü rotada çekilir ve kalan katı CHCl₃ de çözülerek ve %5'lik soğuk HCl ile ekstrakte edilir, organik faz nötralleşene kadar su ile ekstrakte edilerek toplanan CHCl₃ fazı CaCl₂ ile kurutulur ve rotada çekilir, oluşan ürünü saflaştırma amacıyla CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.64 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₃₁H₂₆N₂O₈

Erime Noktası: 205-208 °C

Verim: 0.2g (%14)

Renk: Sarı

Çözünürlük: THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO

M_A: 554g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3073-2954 (aril CH), 2930-2862 (alkil CH), 2231 (CN), 1708 (C=O), 1614-1573 (C=C), 1250 (Ar-O-Ar)

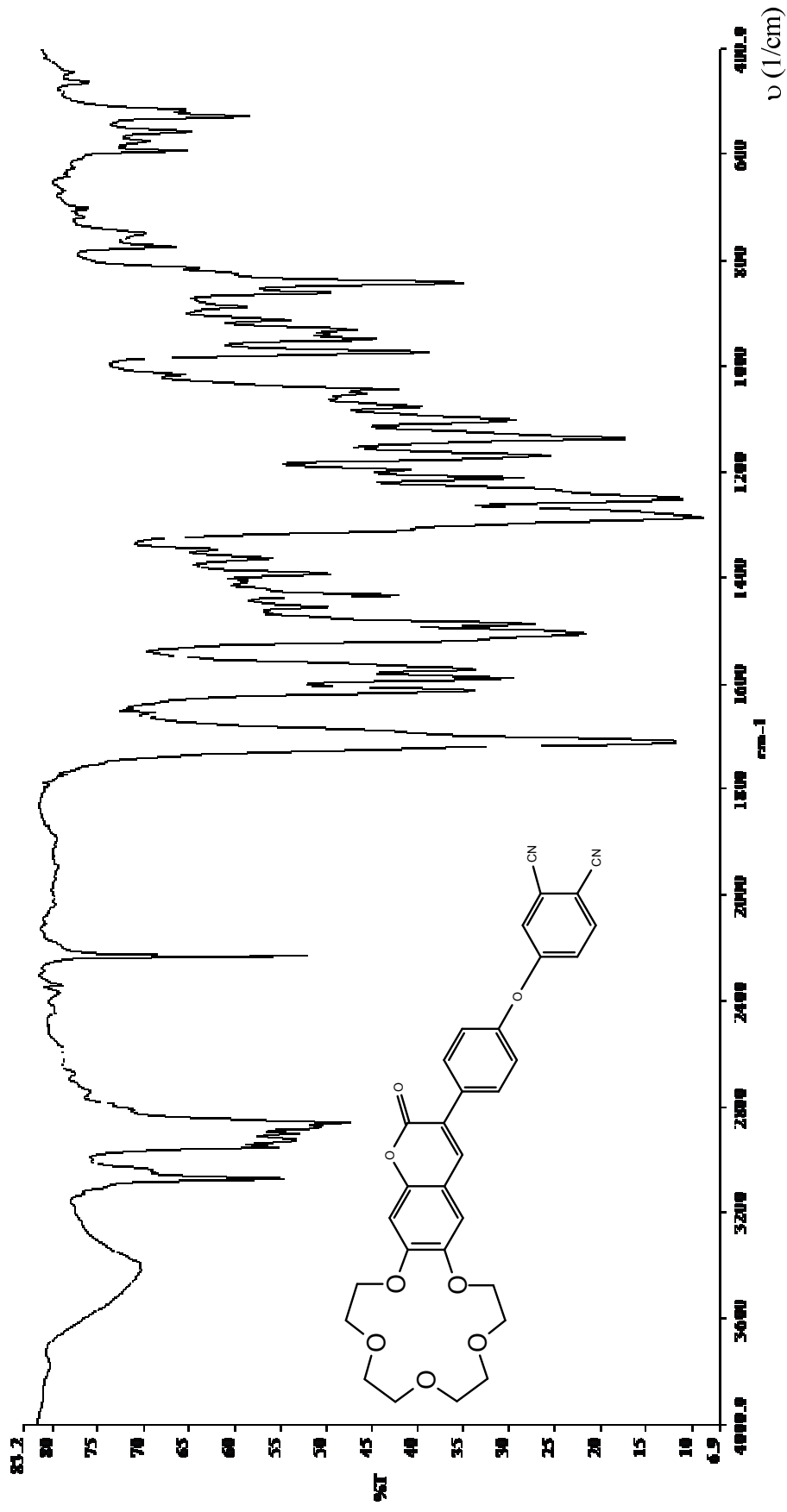
¹H-NMR (500 MHz, DMSO) : δ_H, ppm 7.13 (s, 1H, Ar-H₁), 7.07 (s, 1H, Ar-H₂), 8.32 (s, 1H, lakton-H₃), 7.86 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₄), 7.32 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H₅), 8.21 (s, 1H, Ar-H₆), 7.47 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₇), 8.14 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H₈), 4.11 (m, 4H, OCH₂), 3.83 (m, 4H, OCH₂), 3.65 (m, 8H, OCH₂)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.083.10⁻⁴M): 364 (4.20), 307 (3.94)

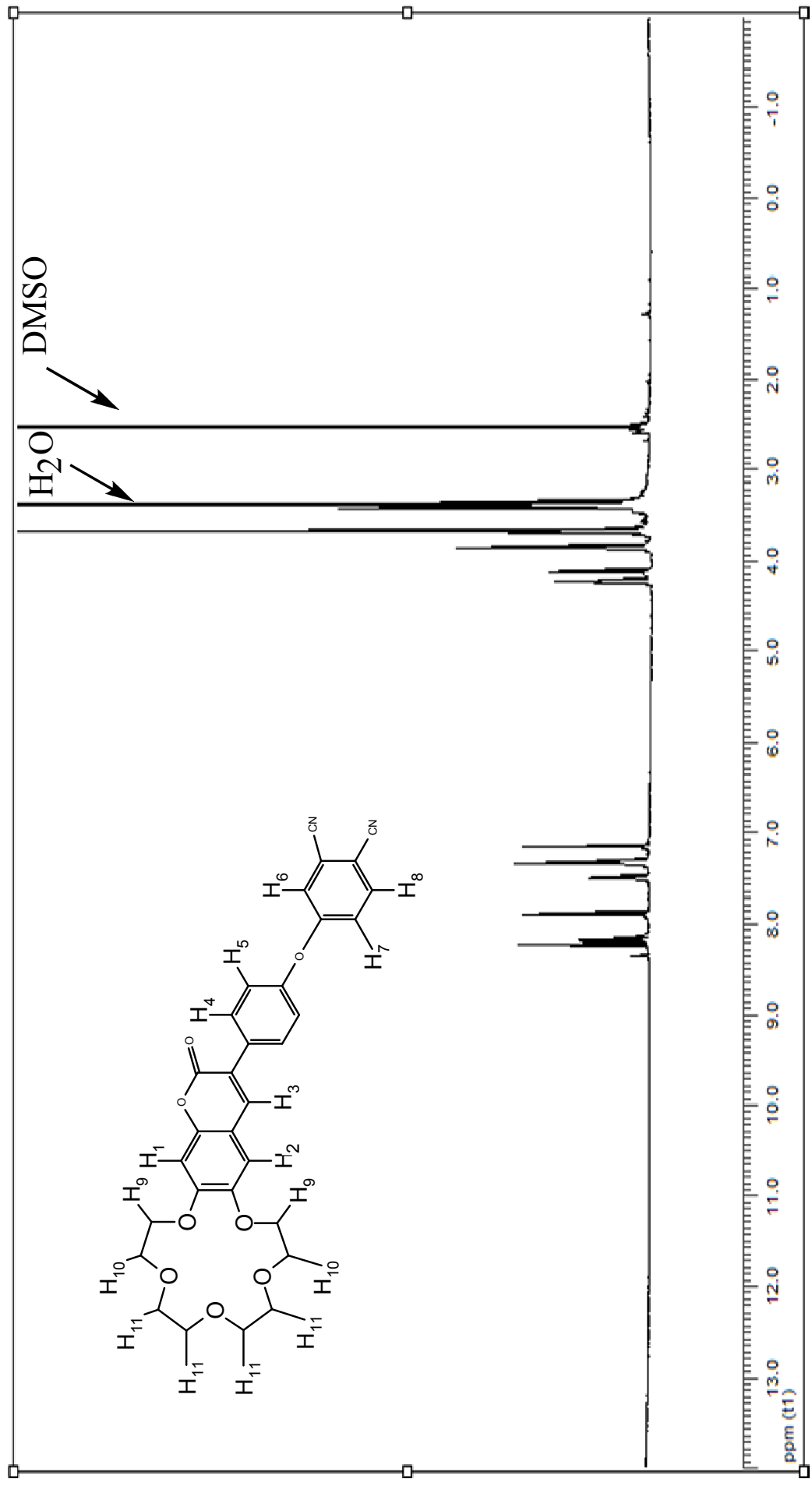
Fluoresans Data: (EM) 1,083.10⁻⁵M λ_{em}: 450, (EX) 1,083.10⁻⁶M λ_{ex}: 370

(5 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=86

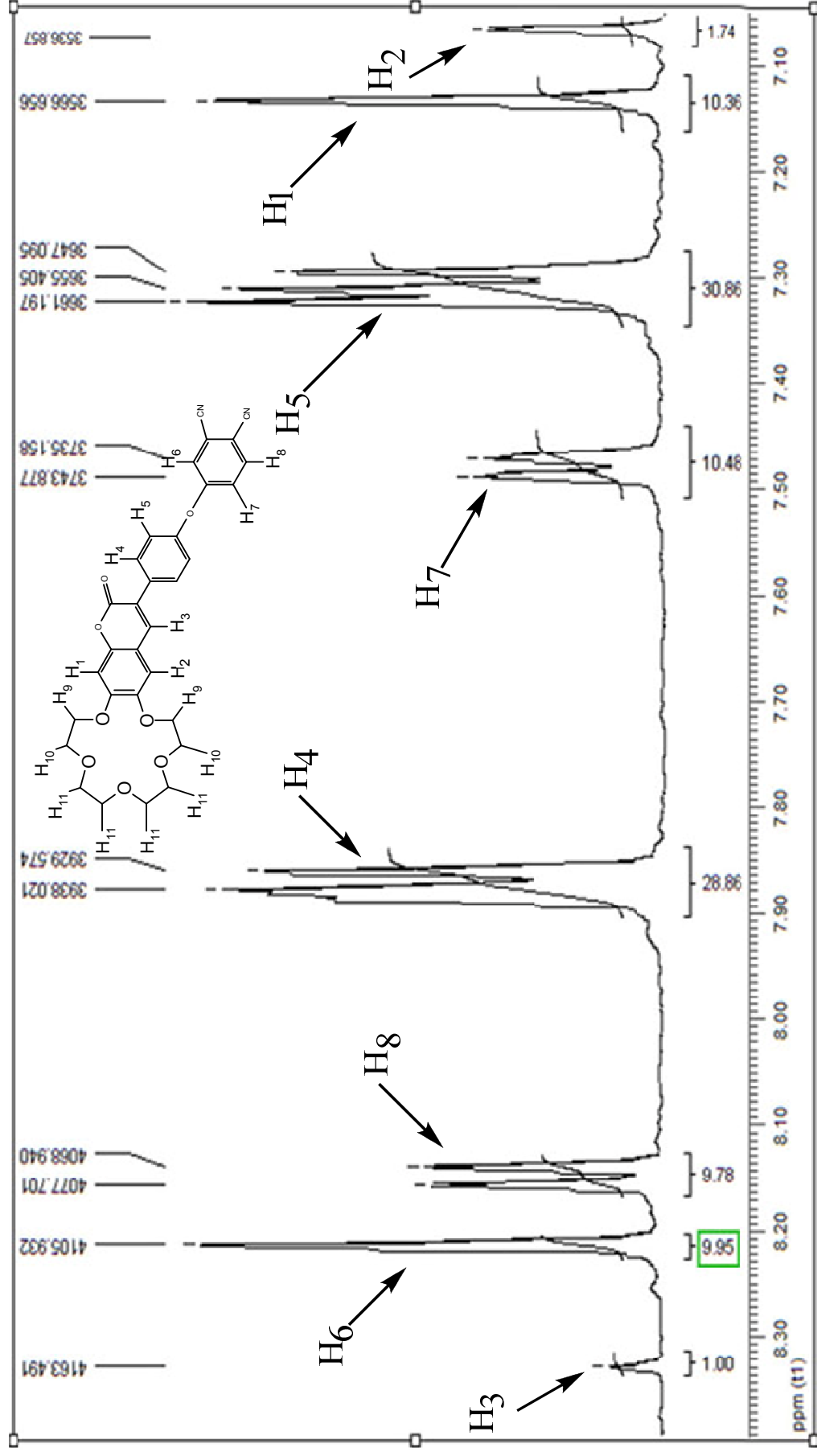
MS (MALDI-TOF) m/z: 554 [M]⁺



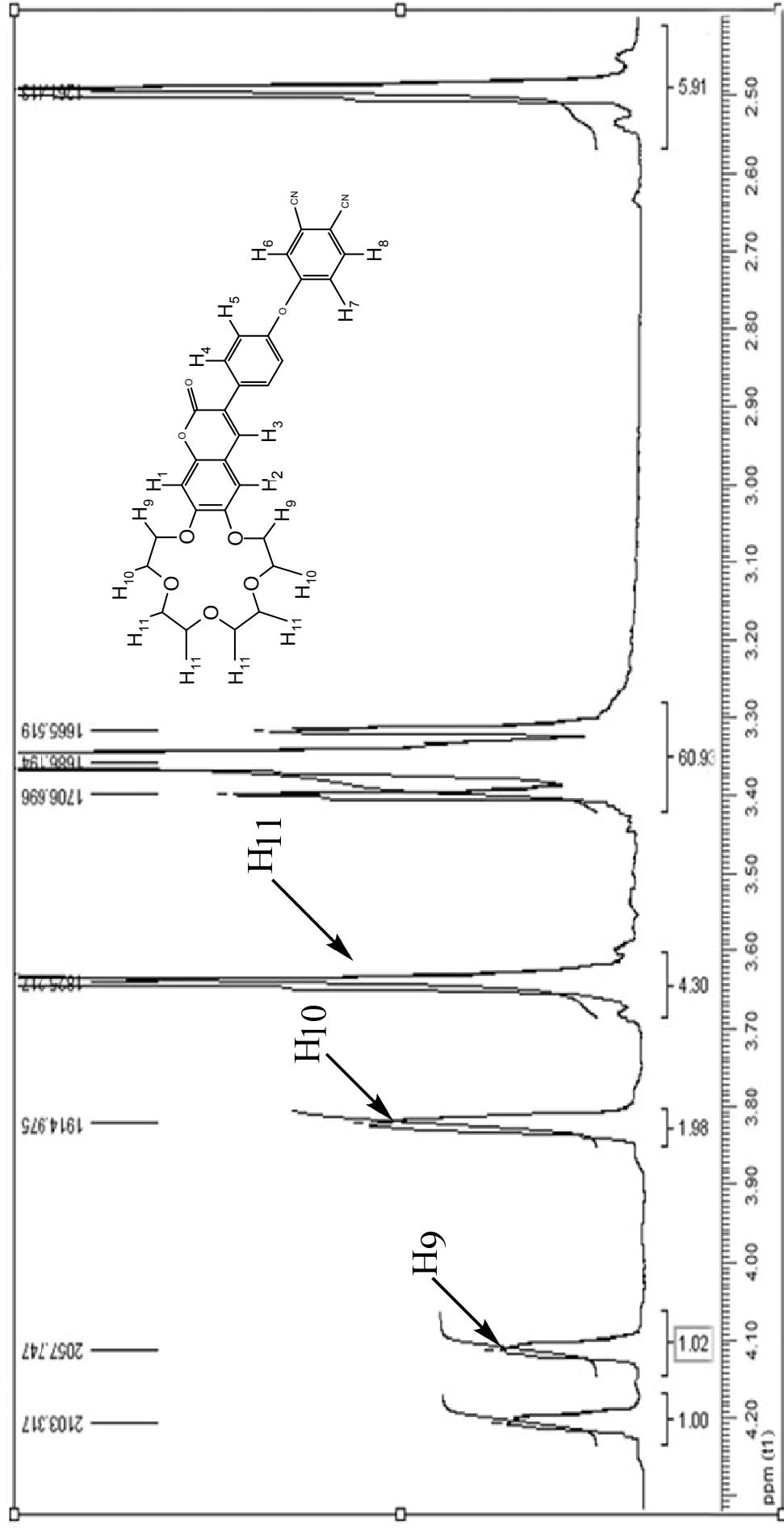
Şekil III-S.191 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]]kumarin FT-IR Spektrumu



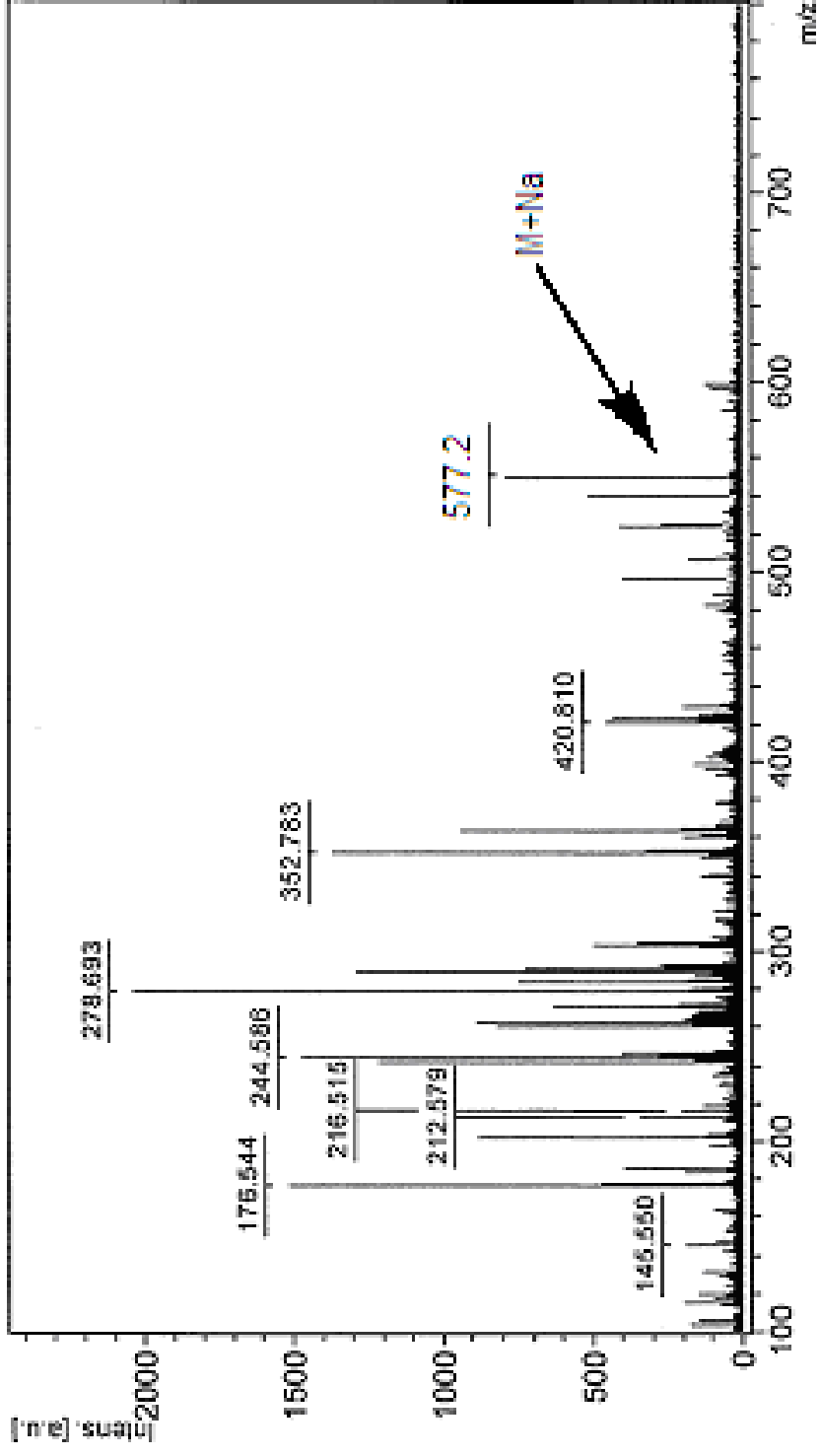
Şekil III-S.192 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



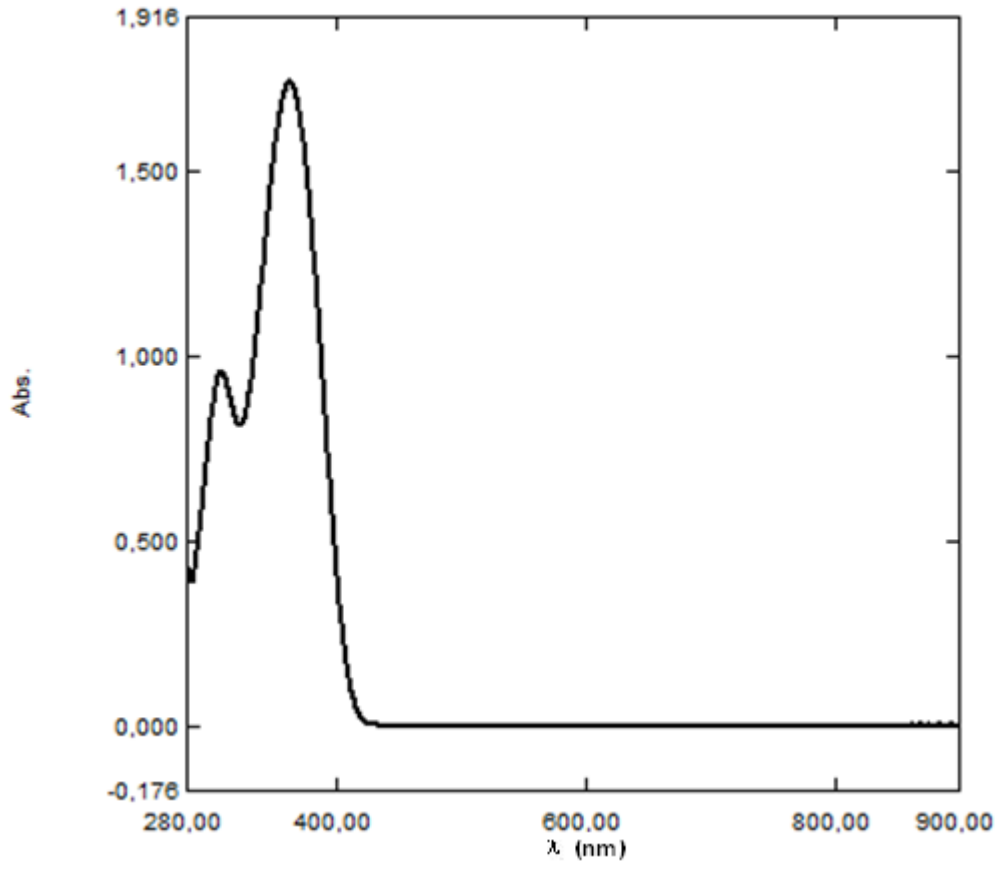
Şekil III-S.192 devam 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



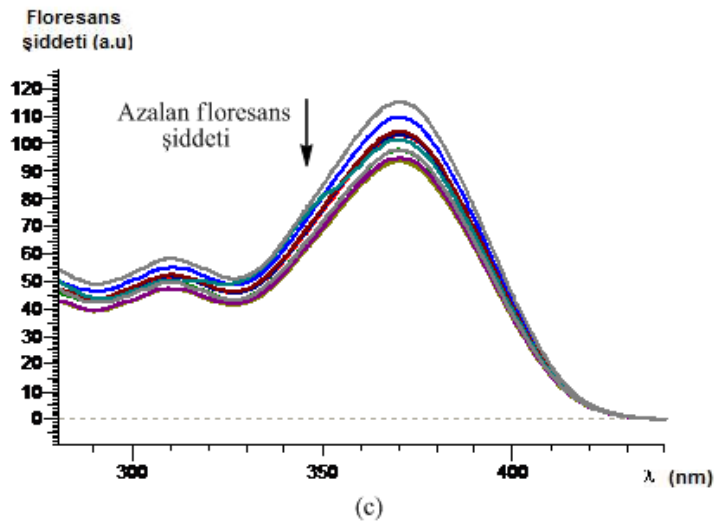
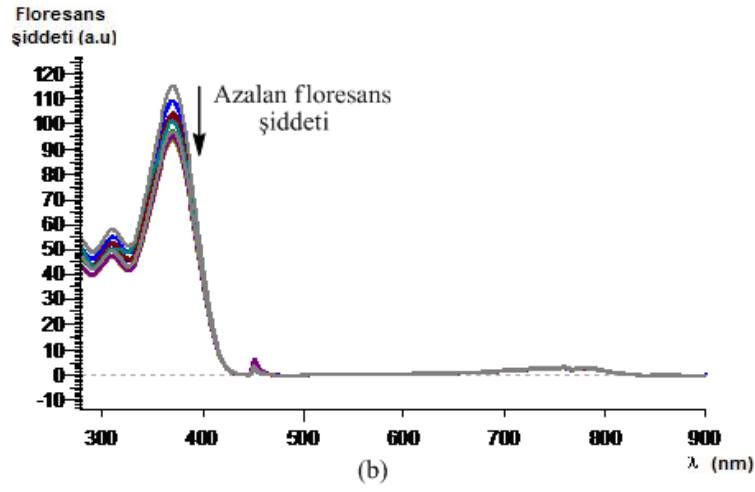
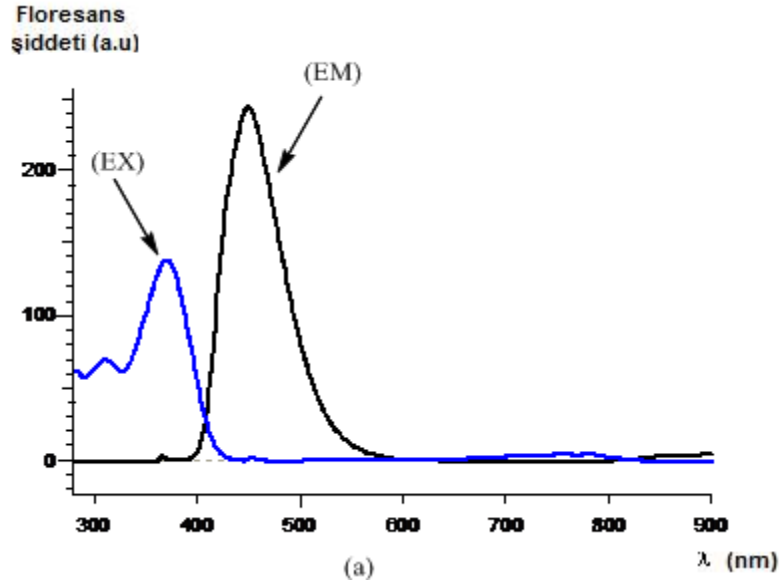
Şekil III-S.192 devam 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



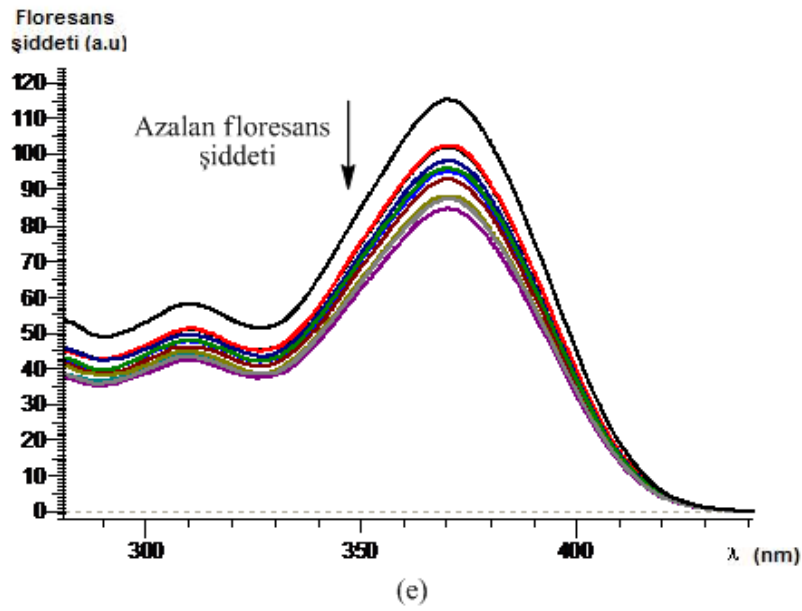
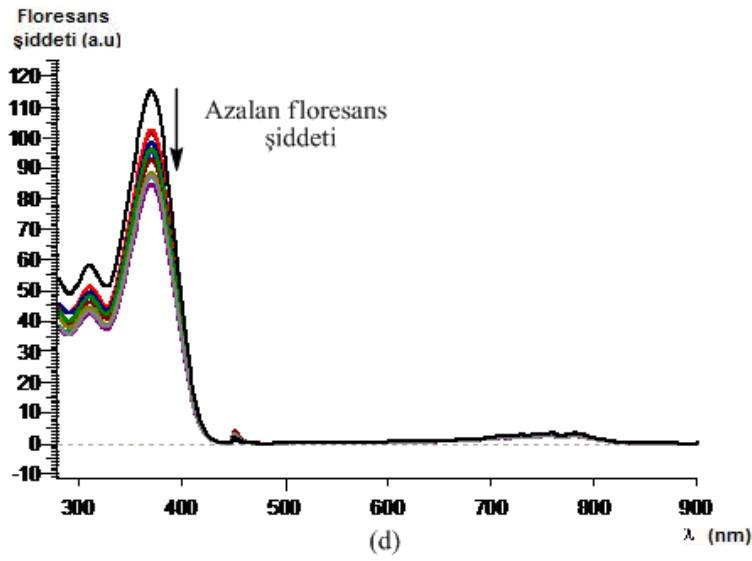
Şekil III-S.193 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]]kumarin MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil III-S.194 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



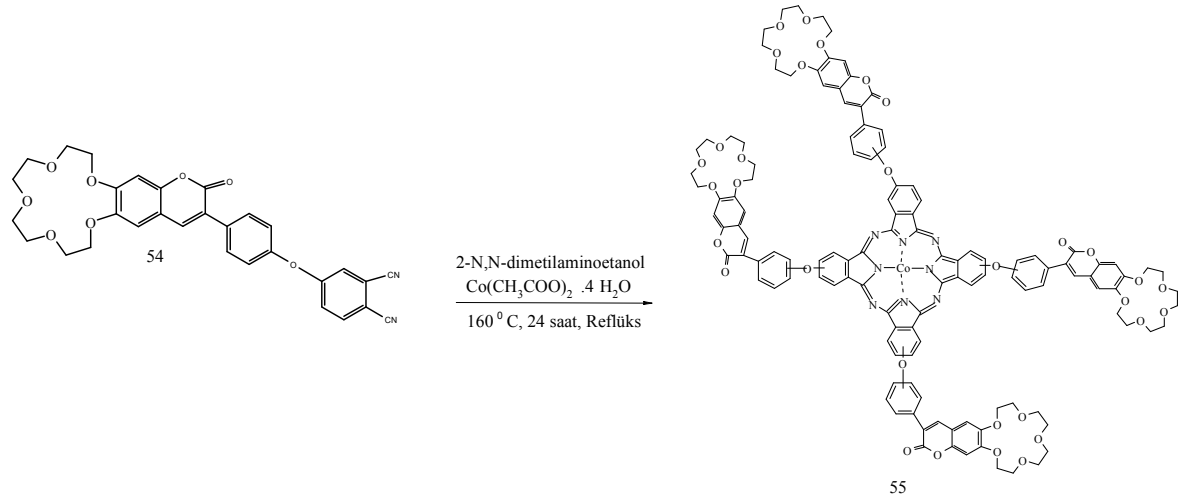
Şekil III-S.195 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a), 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (b ve c)



Şekil III-S.195 devam 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in 10'ar µl'lik toplam 10 ölçümden oluşan NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ilavesine bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (d ve e)

III.2.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Kobalt Metalli Ftalosiyenin (55) Sentezi

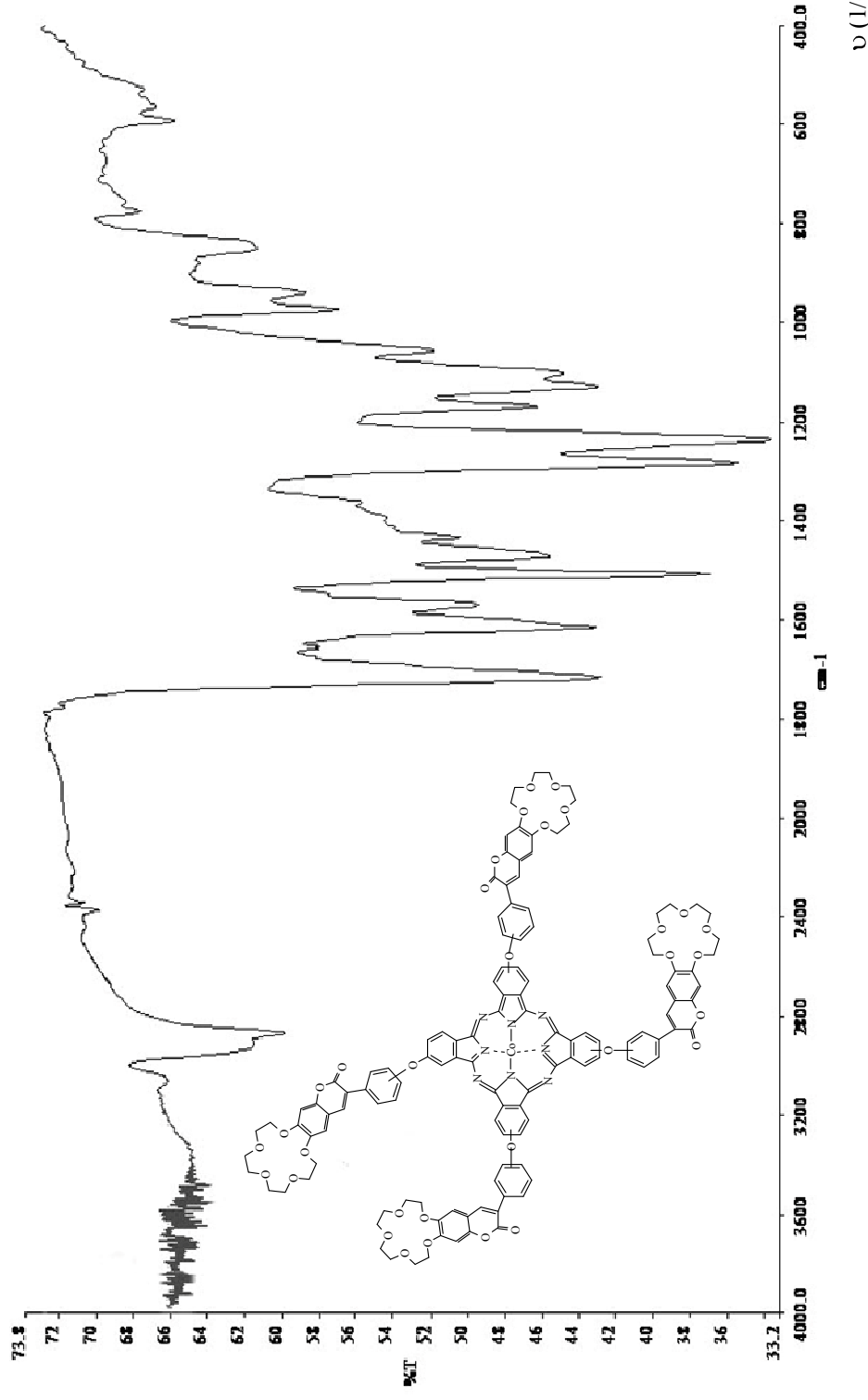


Şekil III.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Sentezi

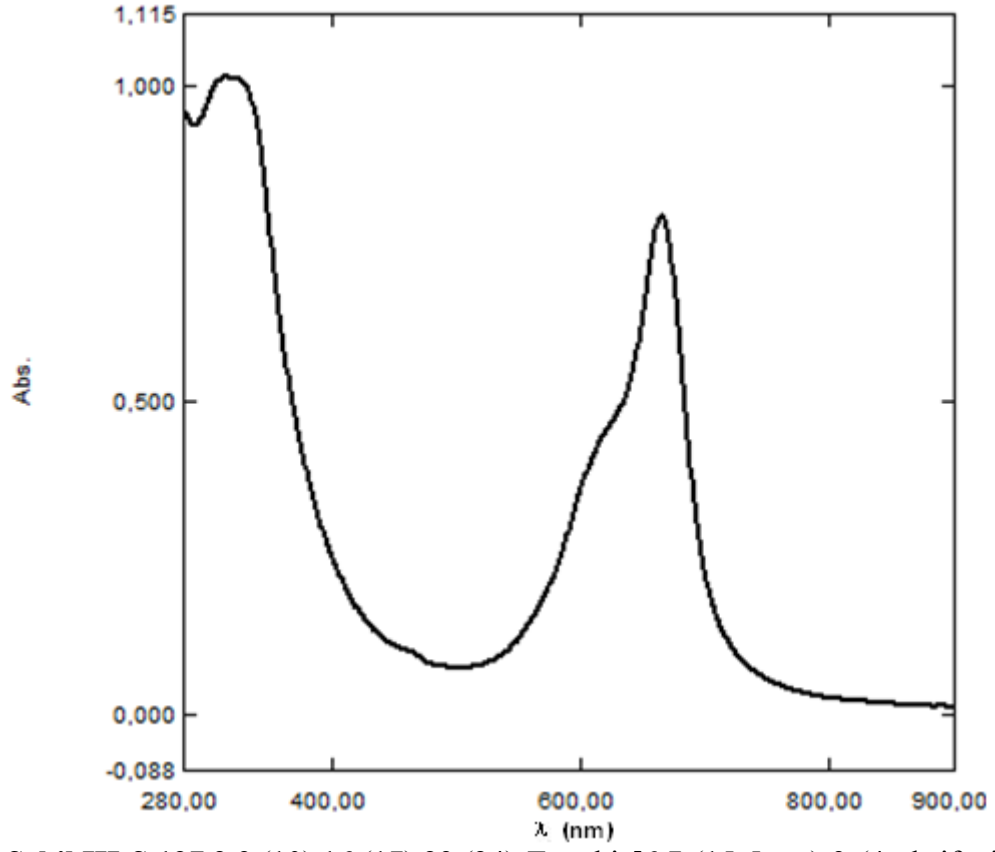
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-[15-5-ta-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0112 (0.000045 mol) Co(OAc)₂.4H₂O ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon inert ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.65 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₁₂₄ H ₁₀₄ N ₈ O ₃₂ Co
Erime Noktası: >300 °C
Verim: 0.035g (%34)
Renk: Yeşil
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)
M_A: 2275g/mol
IR ν(cm⁻¹): 3042 (aril CH), 2918-2868 (alkil CH), 1715 (C=O), 1614-1566 (C=C), 1234 (Ar-O-Ar)
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.3186.10⁻⁵M): 665 (4.78), 320 (4.88)



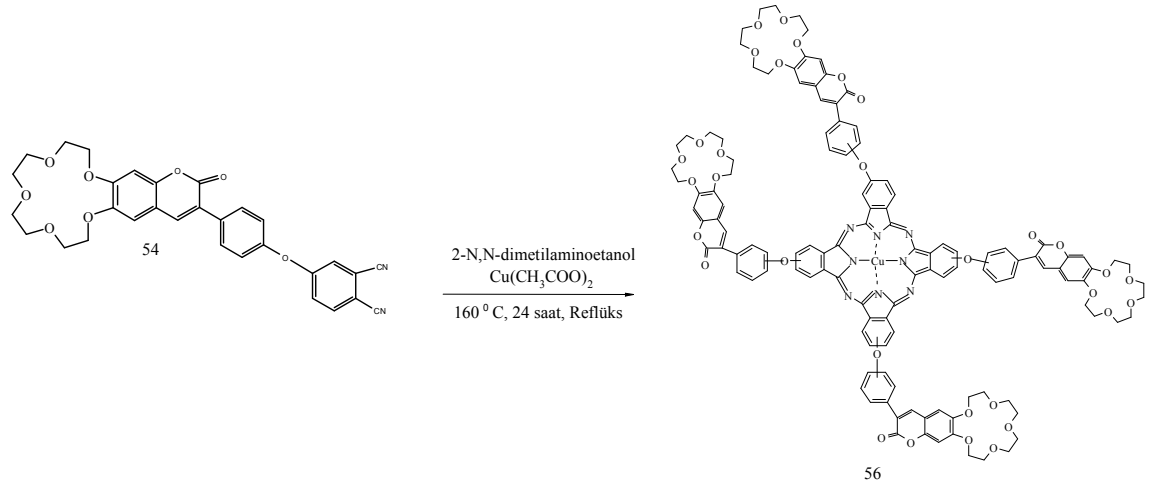
Şekil III-S.196 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt Metallî Ftalosiyânin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.197 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.56 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (56) Sentezi



Şekil III.56 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.09g (0.00016 mol) 6,7-[15-5-ta-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0073 (0.00004 mol) Cu(CH₃COO)₂ ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.66 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂₄H₁₀₄N₈O₃₂Cu

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.045g (%48)

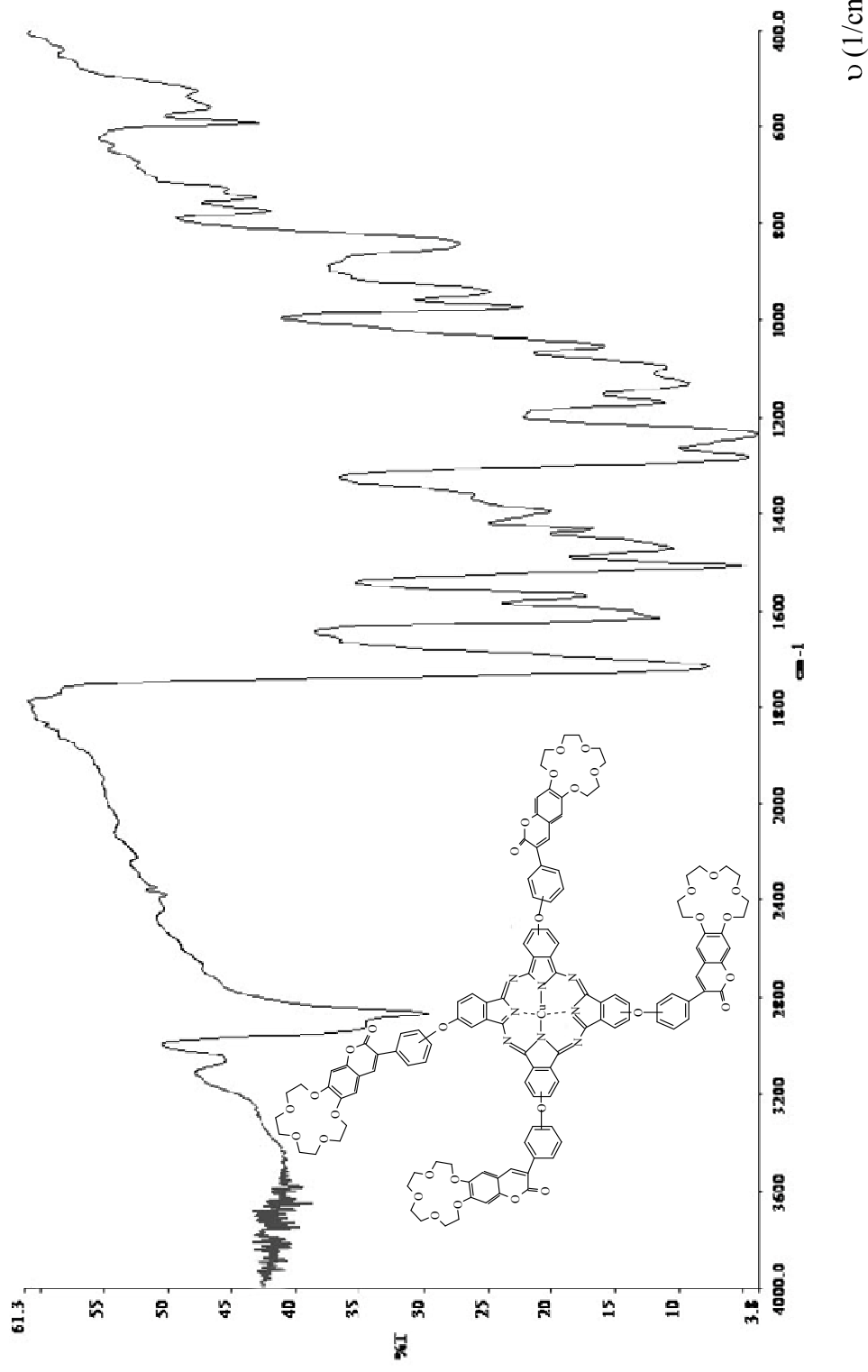
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

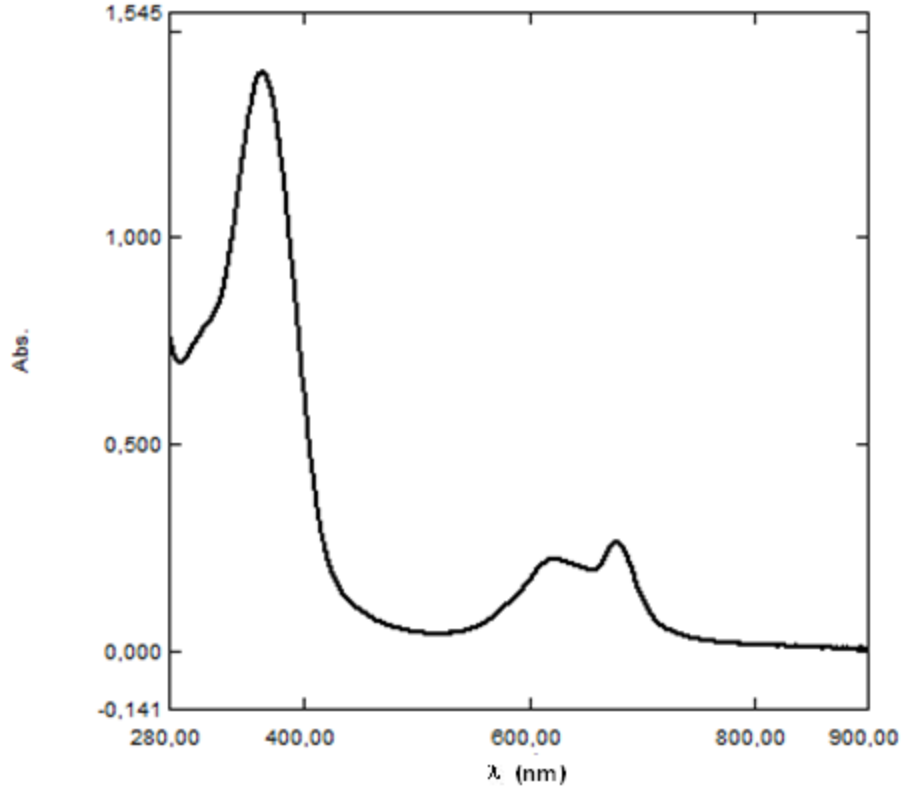
M_A: 2280g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3100-3074 (aril CH), 2958-2865 (alkil CH), 1714 (C=O), 1613-1567 (C=C), 1233 (Ar-O-Ar)

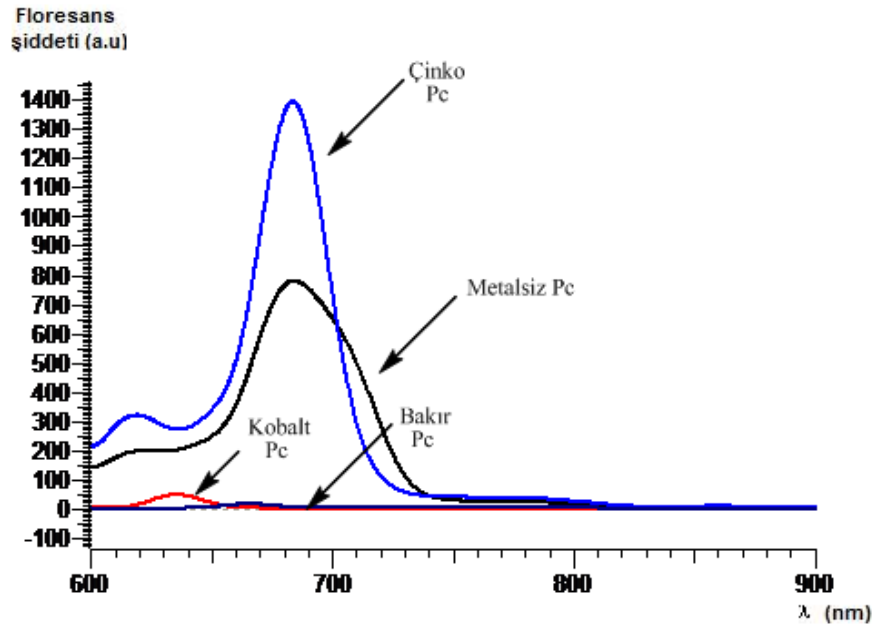
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.3157.10⁻⁵M): 677 (4.30), 620 (4.23), 362, (5.02)



Şekil III-S.198 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-tağ)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

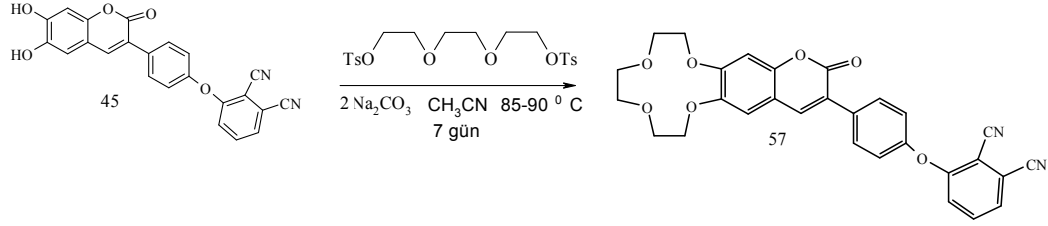


Şekil III-S.199 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrum



Şekil III-S.200 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsız ve çinko Ftalosiyenin ile 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt ve Bakır Metalli Ftalosiyenin Floresans Spektrumu

III.2.57 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (57) Sentezi

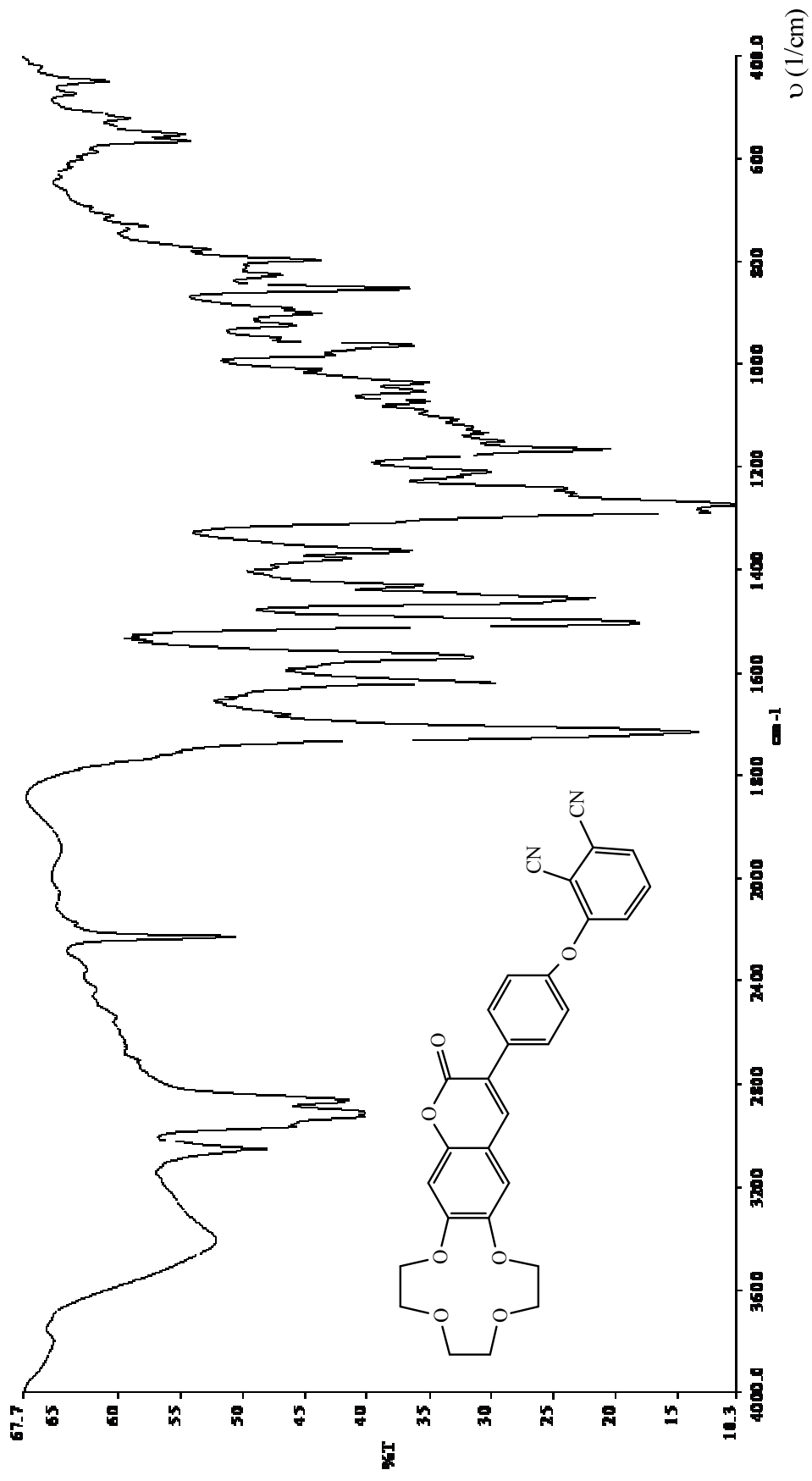


Şekil III.57 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi

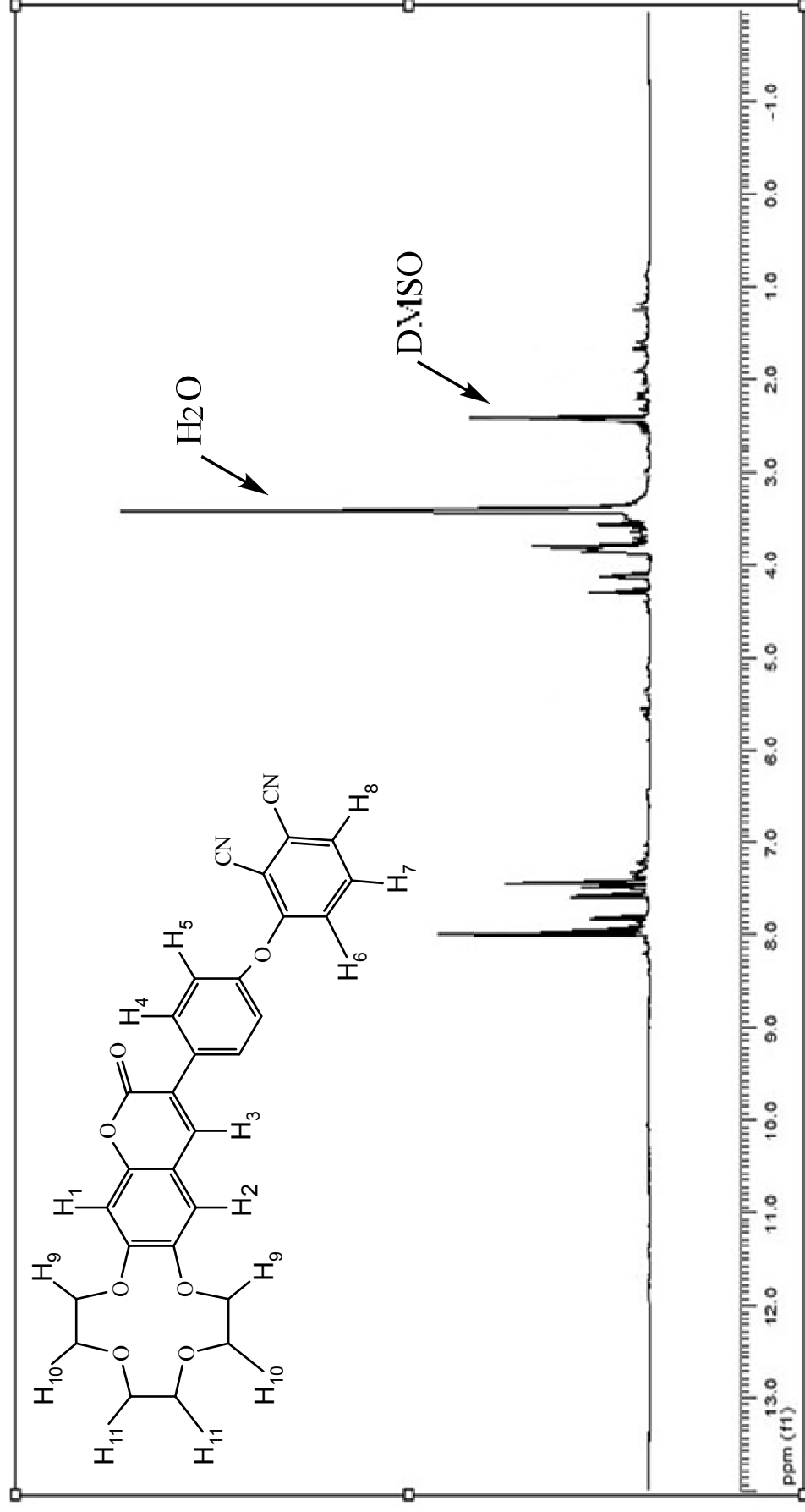
1g (0.0025 mol) 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 1.157g (0.0025 mol) trietilenglikolditosilat, 0.535g (0.005 mol) Na₂CO₃ ve 150 ml CH₃CN 250 ml'lik iki boyunlu bir balona alınır, reaksiyon inert ortamda bir geri soğutucu altında 80 °C de 7 gün devam ettirilir. 7. Gün sonunda reaksiyon karışımı süzülür, çözücüsü rotada çekilir ve kalan katı CHCl₃ de çözülerek ve %5'lik soğuk HCl ile ekstrakte edilir, organik faz nötralleşene kadar su ile ekstrakte edilerek toplanan CHCl₃ fazı CaCl₂ ile kurutulur ve rotada çekilir, oluşan ürünü saflaştırma amacıyla CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.67 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Deneysel Sonuçları

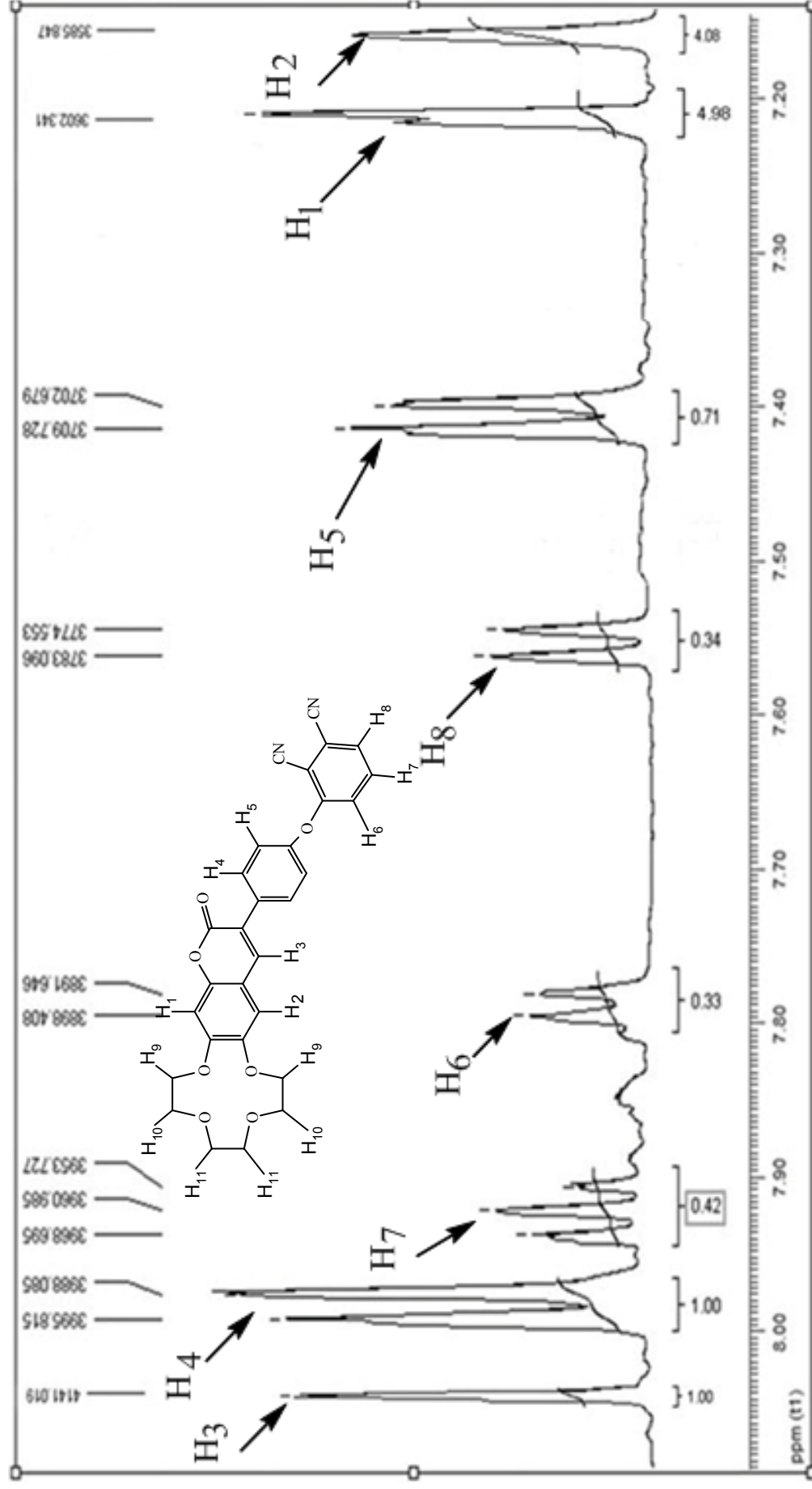
Molekül Formülü: C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₇	
Erime Noktası: 180-184 °C	
Verim: 0.13g (%8)	
Renk: Sarı	
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	
M_A: 510g/mol	
IR ν(cm⁻¹): 3055 (aril CH), 2928-2864 (alkil CH) 2228 (CN), 1714 (C=O), 1619-1570 (C=C), 1242 (Ar-O-Ar)	
¹H-NMR (500 MHz, DMSO) : δ _H , ppm 7.20 (s, 1H, Ar-H ₁), 7.17 (s, 1H, Ar-H ₂), 8.28 (s, 1H, lakton-H ₃), 7.98 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₄), 7.41 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₅), 7.78 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₆), 7.92 (t, 1H, Ar-H ₇), 7.55 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₈), 4.11 (m, 4H, OCH ₂), 3.82 (m, 4H, OCH ₂), 3.55 (m, 4H, OCH ₂)	
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.10⁻⁴M): 355 (3.97), 320 (3.84)	
Fluoresans Data: (EM) 1.10 ⁻⁵ M λ _{em} :445 nm ve (EX) 1,10 ⁻⁶ M λ _{ex} :366 nm (5 slitt) (THF), Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =90	
MS (MALDI-TOF) m/z: 510 [M] ⁺	



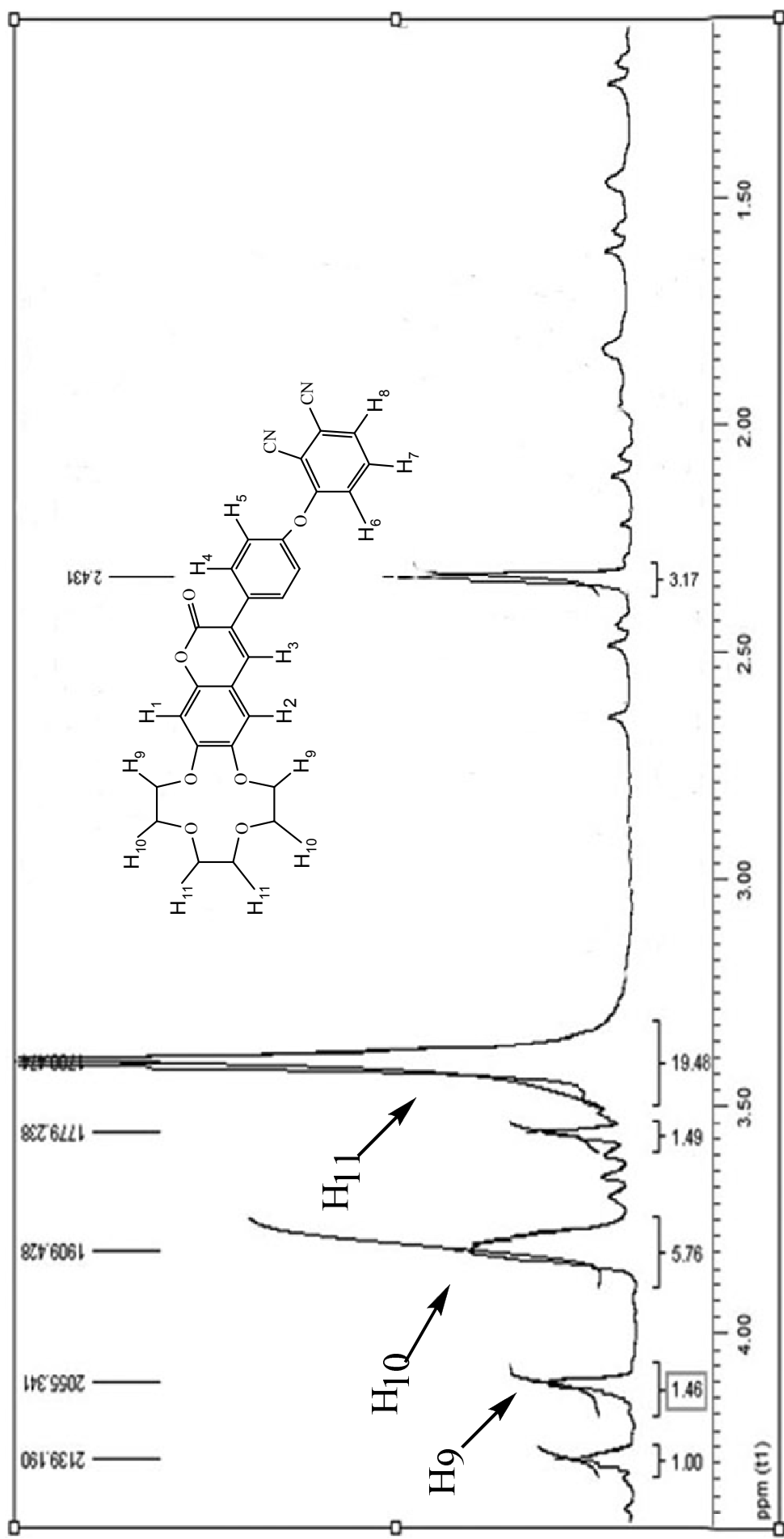
Şekil III-S.201 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu



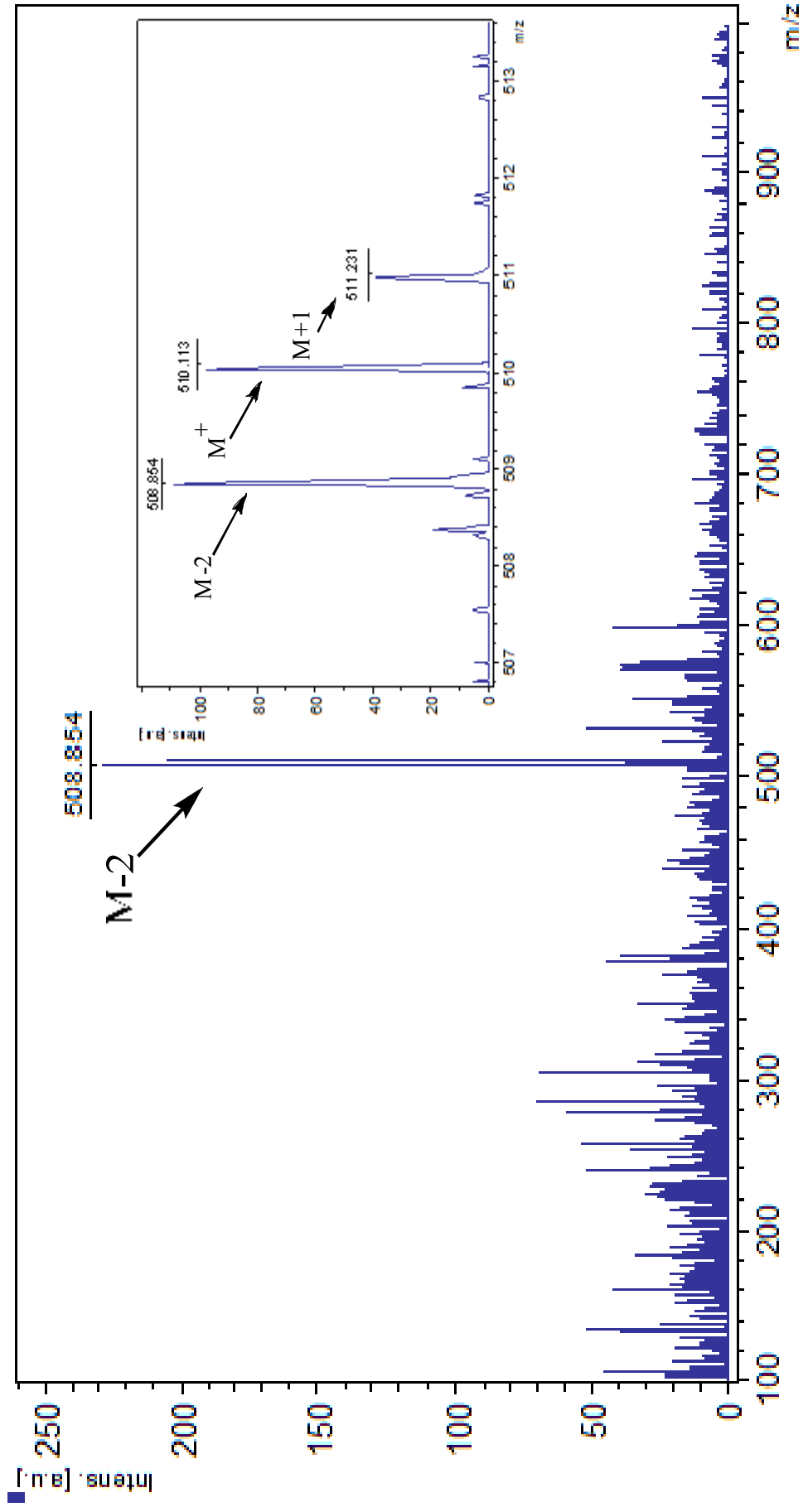
Şekil III-S.202 6,7-[124-Taç-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin] ^1H -NMR Spektrumu



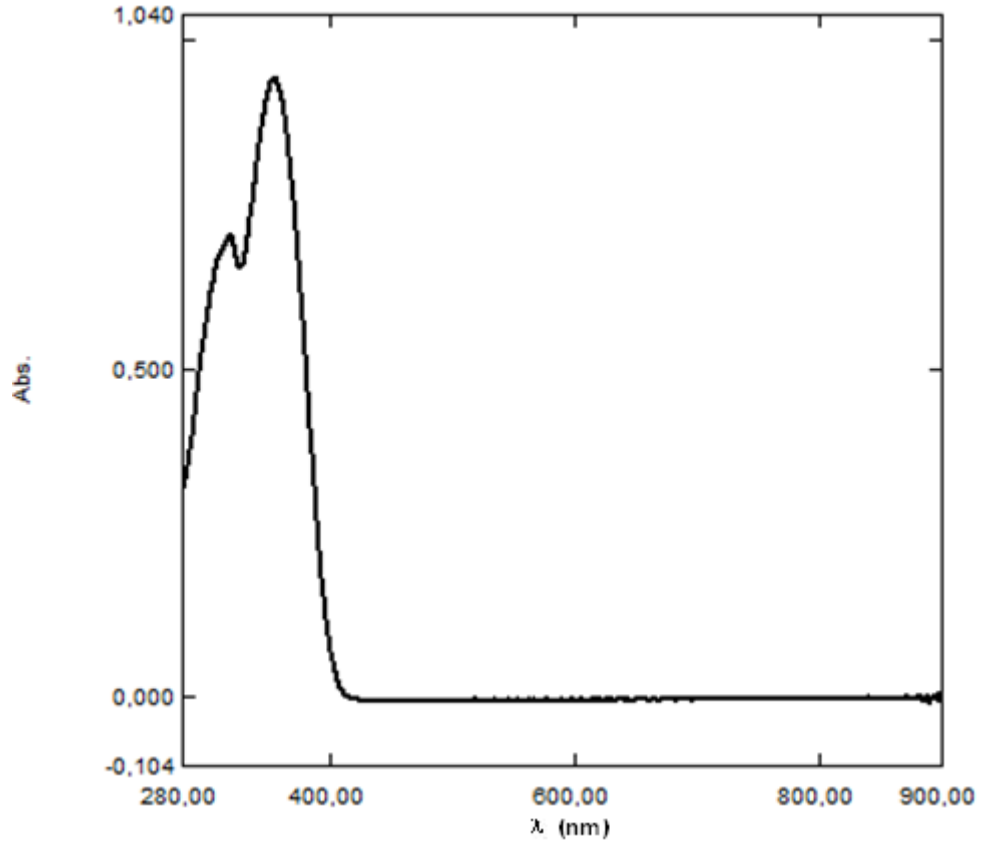
Şekil III-S.202 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ¹H-NMR Spektrumu



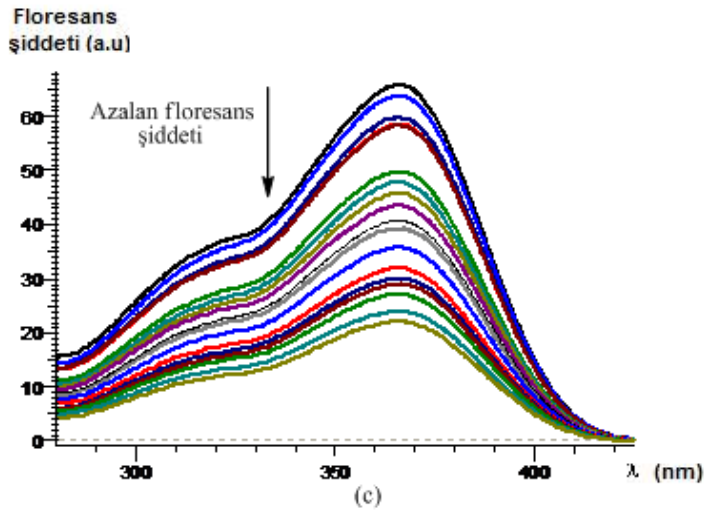
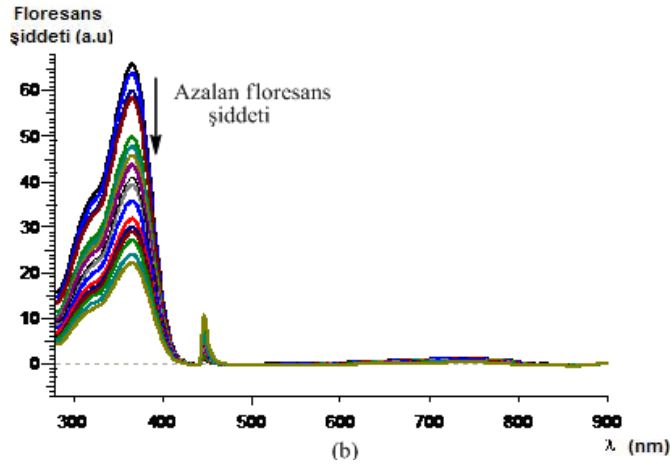
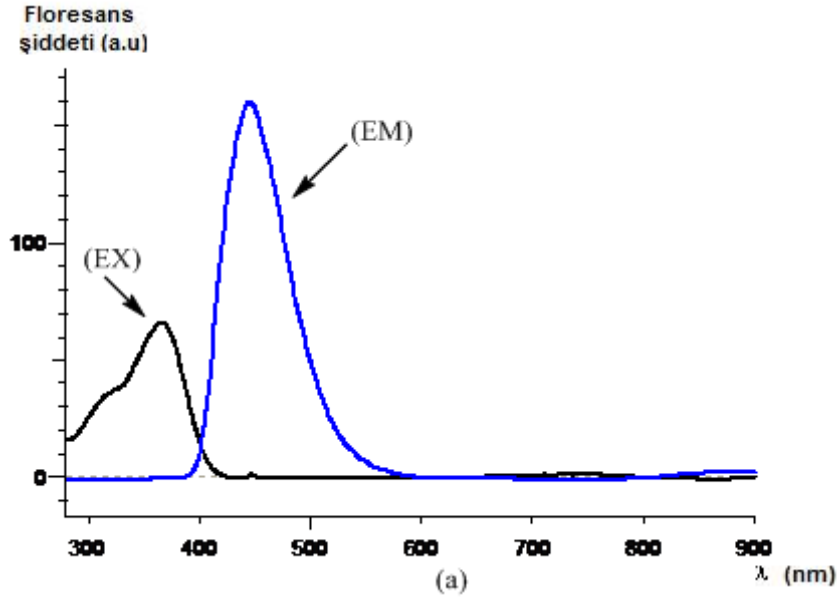
Şekil III-S.202 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



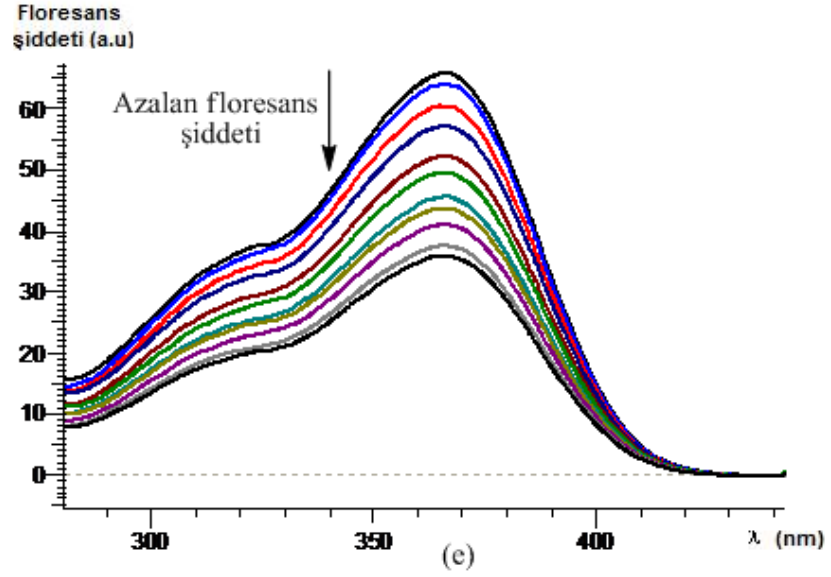
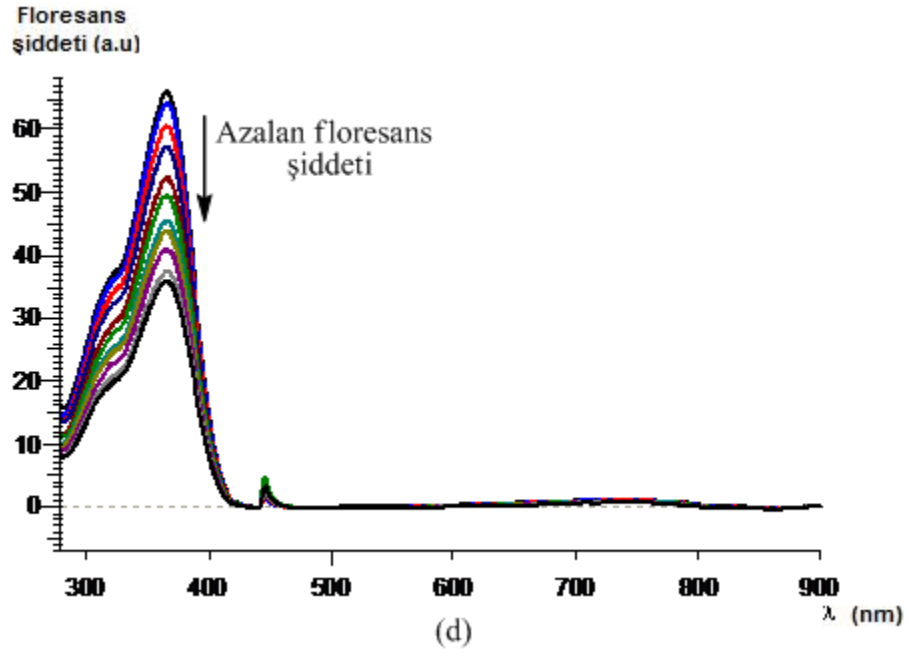
Şekil III-S.203 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı



Şekil III-S.204 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



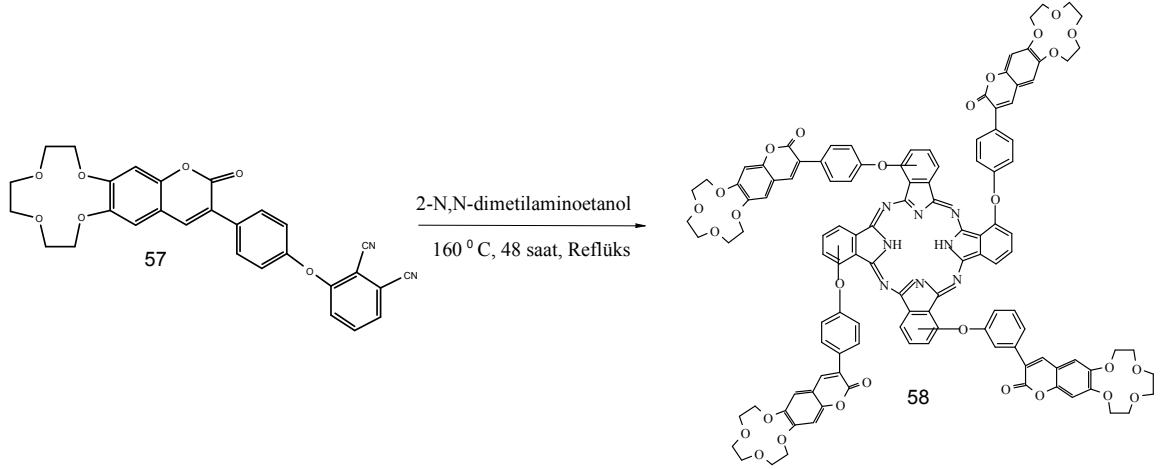
Şekil III-S.205 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in Floresans Spektrumu (a), 10'ar μ l'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (b ve c)



Şekil III-S.205 devam 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in
10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$)
İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (d ve e)

III.2.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin (58) Sentezi



Şekil III.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00019 mol) 6,7-[12-4-ta-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 48 saat reaksiyon devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak, kurumaya bırakılır.

Tablo III.68 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₆H₈₈N₈O₂₈

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.010g (%11)

Renk: Yeşil

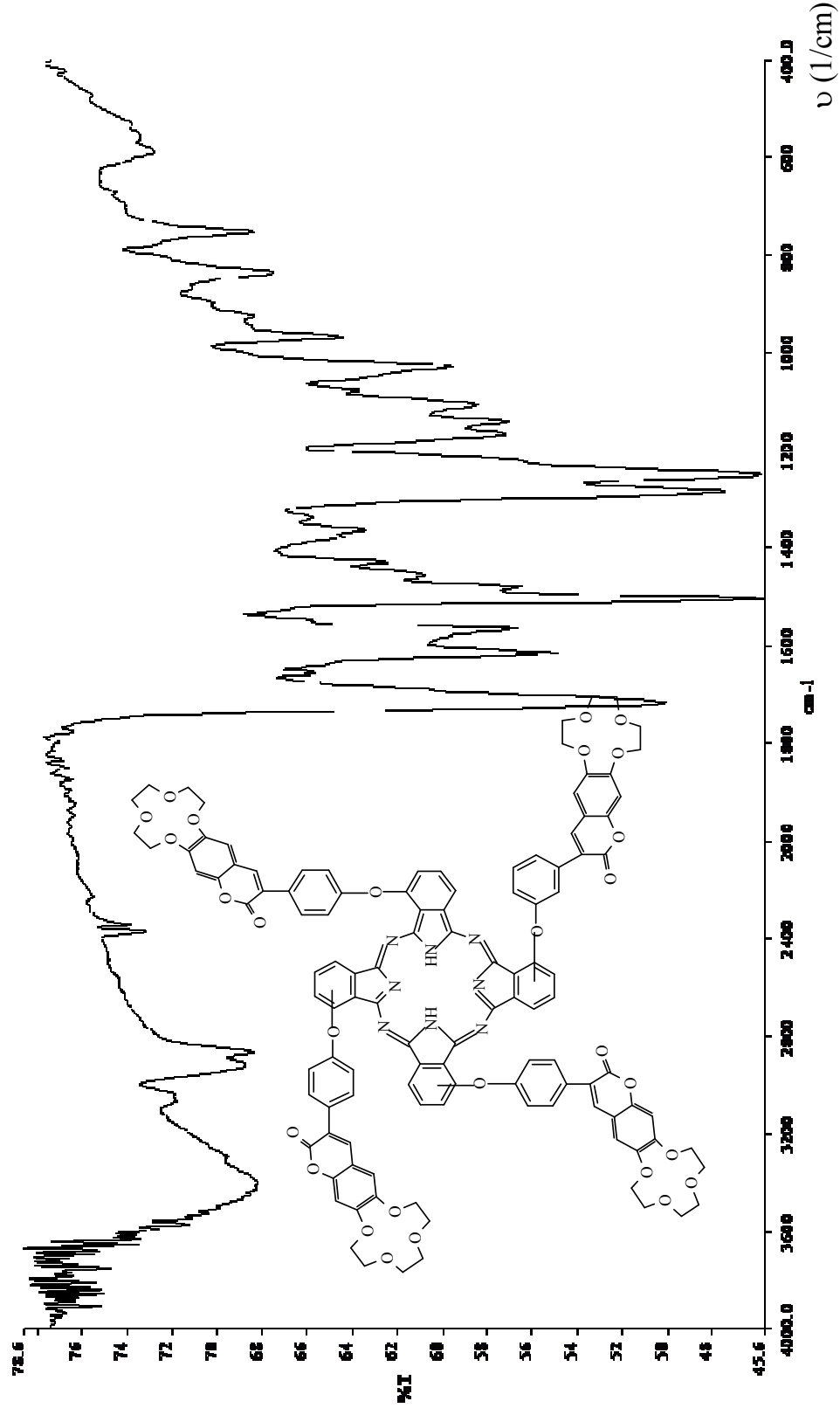
Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

M_A: 2042g/mol

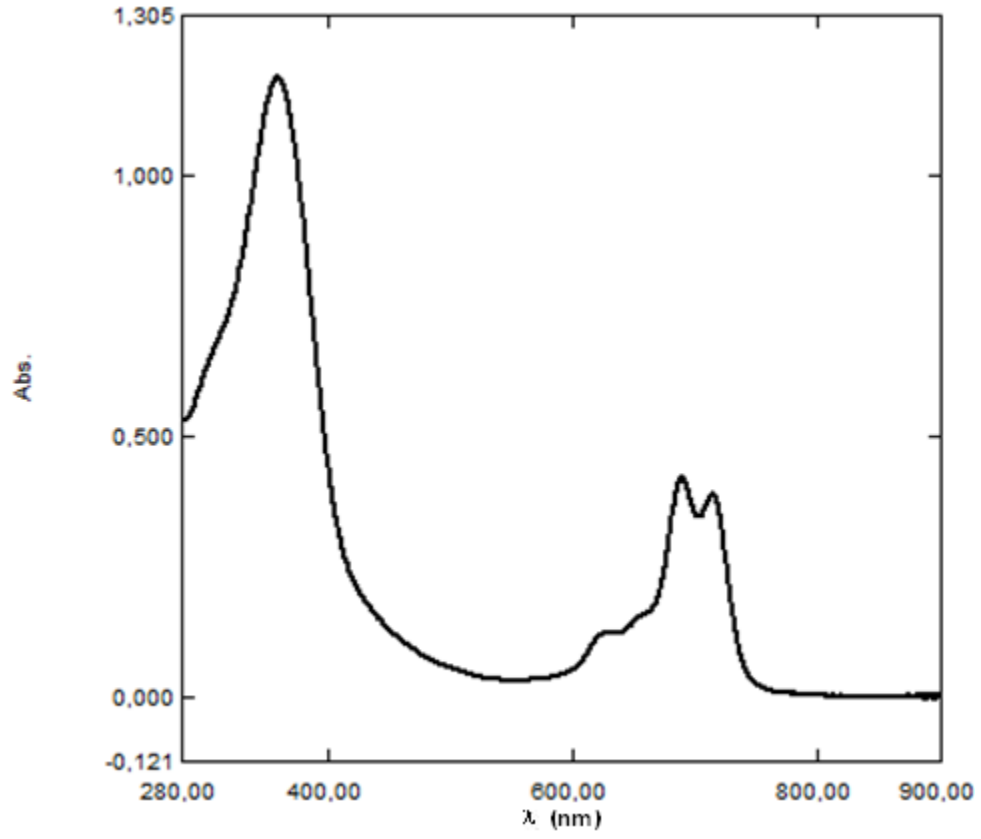
IR v(cm⁻¹): 3274 (NH), 3053 (aril CH), 2918-2862 (alkil CH), 1715 (C=O), 1614-1560 (C=C), 1247 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.469.10⁻⁵): 715 (4.42), 689 (4.46), 360 (4.90)

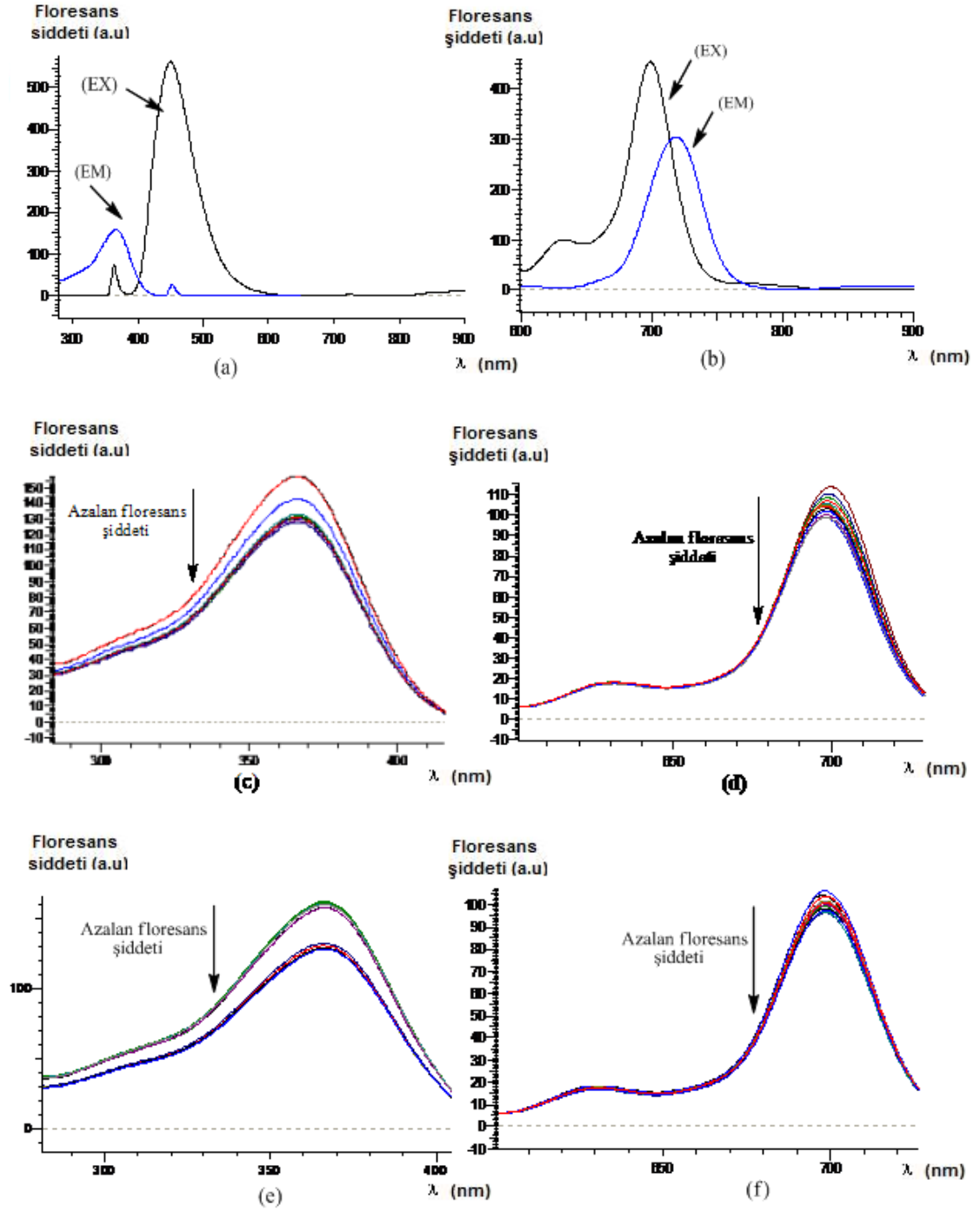
Fluoresans Data: (EM) (1.469.10⁻⁵M), λ_{em}:718 nm ve (EX) (0.293.10⁻⁵M), λ_{ex}:699 nm (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=3



Şekil III-S.206 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taş)-3-(4-oksifenil)kumarin] Metalsiz Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



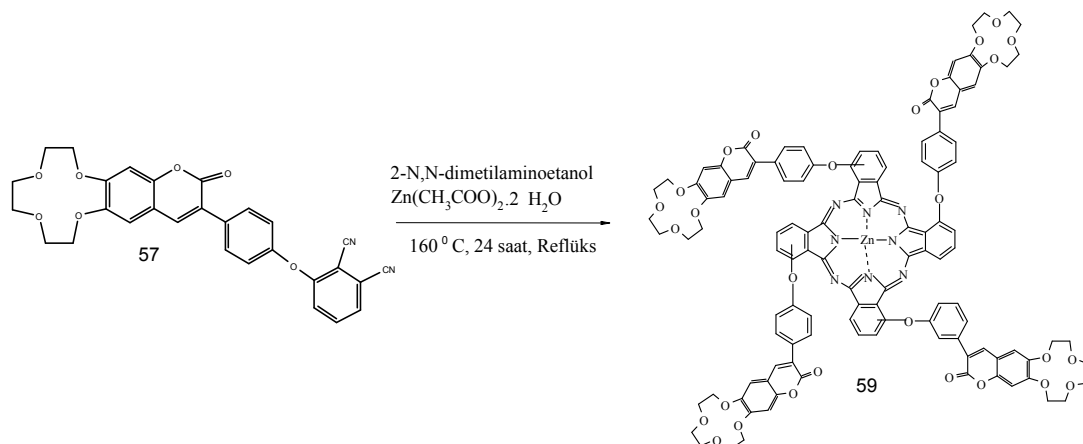
Şekil III-S.207 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.208 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta)-3-(4-oksifenil) kumarin]] Metalsız Ftalosiyenin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma

III.2.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyanin (59) Sentezi



Şekil III.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.09g (0.00017 mol) 6,7-[12-4-ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0096g (0.000044 mol) Zn(OAc)₂.2H₂O ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak, kurumaya bırakılır.

Tablo III.69 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-ta-3-(4 oksifenil)kumarin)]inko Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁₆H₈₆N₈O₂₈Zn

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.063g (%68)

Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

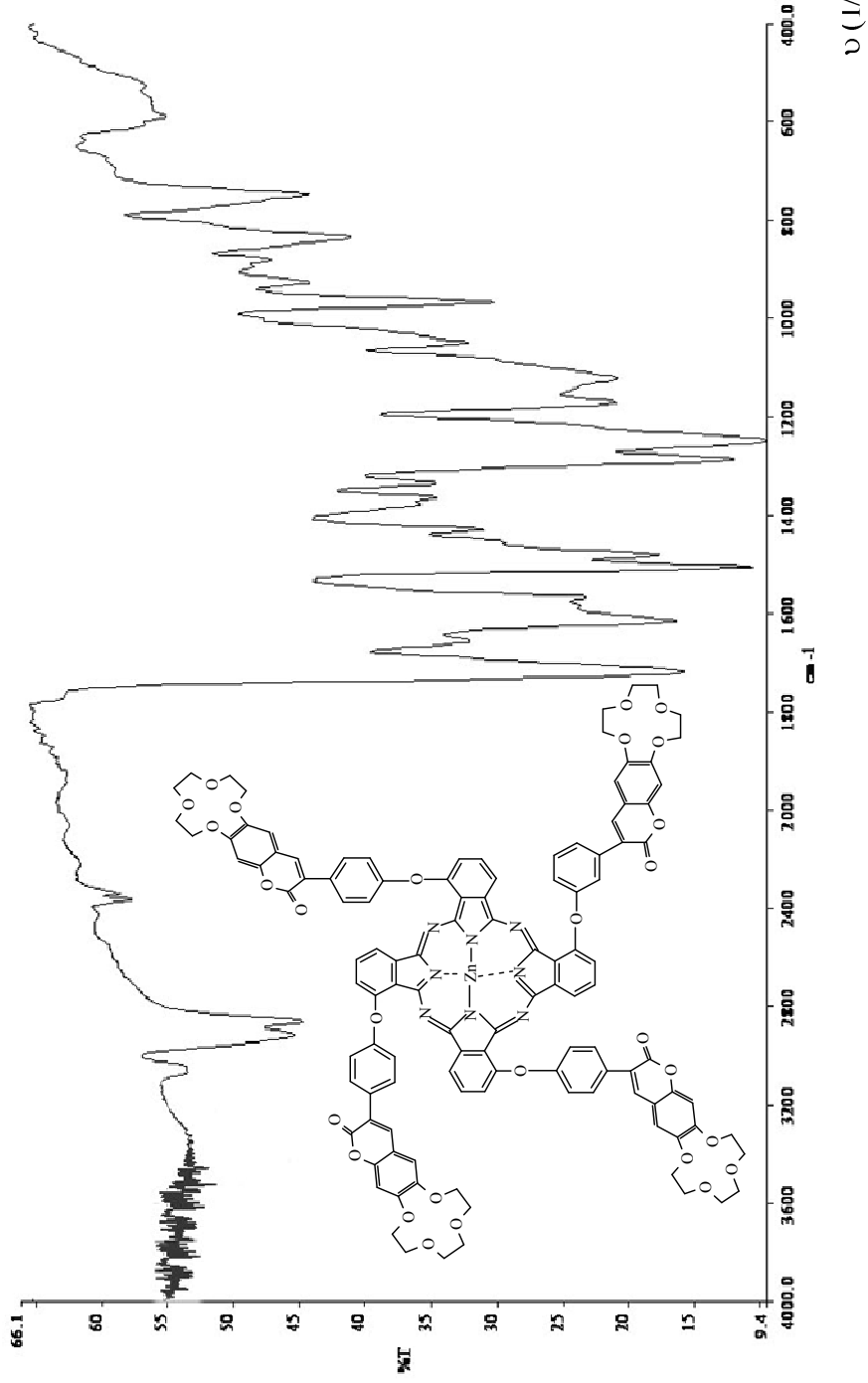
M_A: 2105g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3053 (aril CH), 2918-2861 (alkil CH), 1717 (C=O), 1614-1569 (C=C), 1246 (Ar-O-Ar)

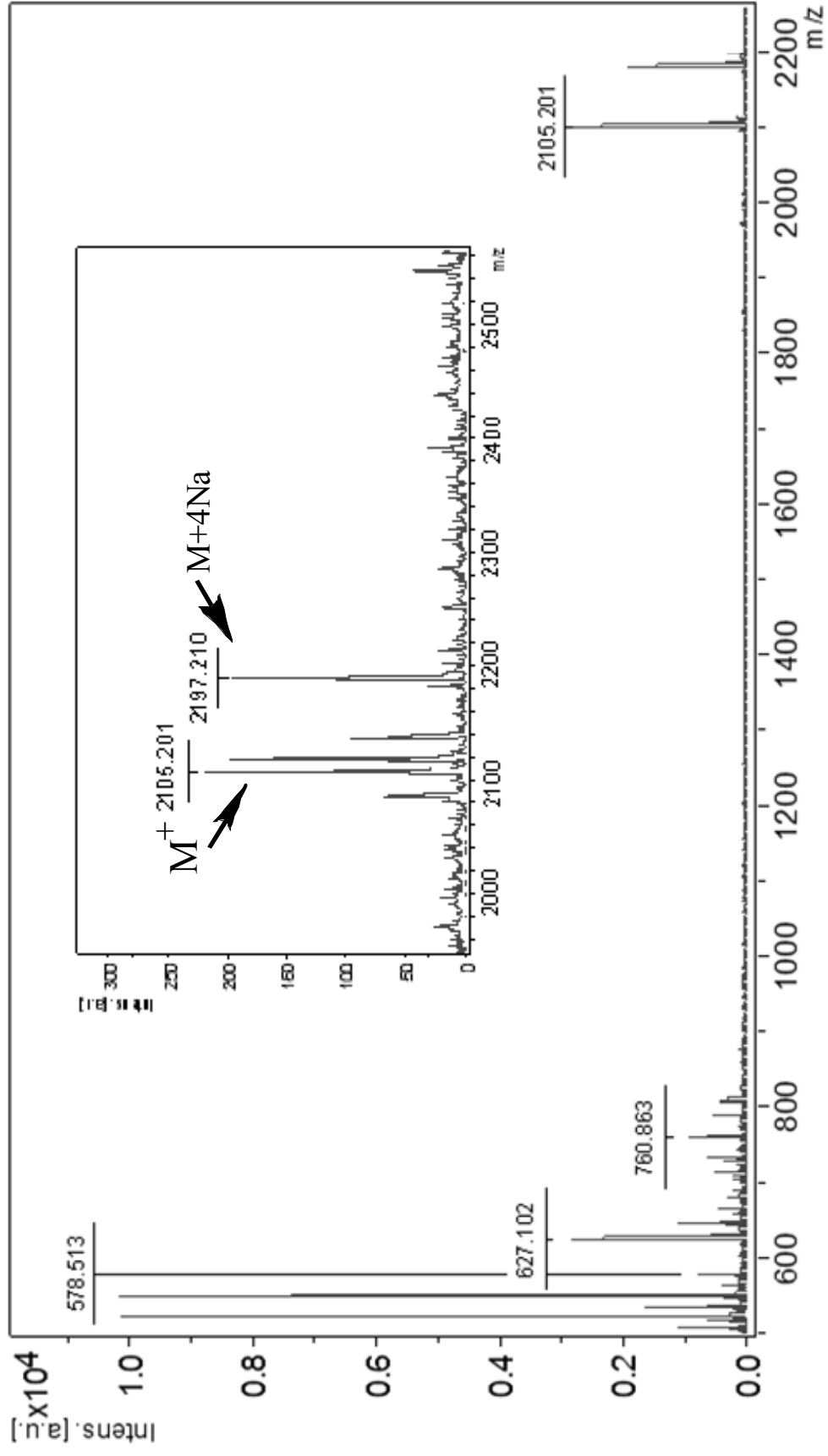
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1,425.10⁻⁵M): 693 (4.81), 358 (4.79)

Fluoresans Data: (EM) 1,425.10⁻⁵M λ_{em}:708 nm, (EX) 0,285.10⁻⁵M λ_{em}:698 nm (10 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=15

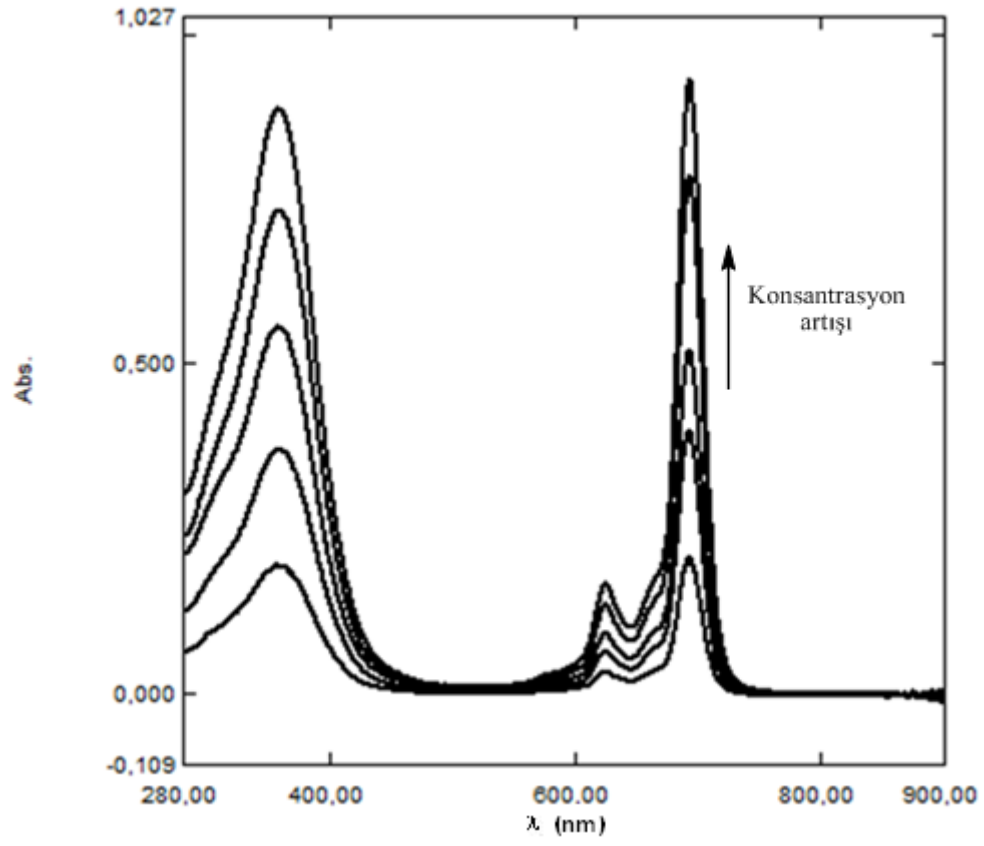
MS (MALDI-TOF) m/z:2105 [M]⁺, 2197 [M+4Na] (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks)



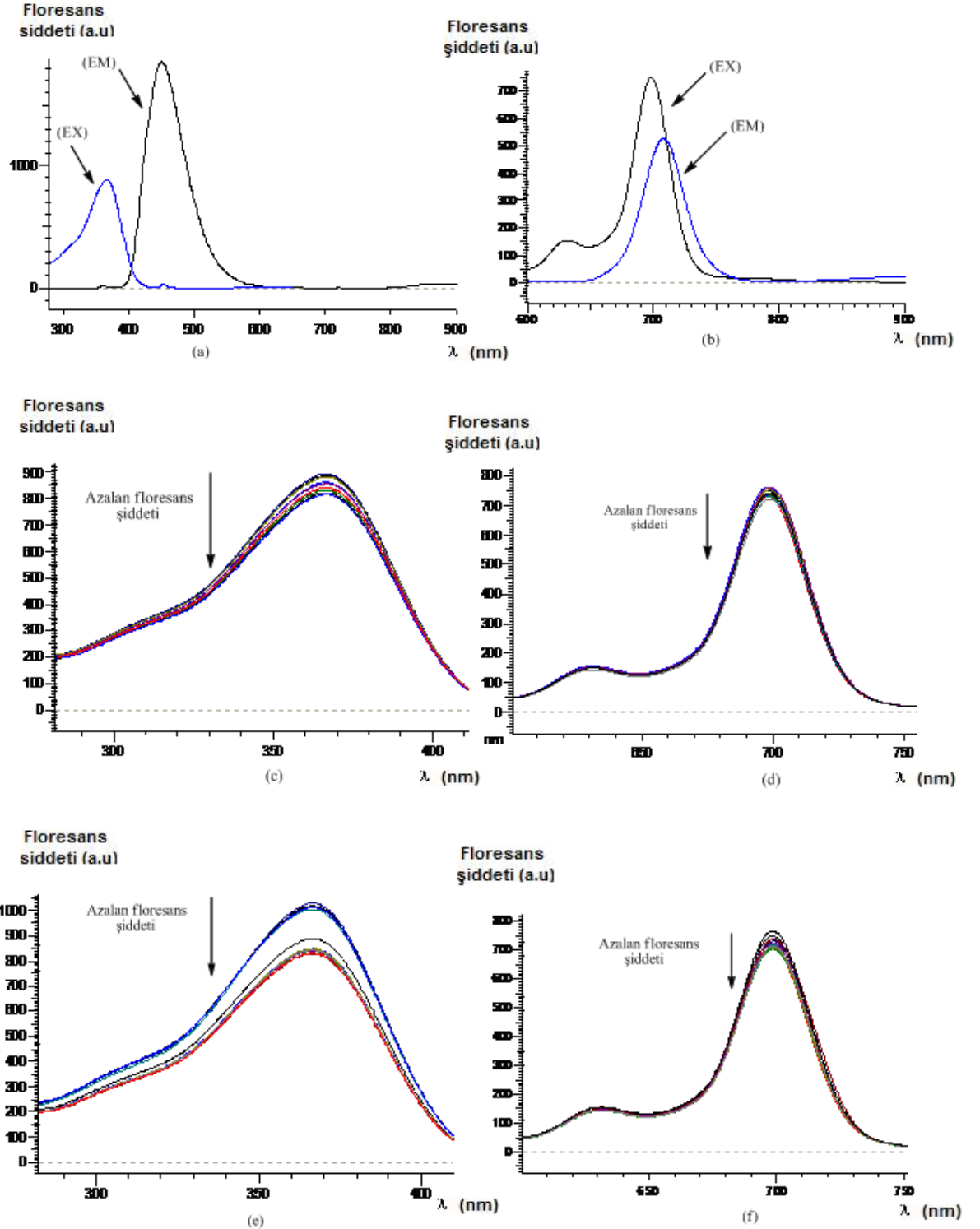
Şekil III-S.209 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-tağ)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



Şekil III-S-210 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-tağ)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

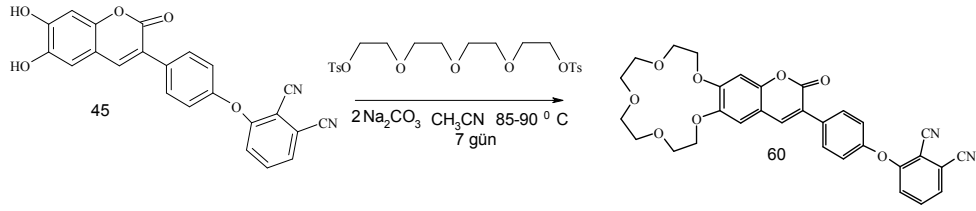


Şekil III-S.211 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanın UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.212 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanın B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma

III.2.60 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (60) Sentezi

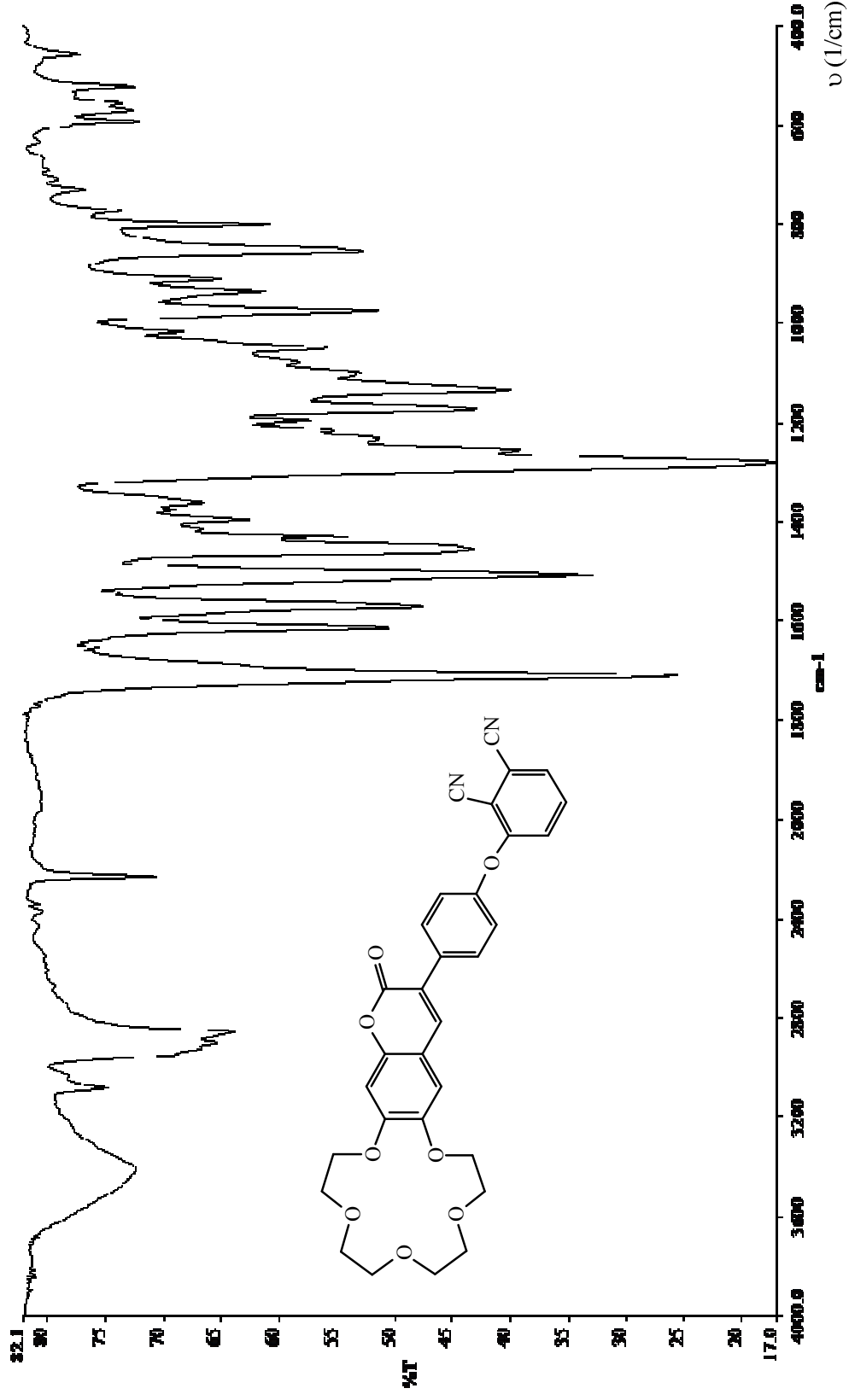


Şekil III.60 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter Sentezi

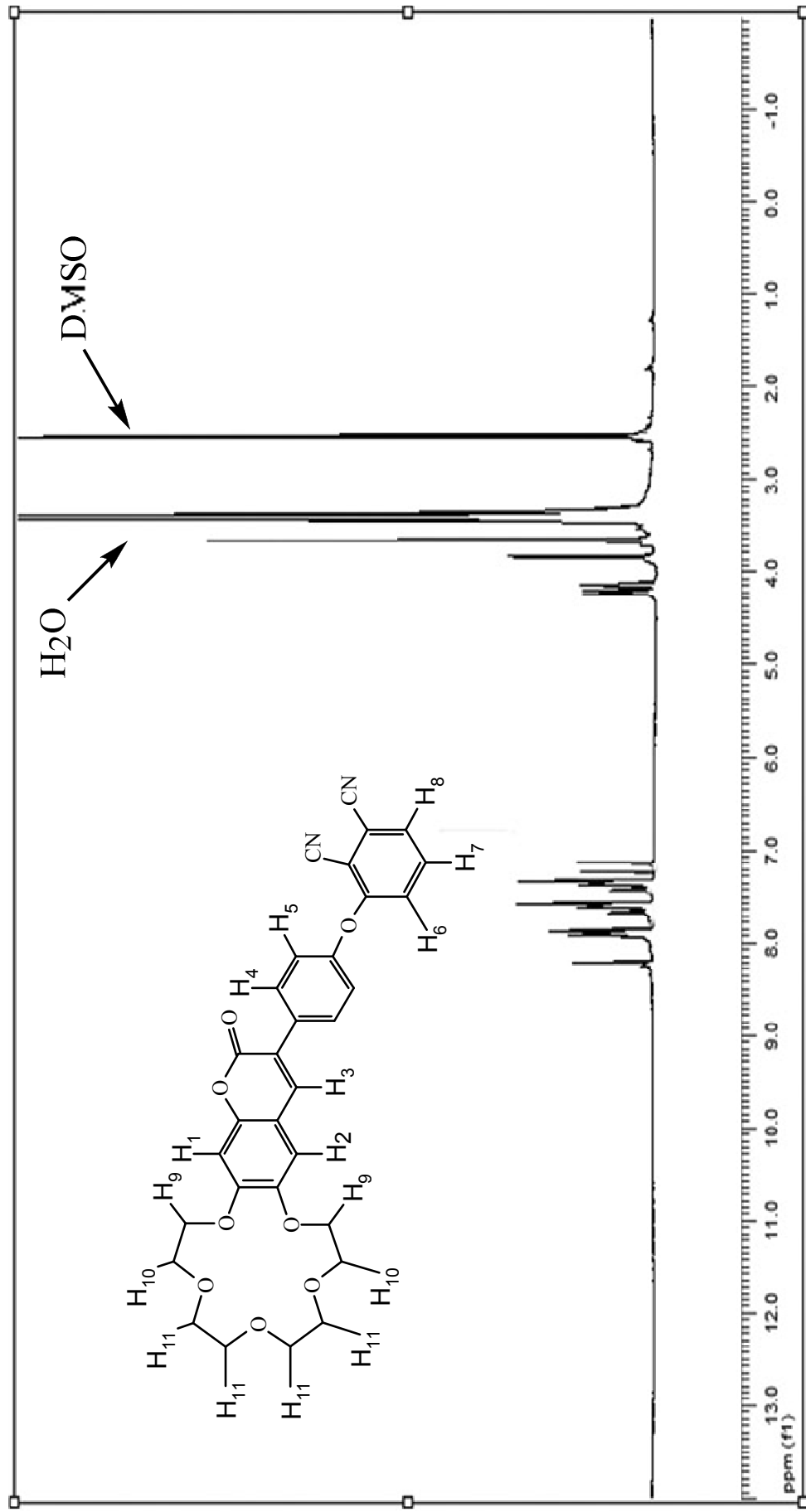
1g (0.0025 mol) 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 1.26g (0.0025 mol) tetraetilenglikolditosilat, 0.535g (0.005 mol) Na₂CO₃ ve 150 ml CH₃CN 250 ml'lik iki boyunlu bir balona alınır, reaksiyon inert ortamda bir geri soğutucu kullanılarak 85-90 °C de 7 gün devam ettirilir. 7. Gün sonunda reaksiyon karışımı süzülür, çözücüsü rotada çekilir ve kalan katı CHCl₃ de çözülerek ve %5'lik soğuk HCl ile ekstrakte edilir, organik faz nötralleşene kadar su ile ekstrakte edilerek toplanan CHCl₃ fazı CaCl₂ ile kurutulur ve rotada çekilir, oluşan ürünü saflaştırma amacıyla CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılır.

Tablo III.70 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Taç Eter'in Deneysel Sonuçları

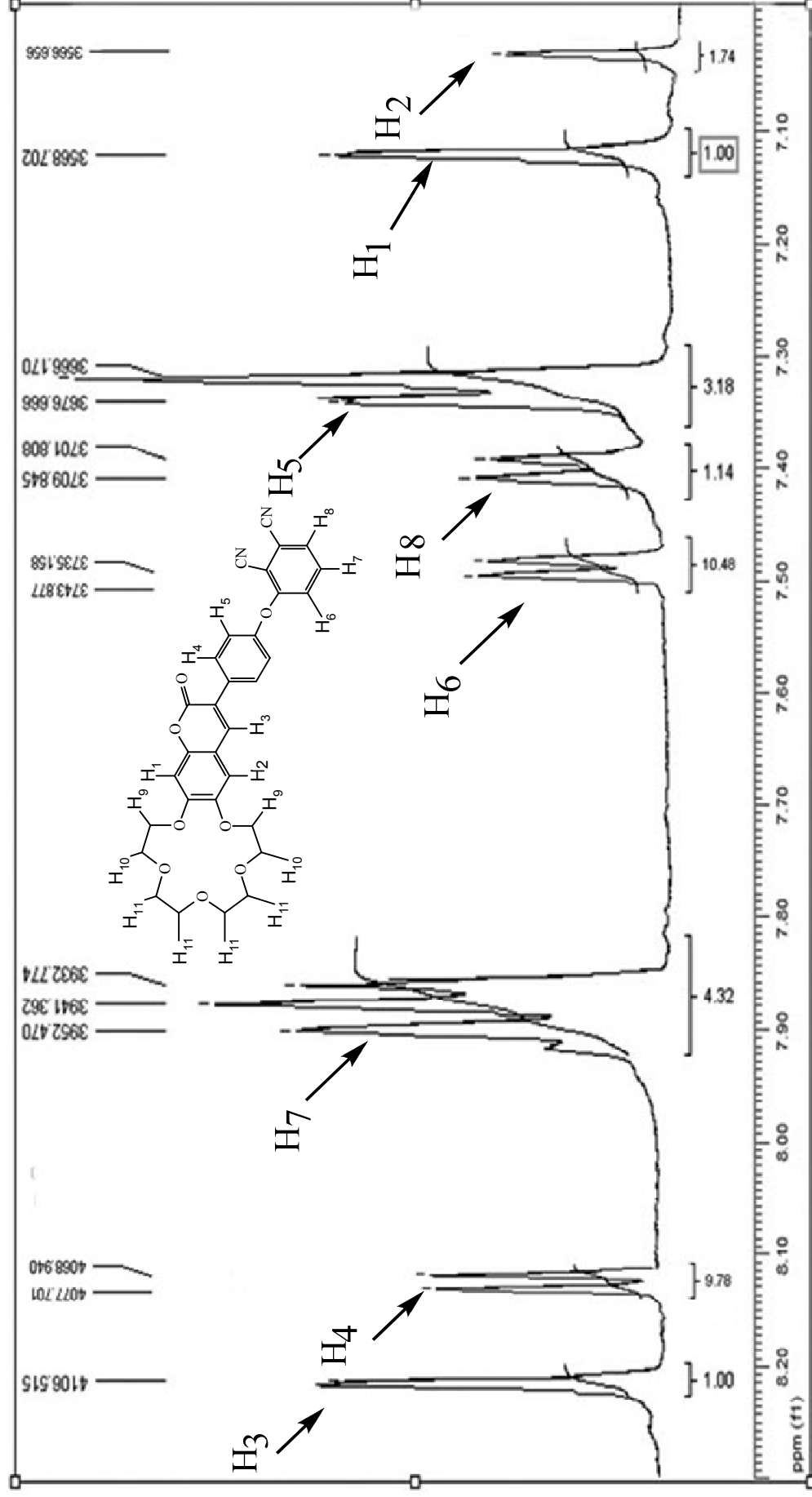
Molekül Formülü: C ₃₁ H ₂₆ N ₂ O ₈	
Erime Noktası: 218-220 °C	
Verim: 0.215g (%15)	
Renk: Sarı	
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	
M_A: 554g/mol	
IR ν(cm⁻¹): 3081 (aril CH), 2961-2869 (alkil CH), 2233 (CN), 1710 (C=O), 1614-1570 (C=C), 1281 (Ar-O-Ar)	
¹H-NMR (500 MHz, DMSO) : δ _H , ppm 7.13 (s, 1H, Ar-H ₁), 7.07 (s, 1H, Ar-H ₂), 8.21 (s, 1H, lakton-H ₃), 8.14 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₄), 7.34 (d, J= 8 Hz, 2H, Ar-H ₅), 7.47 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₆), 7.88 (t, 1H, Ar-H ₇), 7.41 (d, J= 8 Hz, 1H, Ar-H ₈), 4.11 (m, 4H, OCH ₂), 3.83 (m, 4H, OCH ₂), 3.38 (m, 8H, OCH ₂)	
UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (THF) (1.083.10⁻⁵M): 362 (4.40), 316 (4.18)	
Fluoresans Data: (EM) (1.083,10 ⁻⁵ M) λ _{em} : 452, (EX) (1.083,10 ⁻⁶ M) λ _{ex} : 362 (5 slitt) (THF), Δ _{Stokes} : Δ _{Em} -Δ _{Qmax} =90	
MS (MALDI-TOF) m/z: 554 [M] ⁺	



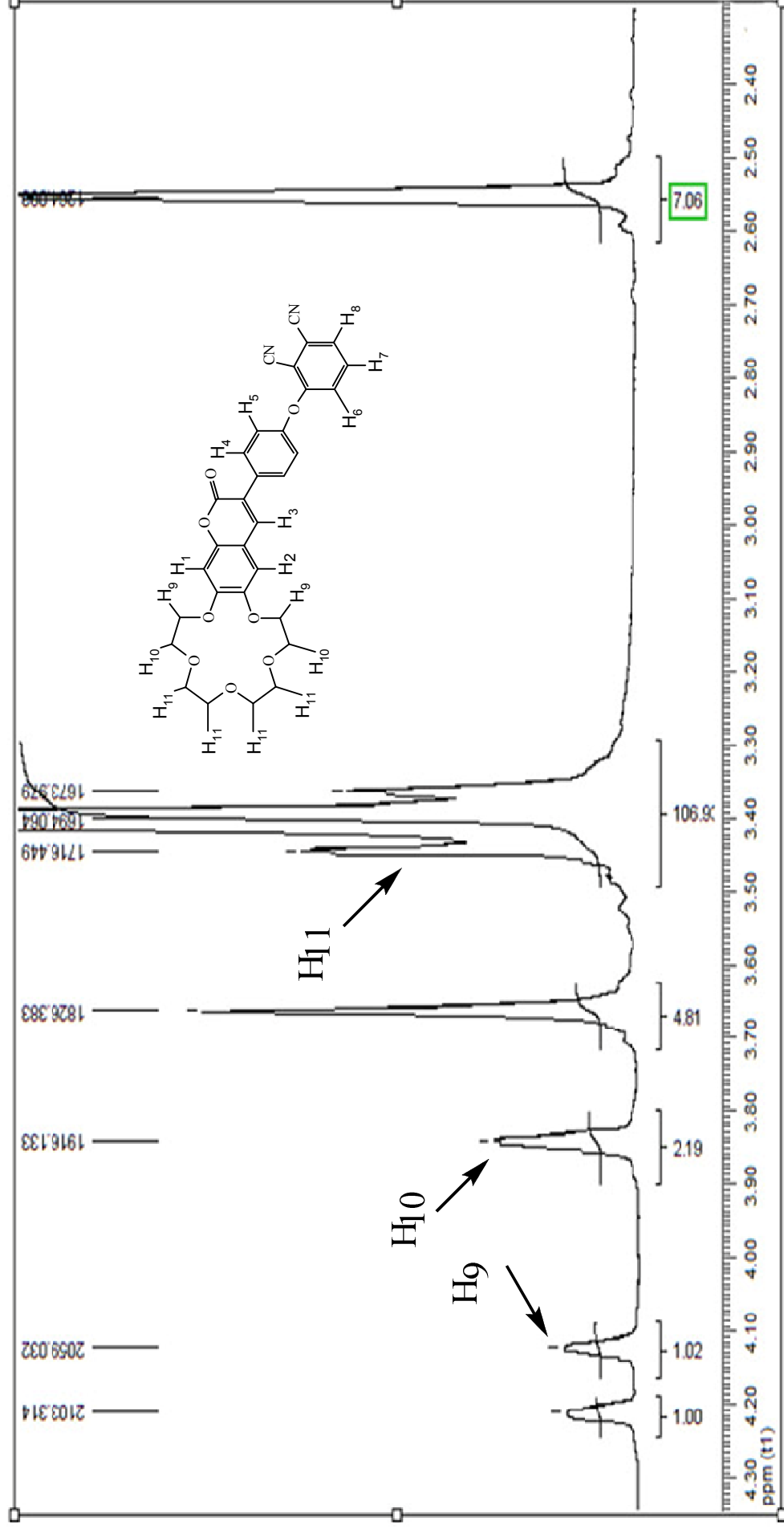
Şekil III-S-213 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin FT-IR Spektrumu



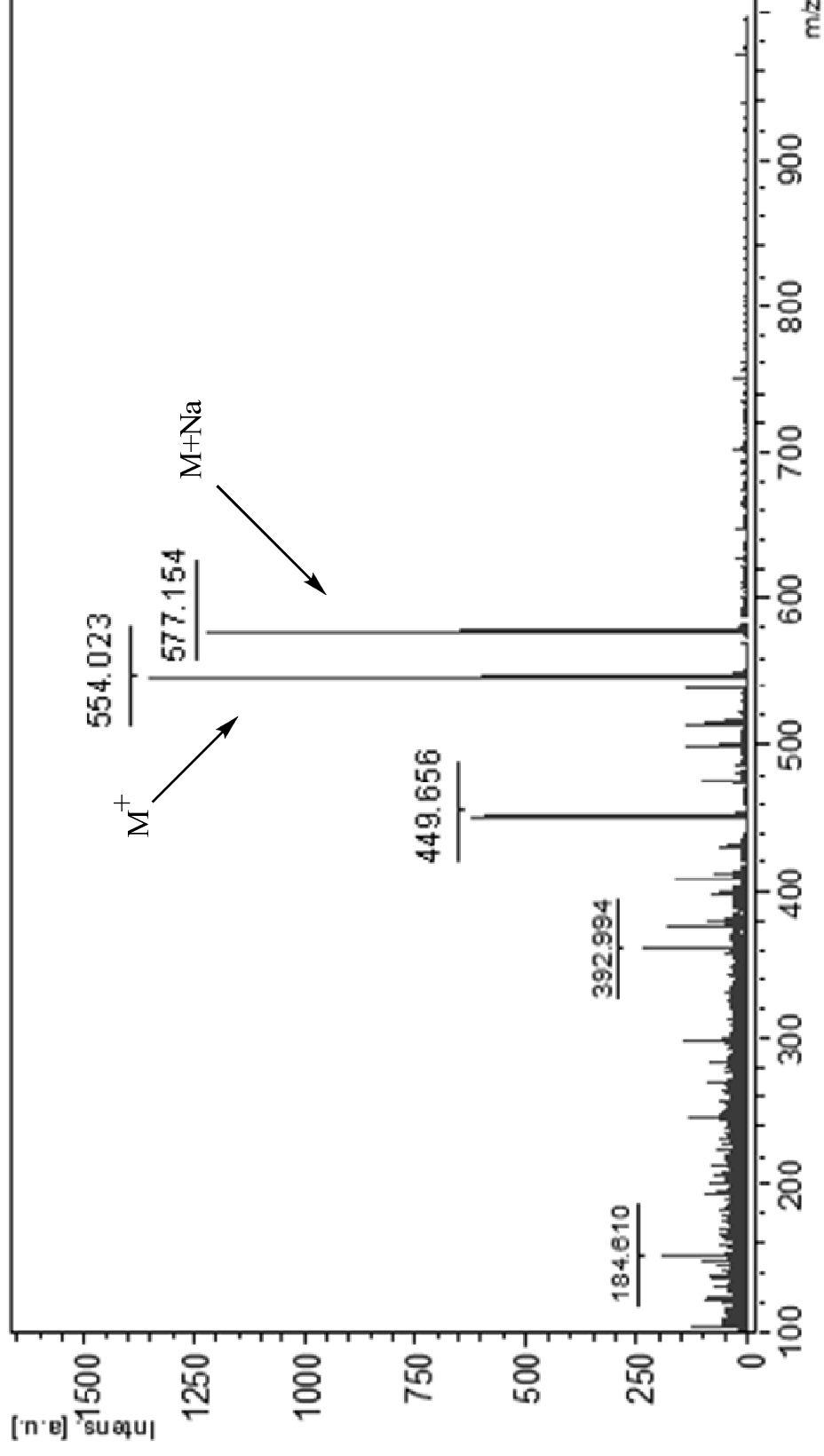
Şekil III-S-214 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



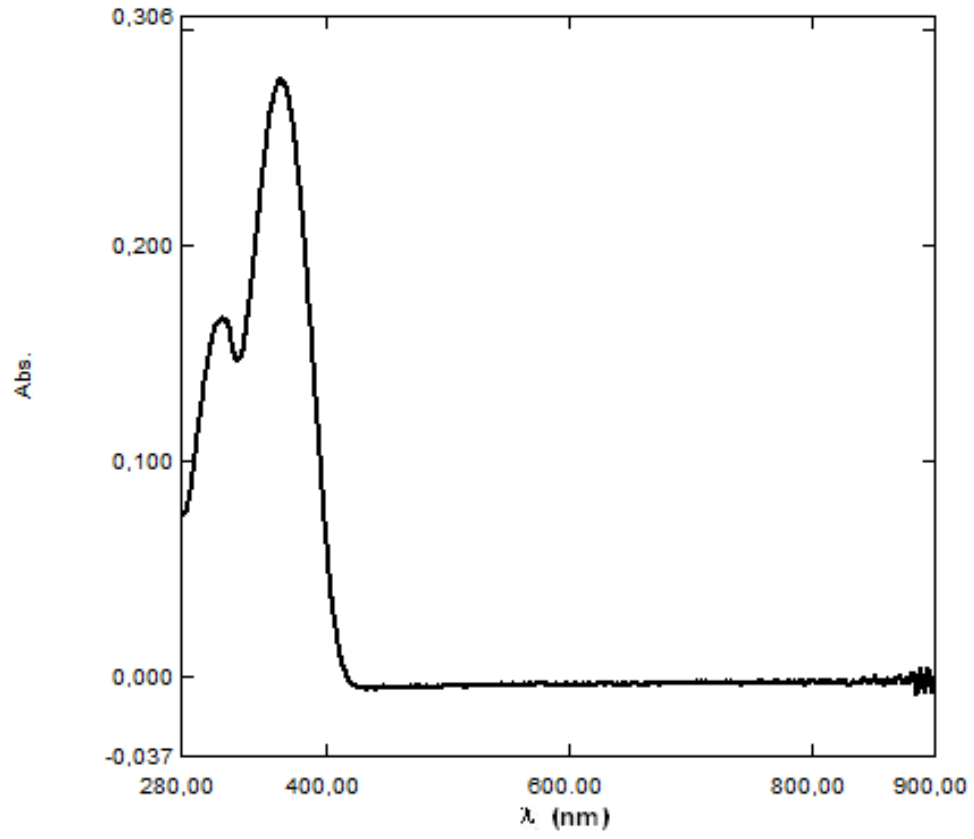
Şekil III-S.214 devam 6,7-[[15-5-Taç-3-[*p*-(2,3'-disiyanofenoksi)fenil]]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



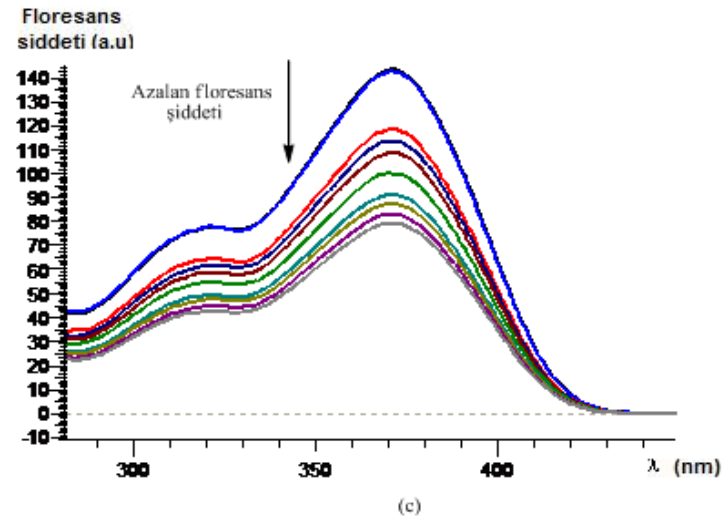
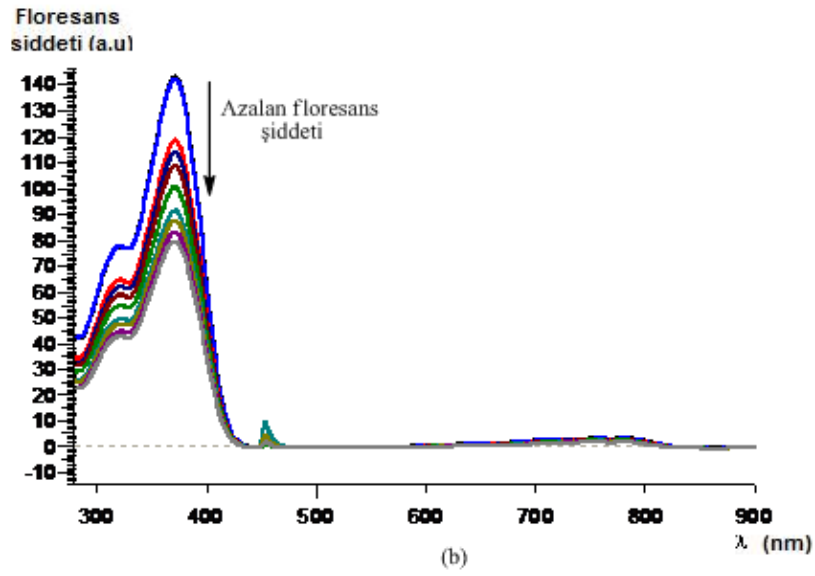
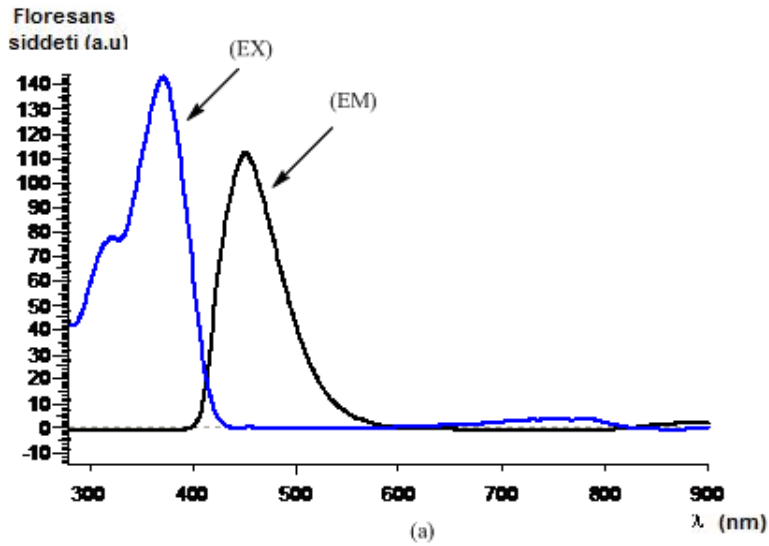
Şekil III-S.214 devam 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ^1H -NMR Spektrumu



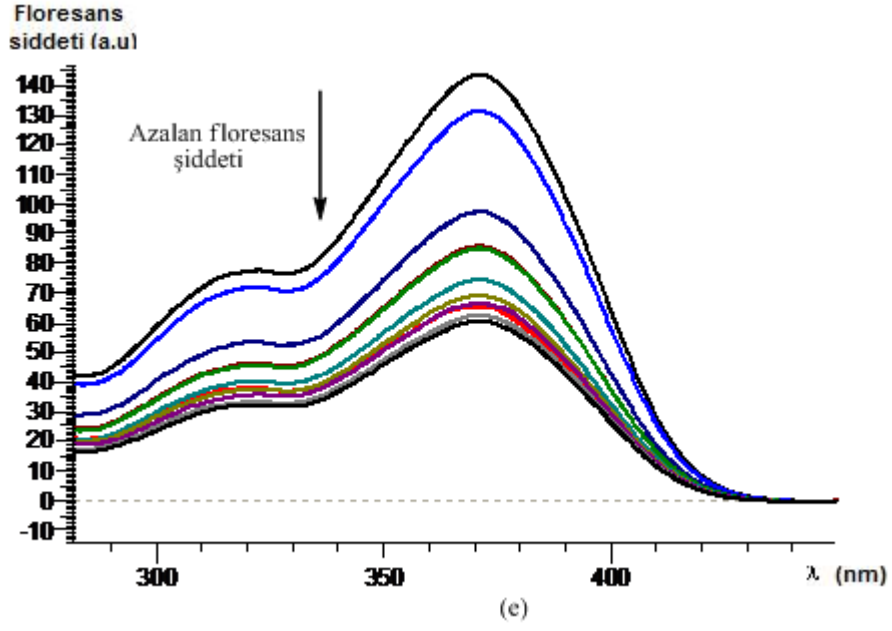
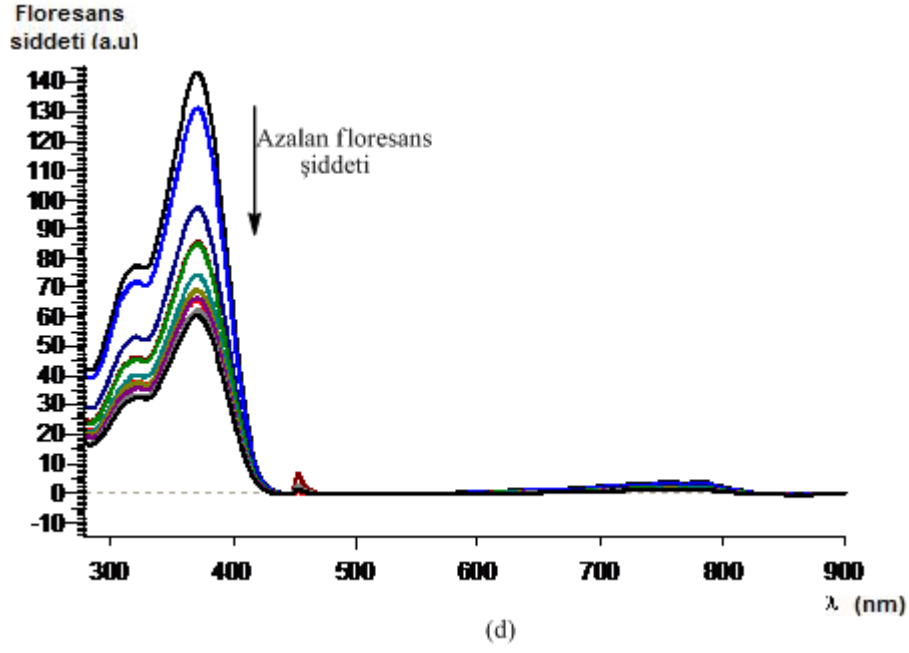
Şekil III-S.215 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrogramı



Şekil III-S.216 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



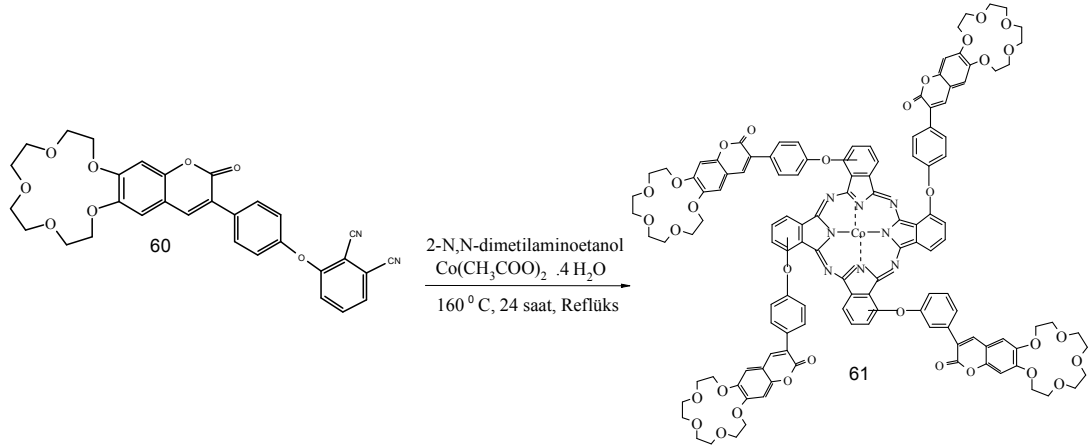
Şekil III-S.217 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu (a), 10'ar μ l'lık Toplam 10 Ölçümden Oluşan KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5}M$) İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (b ve c)



Şekil III-S.217 devam 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in
 10^{-5} ar μ l'lik Toplam 10 Ölçümden Oluşan NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5}$ M)
 İlavesine Bağlı Floresans Şiddetindeki Azalma (d ve e)

III.2.61 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Kobalt Metalli Ftalosiyanin (61) Sentezi



Şekil III.61 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)

kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.09g (0.00016 mol) 6,7-[15-5-ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.010 (0.000040 mol) Co(OAc)₂.4H₂O ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, reaksiyon inert ortamda 160 °C de 24 saat devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj yapılır, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.71 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)

kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin Deneyisel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂₄H₁₀₄N₈O₃₂Co

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.043g (%47)

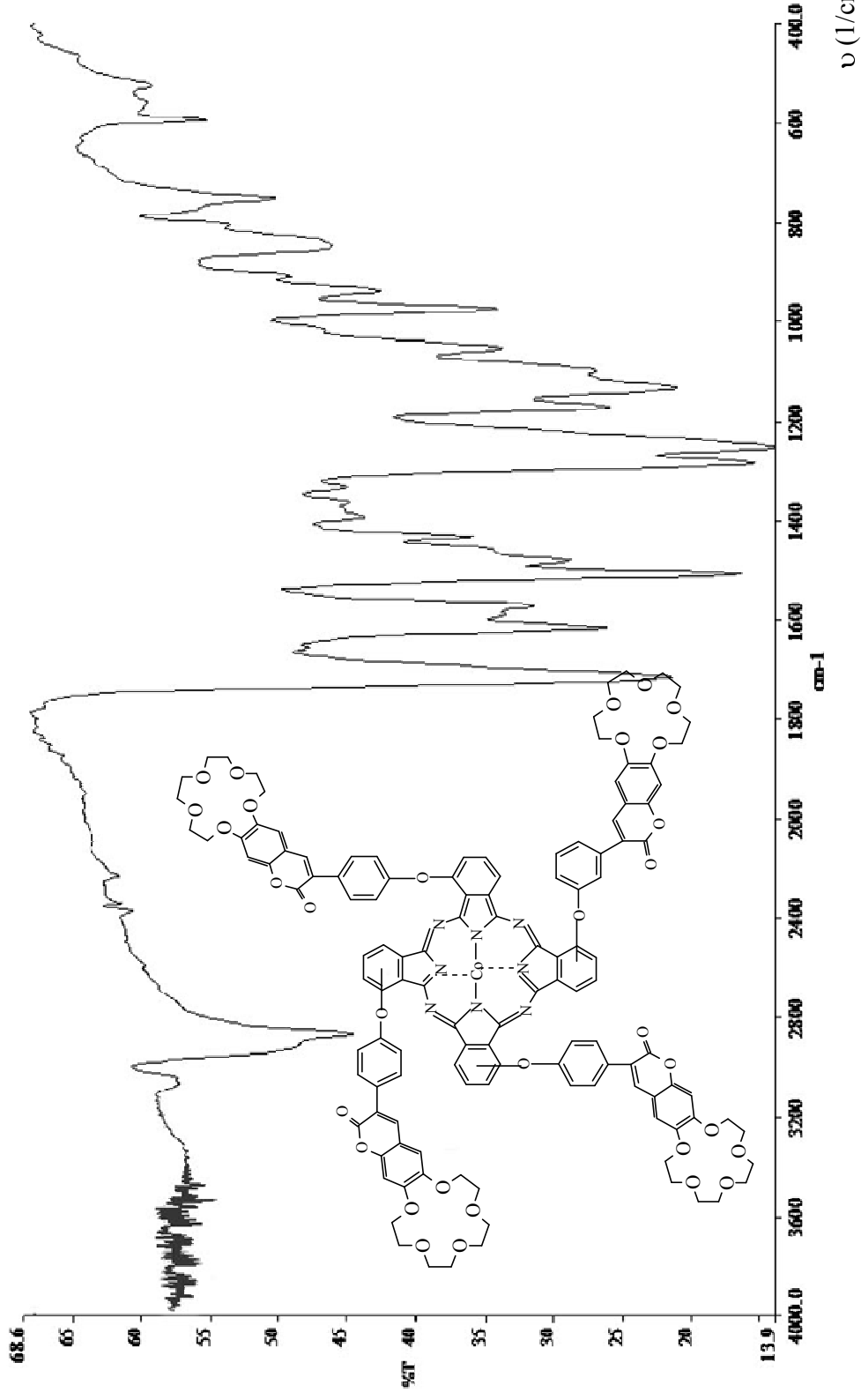
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

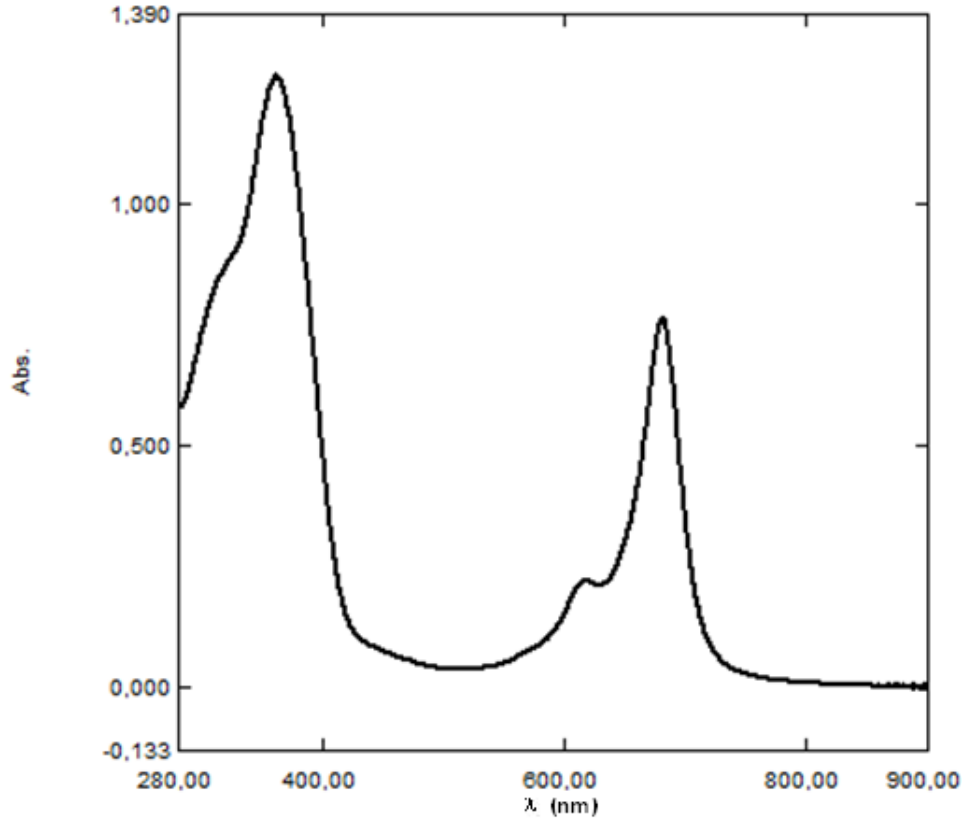
M_A: 2275g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3100-3053 (aril CH), 2980-2865 (alkil CH), 1713 (C=O), 1613-1574 (C=C), 1248 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.3186.10⁻⁵M): 681 (4.76), 360 (4.98)



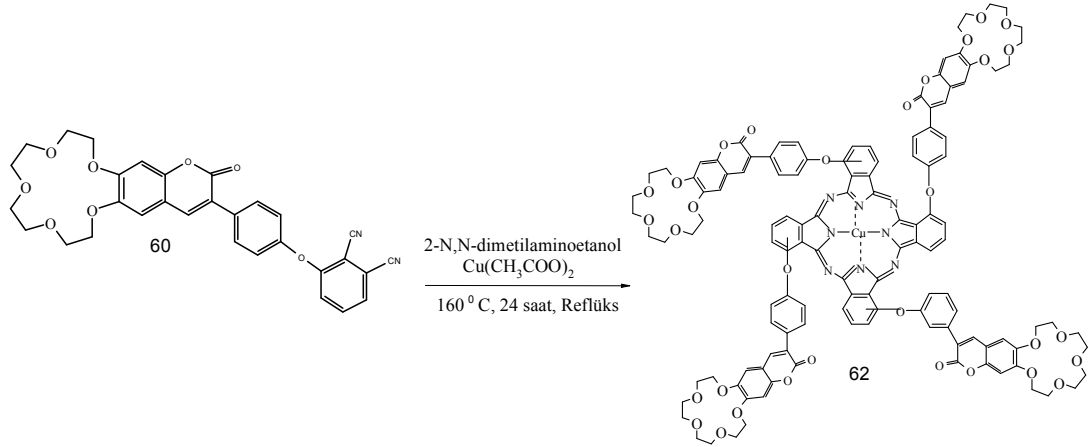
Şekil III-S.218 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-tağ)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt Metallî Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.219 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.2.62 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (62) Sentezi



Şekil III.62 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-[15-5-ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0076 (0.00004 mol) Cu(CH₃COO)₂ ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.72 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂₄H₁₀₄N₈O₃₂Cu

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.052g (%51)

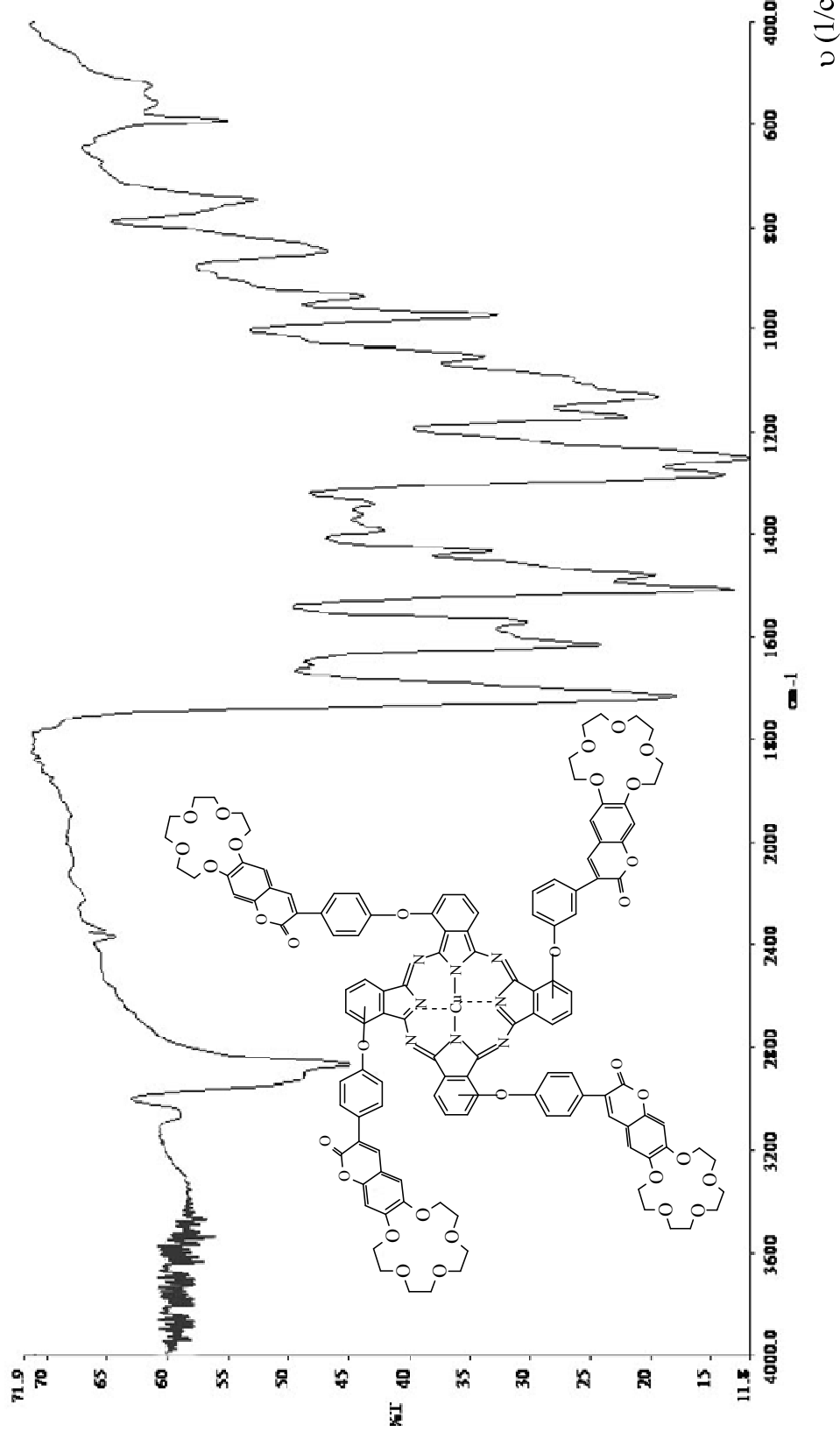
Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF (ısı), DMSO (ısı)

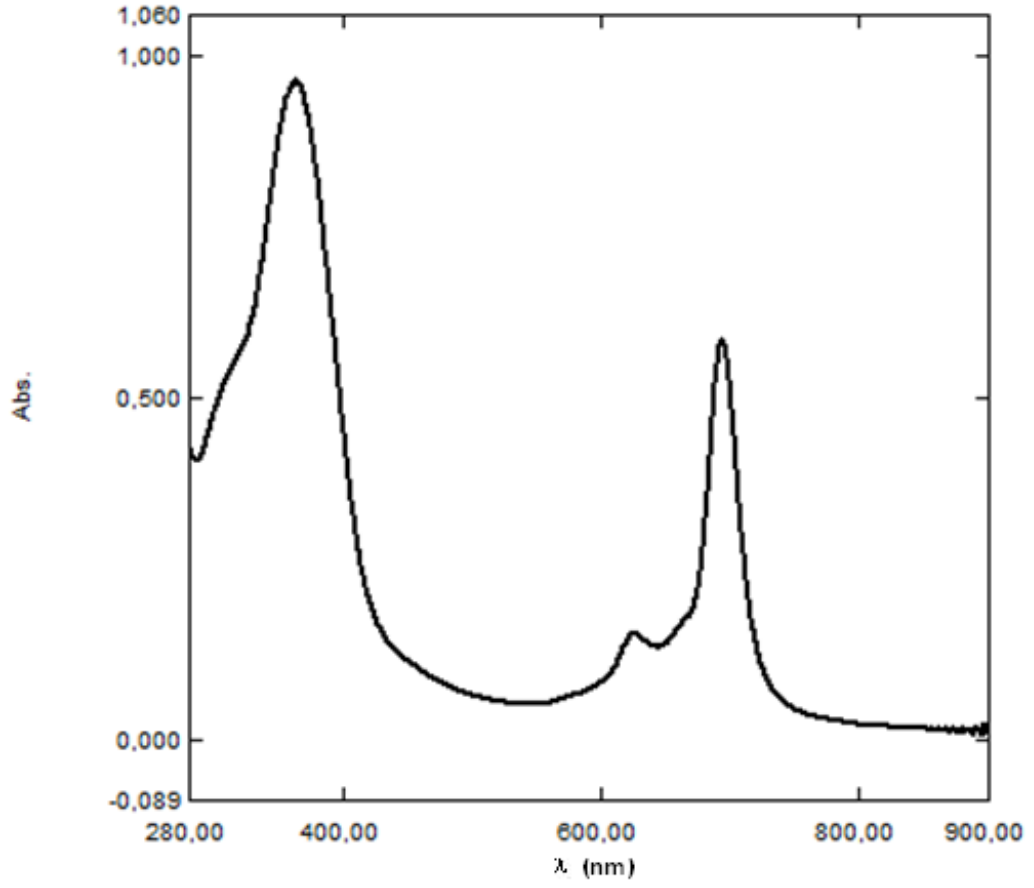
M_A: 2280g/mol

IR ν(cm⁻¹): 3112-3058 (aril CH), 2992-2867 (alkil CH), 1714 (C=O), 1613-1572 (C=C), 1249 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1.3157.10⁻⁵M): 695 (4.64), 363 (4.86)



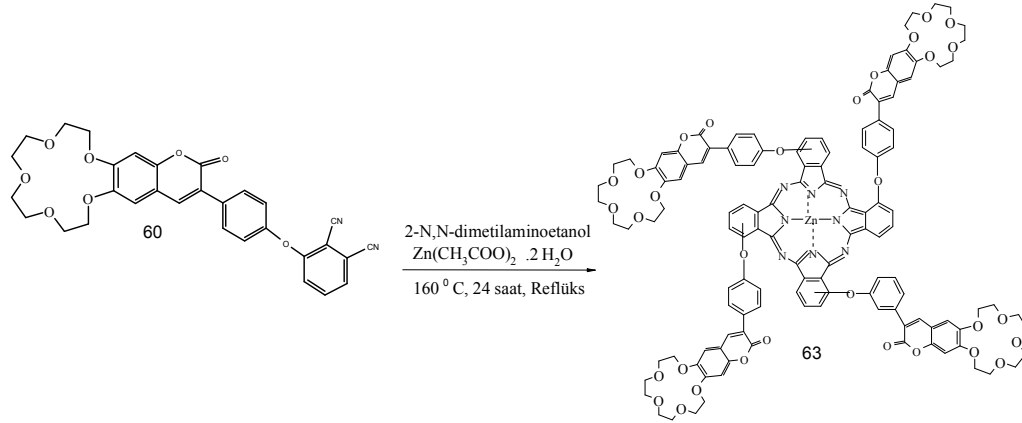
Şekil III-S.220 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Bakır Metalli Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Şekil III-S.221 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil) kumarin]]Bakır Metalli Ftalosiyenin UV-VIS Spektrumu

III.2.63 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)kumarin)]

Çinko Metalli Ftalosiyanin (63) Sentezi



Şekil III.63 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)

kumarin)]inko Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.00018 mol) 6,7-[15-5-ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin konur üzerine 0.0098 (0.00004 mol) Zn(OAc)₂·2H₂O ve 1 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, inert ortamda 160 °C de 24 saat reaksiyon devam ettirilir, 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdği safsızlıklardan arındırılmak üzere EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Tablo III.73 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4- oksifenil)

kumarin)]inko Metalli Ftalosiyanin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C₁₂₄H₁₀₄N₈O₃₂Zn

Erime Noktası: >300 °C

Verim: 0.055g (%53)

Renk: Yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

M_A: 2281g/mol

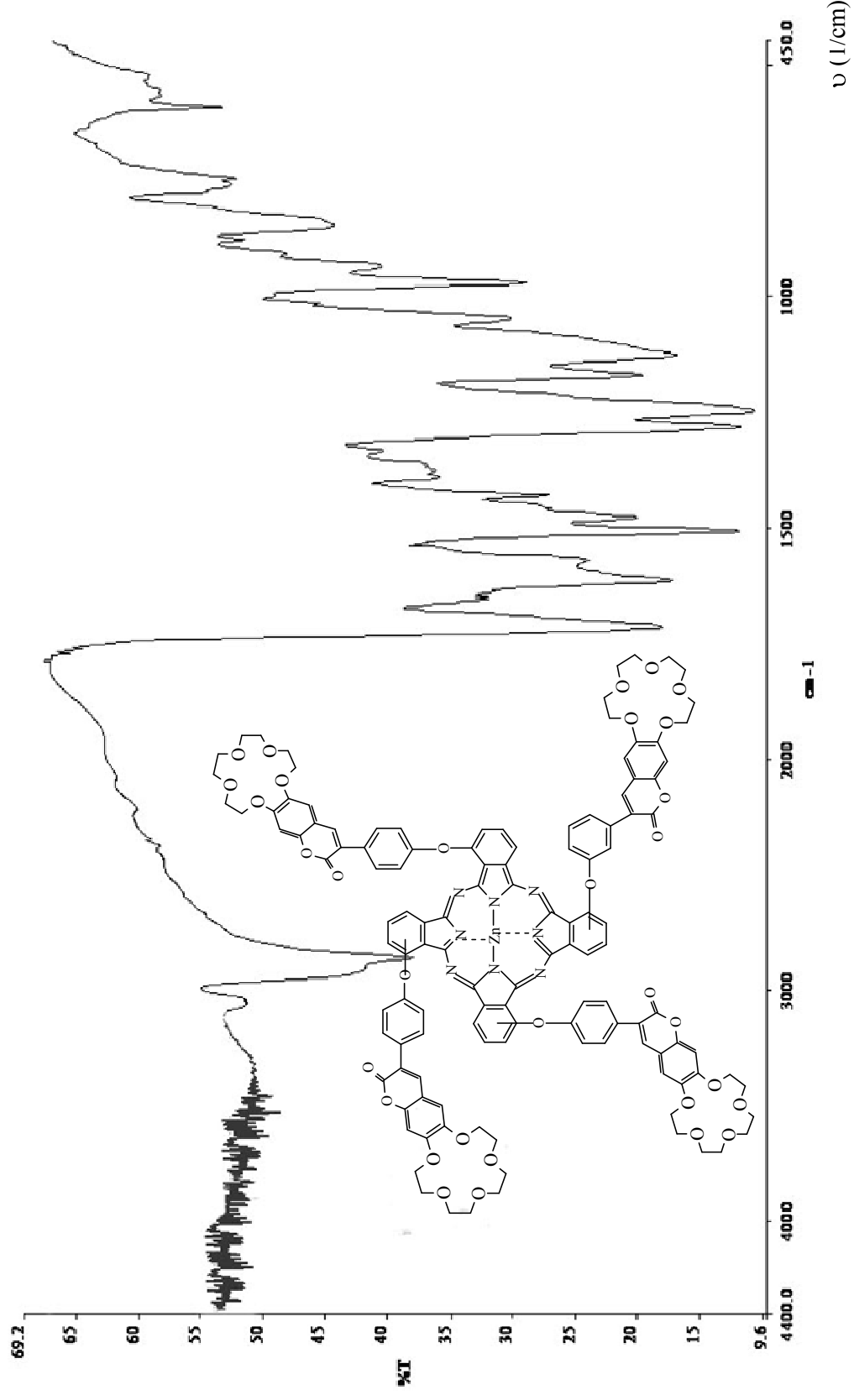
IR ν(cm⁻¹): 3062-3054 (aril CH), 2912-2865 (alkil CH), 1713 (C=O), 1615-1571 (C=C), 1245 (Ar-O-Ar)

UV-VIS λ_{max} (nm) (log ε) (DMF) (1,3157.10⁻⁵M): 693 (4.70), 365 (4.93)

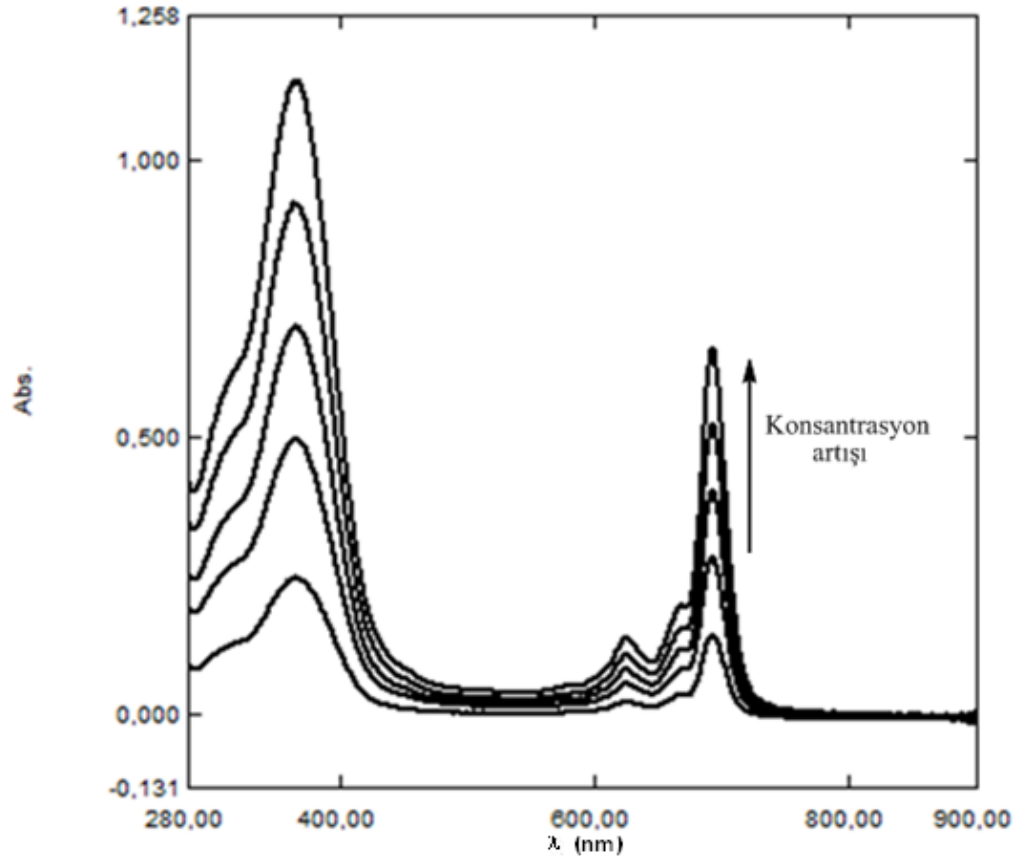
Fluoresans Data: (EM) 1,3157.10⁻⁵M λ_{em}: 707, (EX) 0,263.10⁻⁶M λ_{ex}: 697

(20 slitt) (THF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=14

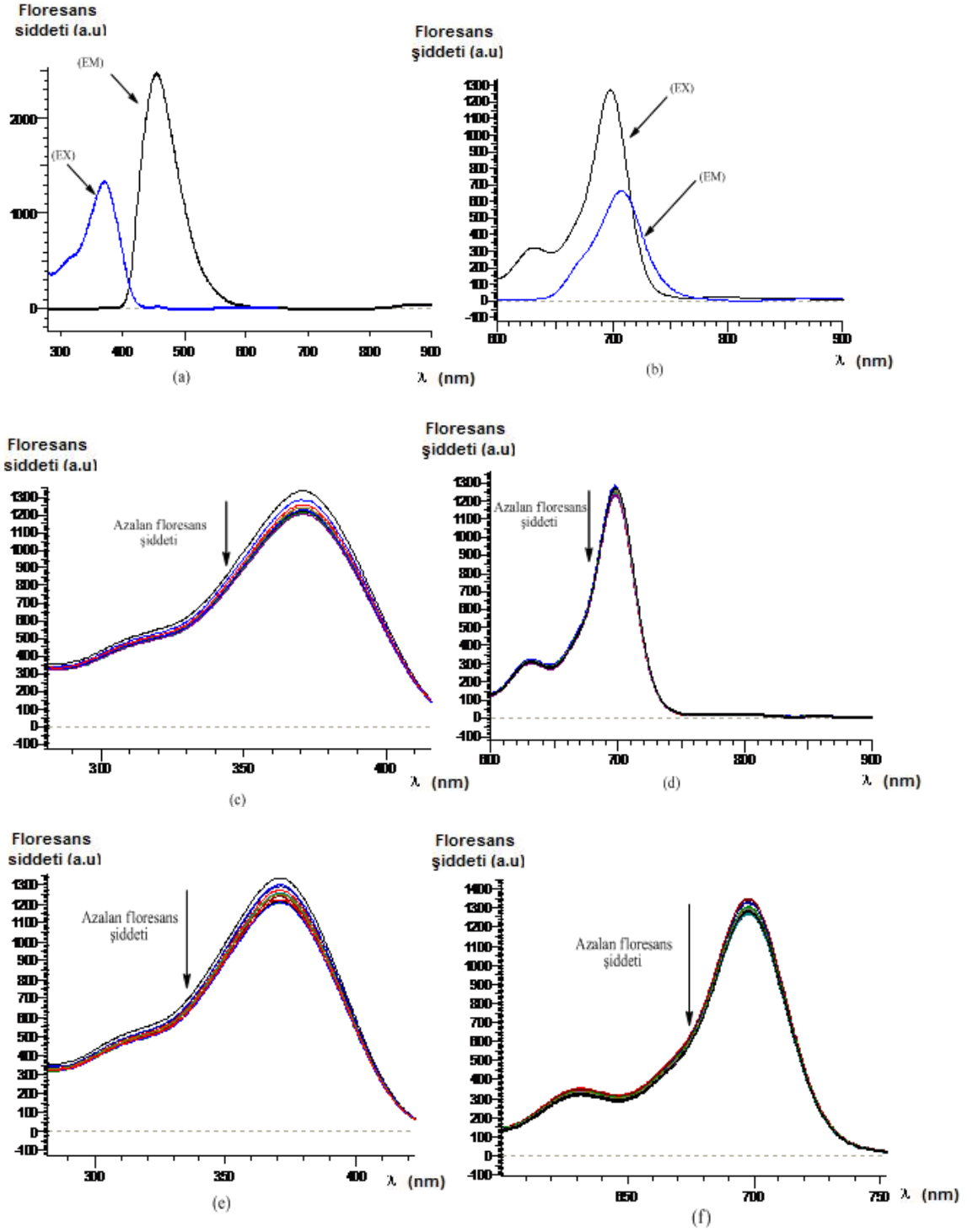
MS (MALDI-TOF) m/z:2281 [M]⁺



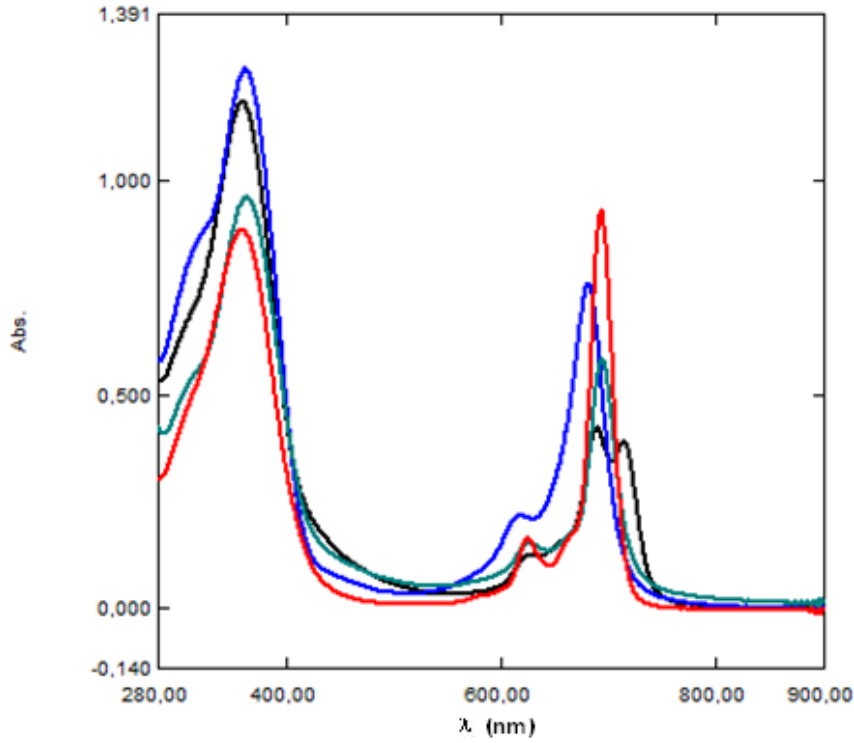
Şekil III-S-222 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taş)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanın FT-IR Spektrumu



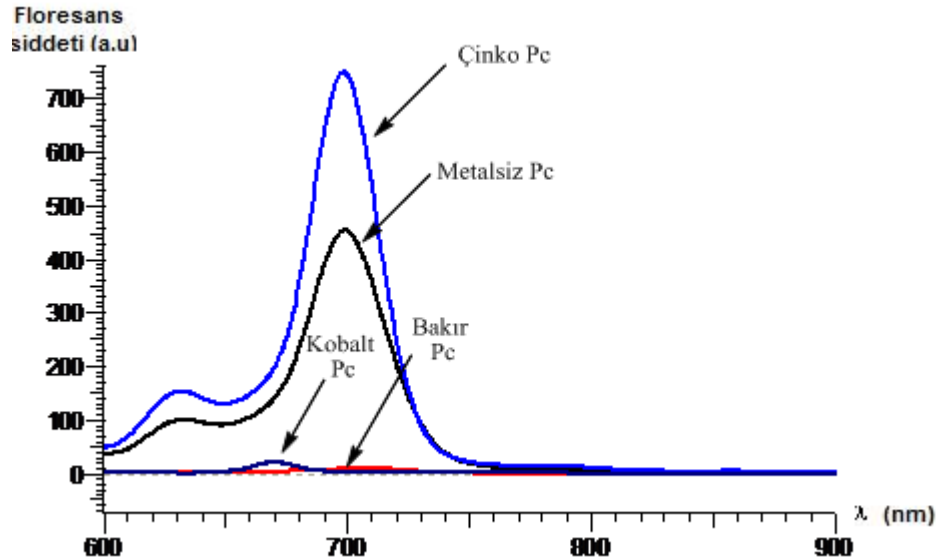
Şekil III-S.223 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Çinko Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.224 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyenin B-bandı (a) ve Q-bandı (b) Floresans Spektrumu, 10'ar µl'lık Toplam 10 Ölçümden Oluşan İlavesine Bağlı B-bandı (c) ve Q-bandı (d) Floresans Şiddetindeki Azalma; NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) İlavesine Bağlı B-bandı (e) ve Q-bandı (f) Floresans Şiddetindeki Azalma



Şekil III-S.225 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4- oksifenil) kumarin)]Metalsız (siyah), Çinko (kırmızı), 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt (mavi) ve Bakır (yeşil) Metalli Ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



Şekil III-S.226 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsız Ftalosiyanin ve Çinko Ftalosiyanin ile 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Kobalt ve Bakır Metalli Ftalosiyanin Floresans Spektrumu

BÖLÜM IV

IV.1 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

IV.1.1 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (1)

7-Merkapto-4-metilkumarin'in 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ile kuru DMF ortamındaki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %80'lik bir verimle saf halde sentezlenmiştir. Ürün CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO solventlerinde çok iyi çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3051 cm^{-1} de aromatik C-H, 2993 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2218 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1718 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.1).

Kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.39 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 7.26 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 7.34 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.69 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.39 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait bir singlet, 2.48 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.2).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 508 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.3).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 325 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.4).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 328 nm de eksitasyon dalga boyu ise 330 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 3 nm bulunmuştur (şekil III-S.5).

IV.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]

Metalsiz Ftalosiyanin (2)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda, 160 °C de 48 saat reflüks edilmesiyle %62'lik bir verimle sentezlenmiştir. Ürün içerdiği safsızlıklardan aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırıldı. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3290 cm⁻¹ de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3051 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2947 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm⁻¹ de C=O bandı, 1593 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1242 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı ve 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (**1**)'in IR spektrumunda 2218 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.6).

DMF içinde 1.10⁻⁵ M'luk konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 702 ve 667 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 347 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.7).

DMF içinde 1.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 685 nm de eksitasyon dalga boyu ise 689 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 17 nm bulunmuştur (şekil III-S.8).

IV.1.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]

Çinko Metalli Ftalosiyanin (3)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru hekzanol, DBU içinde inert ortamda, 160 °C de reflüks edilmesiyle %60'lık bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün içerdiği safsızlıklardan aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırıldı. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923-2858 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1242 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.9).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoikasit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 2097 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.10).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 693 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 364 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.11). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı ve B-bandı dalga boyunun 24 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 721 nm de eksitasyon dalga boyu ise 713 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 28 nm bulunmuştur (şekil III-S.12). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin (EM, λ : 689; EX, λ : 674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 32 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 39 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönlendiği gözlenmiştir.

IV.1.3a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptο fenil)büt-2-enoat] ftalosiyanimato çinko (3a)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo) çinko metalli ftalosiyanim (3)'in kuru DMF içinde çözölüp hekzanol ve metalik lityum ile muamelesi sonucu oluşān fenol grubunun 1-bromohekzan ile olan nükleofilik reaksiyonundan %20'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşān ürün aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içērdiğı safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşigin FT-IR spektrumunda 3058 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2952-2918 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm⁻¹ de C=O bandı, 1656-1598 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1244 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.13).

DMF içinde 1.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 707 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 336 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.14). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanimin spektrumu (Q-bandı λ: 669 nm, B-bandı λ: 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 38 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 715 nm de eksitasyon dalga boyu ise 711 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 8 nm bulunmuştur (şekil III-S.16). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanim (EM, λ: 689; EX, λ:674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 26 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 37 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşigin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanim'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiğı gözlenmiştir.

IV.1.4 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]

Bakır Metalli Ftalosiyenin (4)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru hekzanol, DBU içinde inert ortamda, 160°C de 24 saat reflüks edilmesi ile %60'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, $2931\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.17).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 720 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 339 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur.

IV.1.5 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]

Nikel Metalli Ftalosiyenin (5)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru hekzanol, DBU içinde inert ortamda, 160°C de 24 saat reflüks edilmesiyle %60'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3060 cm^{-1} de aromatik C-H, $2936\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm^{-1} de C=O bandı, 1605 cm^{-1} de C=C bandı ve 1240 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.18).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 724 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 341 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur.

IV.1.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]

Kobalt Metalli Ftalosiyenin (6)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru kinolin içinde inert ortamda, 190°C de 24 saat reflüks edilmesi ile %60'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin IR spektrumunda 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, 2977 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1718 cm^{-1} de C=O bandı, 1595 cm^{-1} de C=C bandı ve 1242 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.19).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 683 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 357 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.20).

IV.1.7 4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril (7)

7-Hidroksi-4-metilkumarin'in 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ile kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %59'luk bir verimle sentezlenmiştir. Ürün CHCl₃, THF, DMF ve DMSO solventlerinde çok iyi çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3066-3043 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2923 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2229 cm⁻¹ deki keskin nitril bandı, 1724 cm⁻¹ de C=O bandı, 1620 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1265 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.22).

DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda ise 7.98 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 7.23 ppm de Ar-H_b protonuna ait 2 Hz'lik bir dublet, 7.16 ppm de Ar-H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 7.08 ppm de Ar-H_d protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 6.30 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait bir singlet, 2.42 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.23).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise *m/z*: 476 daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.24).

DMF içinde 1.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 318 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.25).

DMF içinde 1.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 321 nm de eksitasyon dalga boyu ise 323 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 3 nm bulunmuştur (şekil III-S.26).

IV.1.8 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Metalsiz Ftalosiyanin (8)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-yl)okso)ftalonitril'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda, 160 °C de 48 saat reflüks edilmesiyle %72'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3282 cm⁻¹ de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3058 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2916 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1716 cm⁻¹ de C=O bandı, 1608 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1265 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı ve 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril (7)'in IR spektrumunda 2229 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.27).

DMF içinde 1.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 697 ve 667 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 327 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.28).

DMF içinde 1.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 667 nm de eksitasyon dalga boyu ise 681 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 30 nm bulunmuştur (şekil III-S.29).

IV.1.9 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Çinko Metalli Ftalosiyenin (9)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru hekzanol, DBU içinde inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %72’lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3074 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923-2858 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1608 cm^{-1} de C=C bandı ve 1272 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.30).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1969 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.31).

DMF içinde 1.10^{-5} M’lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 672 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 333 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.32). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 3 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 689 nm de eksitasyon dalga boyu ise 682 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 17 nm bulunmuştur (şekil III-S.33). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun kayma göstermediği, eksitasyon dalga boyunun ise 8 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin’in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.9a 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil) büt-2-enoat] ftalosiyanimato çinko (9a)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso) çinko metalli ftalosiyanim (9)'in kuru DMF içinde çözülüp hekzanol ve metalik lityum ile muamelesi sonucu oluşan fenol grubunun 1-bromohekzan ile olan nükleofilik reaksiyonundan %30'luk verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3071-3060 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2955-2930 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1716 cm⁻¹ de C=O bandı, 1652-1590 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1240 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.34).

DMF içinde 1.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 318 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.35). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanimin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 11 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 707 nm de eksitasyon dalga boyu ise 697 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 27 nm bulunmuştur (şekil III-S.16). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanim (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 18 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 23 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanim'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Bakır Metalli Ftalosiyanın (10)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru hekzanol DBU içinde inert ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi ile %76'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3074 cm^{-1} de aromatik C-H, $2939\text{--}2866\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1604 cm^{-1} de C=C bandı ve 1276 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.37).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 677 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 323 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur.

IV.1.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Nikel Metalli Ftalosiyanın (11)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru hekzanol, DBU içinde inert ortamda, 160°C de 24 saat reflüks edilmesiyle %65'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, $2923\text{--}2866\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1612 cm^{-1} de C=C bandı ve 1272 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.38).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 320 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur.

IV.1.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)]Kobalt Metalli Ftalosiyanin (12)

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru kinolin içinde inert ortamda, 190°C de 24 saat reflüks edilmesi ile %56'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm^{-1} de C=O bandı, 1604 cm^{-1} de C=C bandı ve 1272 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.39).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 628 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 364 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.40).

IV.1.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (13)

4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril'in DMF de içinde 7-hidroksi-4-metilkumarin ile 60°C deki nükleofilik süstitüsyonundan %82'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürünü saflaştırmak için CHCl_3 ile silikajel kolon kromatografisi yapıldı. Ürün Etil asetat, THF, CHCl_3 , DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3097\text{-}3043\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2931\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2229 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1708 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1242 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.42).

Kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.55 ppm de Ar-H_a protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 6.49 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 7.65 ppm de Ar-H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 5.82 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 5.79 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.53 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.23 ppm de Ar-H_g protonuna ait singlet, 2.42 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 1.45 ve 4.06 ppm de H_1 ve H_2 protonlarına ait triplet bileşiğin karakterizasyonunda

etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.43).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 362 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.44).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 325 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.45).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 328 nm de eksitasyon dalga boyu ise 330 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 3 nm bulunmuştur (şekil III-S.46).

IV.1.14 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-

iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyenin (14)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in (13) N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de 48 saat reflüks edilmesiyle %25 verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3282 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyeninler için karakteristik internal N-H bandı, 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1708 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1265 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (13)'ün IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.47).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalsiz ftalosiyanine ait Q-bandı, 325 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur, ancak bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda tek bir pik gözlenmesinin nedeni çözünürlüğün kısıtlı olması ve DMF, DMSO gibi solventlerde yüksek derecede agregasyon göstermesinden kaynaklanmaktadır (şekil III-S.48).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 705 nm de eksitasyon dalga boyu ise 690 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 25 nm bulunmuştur (şekil III-S.49).

IV.1.15 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyenin (15)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in (13) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %44'lük bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, $2916\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1700 cm^{-1} de C=O bandı, 1593 cm^{-1} de C=C bandı ve 1265 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.50).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoik asit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 1513 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.51).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 683 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 346 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyenin için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.52). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 14 nm, B-bandının ise 6 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 703 nm de eksitasyon dalga boyu ise 691 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 20 nm bulunmuştur (şekil III-S.53). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ : 674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 14 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 17 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönlendiği gözlenmiştir.

IV.1.16 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyanin (16)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in (13) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %30'luk bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3055 cm^{-1} de aromatik C-H, $2931\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1704 cm^{-1} de C=O bandı, 1604 cm^{-1} de C=C bandı ve 1265 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.54).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 681 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 334 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.55).

IV.1.17 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril (17)

4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril'in kuru DMF içinde 7-merkapt-4-metilkumarin ile olan nükleofilik süstitüsyonundan %39'luk bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürünü saflaştırmak için CHCl_3 ile kolon yapıldı. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3089 cm^{-1} de aromatik C-H, $2916\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2229 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1716 cm^{-1} de C=O bandı, 1593 cm^{-1} de C=C bandı ve 1249 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.56).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 8.02 ppm de Ar-H_a protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 8.20 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 7.68 ppm de Ar-H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 7.80 ppm de Ar-H_d protonuna ait 3 Hz'lik dublet, 7.47 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 8.04 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.46 ppm de Ar-H_g protonuna ait bir singlet, 2.42 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 4.06 ve 2.86 ppm de H_1 ve H_2 protonlarına ait triplet bileşiğin

karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.57).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 362 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.58).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 321 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.59).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 328 nm de eksitasyon dalga boyu ise 330 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 7 nm bulunmuştur (şekil III-S.60).

IV.1.18 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-

iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanın (18)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (17) N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de 48 saat reflüks edilmesiyle %69'luk verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3276 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik internal N-H bandı, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, $2954\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm^{-1} de C=O bandı, 1695 cm^{-1} de C=C bandı ve 1238 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (17)'nin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.61).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 712 ve 682 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 321 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.62).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 703 nm de eksitasyon dalga boyu ise 694 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 9 nm bulunmuştur (şekil III-S.63).

IV.1.19 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (19)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (17) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %93'lük bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH, CH_2Cl_2 ve CHCl_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3051 cm^{-1} de aromatik C-H, 2931 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1716 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1269 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.64).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 340 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.65). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 11 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 692 nm de eksitasyon dalga boyu ise 684 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 12 nm bulunmuştur (şekil III-S.66). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 3 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 10 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.20 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (20)

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (17) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %30'luk bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, $2923\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1712 cm^{-1} de C=O bandı, 1604 cm^{-1} de C=C bandı ve 1269 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.67).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 684 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 333 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.68).

IV.1.21 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21)

4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril ve 7-hidroksi-4-metilkumarin'in kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %51'lik verimle sentezlenmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3082 cm^{-1} de aromatik C-H, $3001\text{--}2947\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2229 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1666 cm^{-1} de C=O bandı, 1593 cm^{-1} de C=C bandı ve 1261 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.70).

Kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.72 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 7.55 ppm de Ar-H_b protonuna ait 3 Hz'lik bir dublet, 6.46 ppm de Ar-H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 7.47 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.23 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait bir singlet, 2.39 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 4.06 ve 2.94 ppm de H_1 ve H_2 protonlarına ait triplet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.71).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 596 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.72).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 323 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.73).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 387 nm de eksitasyon dalga boyu ise 389 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 64 nm bulunmuştur (şekil III-S.74).

IV.1.22 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz Ftalosiyanin (22)

4,5-Bis(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in (21) N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de 48 saat reflüks edilmesiyle %45'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3282 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, 2918 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1705 cm^{-1} de C=O bandı, 1583 cm^{-1} de C=C bandı ve 1234 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in (21) IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.75).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 679 ve 632 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 332 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.76).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 707 nm de eksitasyon dalga boyu ise 656 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 28 nm bulunmuştur (şekil III-S.77).

IV.1.23 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Çinko Metalli Ftalosiyanin (23)

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun N-N,dimetilaminoetanol içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %53'lük bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH, THF, CH_2Cl_2 ve CHCl_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3051 cm^{-1} de aromatik C-H, $2926\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1707 cm^{-1} de C=O bandı, 1587 cm^{-1} de C=C bandı ve 1286 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.78).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 2450 deki 1 proton tutmuş moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.79).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 696 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 358 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.80). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 27 nm, B-bandının ise 18 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 710 nm de eksitasyon dalga boyu ise 702 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 14 nm bulunmuştur (şekil III-S.81). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 21 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 28 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.24 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (24)

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (21) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun N-N,dimetilaminoetanol içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %45'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, $2924\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1707 cm^{-1} de C=O bandı, 1585 cm^{-1} de C=C bandı ve 1269 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.82).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 686 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 323 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.83).

IV.1.25 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (25)

4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril ve 7-merkpto-4-metilkumarin'in kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %86'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürünü saflaştırmak için CHCl_3 ile silikajel kolon kromatografisi yapılmıştır.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, $2939\text{--}2904\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2225 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1724 cm^{-1} de C=O bandı, 1593 cm^{-1} de C=C bandı ve 1253 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.85).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.85 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 7.38 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 7.77 ppm de Ar-H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 7.55 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.26 ppm de yine Ar-H_e protonuna ait bir singlet, 2.39 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 4.18 ve 3.18 ppm de H_1 ve H_2 protonlarına ait triplet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.86).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 596 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.87).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 343 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.88).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 404 nm de eksitasyon dalga boyu ise 406 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 61 nm bulunmuştur (şekil III-S.89).

IV.1.26 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz Ftalosiyanın (26)

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (25) N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de 48 saat reflüks edilmesiyle %40'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3284 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik internal N-H bandı, 3071 cm^{-1} de aromatik C-H, 2922 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1708 cm^{-1} de C=O bandı, 1588 cm^{-1} de C=C bandı ve 1242 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (25) IR spektrumunda 2225 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.90).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 672 ve 618 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 330 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.91).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 705 nm de eksitasyon dalga boyu ise 652 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 33 nm bulunmuştur (şekil III-S.92).

IV.1.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Çinko Metalli Ftalosiyenin (27)

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (25) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %18'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} de aromatik C-H, $2926\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1716 cm^{-1} de C=O bandı, 1587 cm^{-1} de C=C bandı ve 1244 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.93).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 678 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 355 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.94). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 9 nm, B-bandının ise 15 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 710 nm de eksitasyon dalga boyu ise 699 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 32 nm bulunmuştur (şekil III-S.95). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 21 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 25 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Kobalt Metalli Ftalosiyenin (28)

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril'in (25) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun N-N,dimetilaminoetanol içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %24'lük bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1} de aromatik C-H, 2926 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1716 cm^{-1} de C=O bandı, 1585 cm^{-1} de C=C bandı ve 1244 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.96).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 665 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 320 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.97).

IV.1.29 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29)

Umbelliferon ve 4-nitroftalonitril'in kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %73'lük bir verimle saf halde sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3066\text{--}3028\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $3007\text{--}2842\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2225 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1720 cm^{-1} de C=O bandı, 1589 cm^{-1} de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.99).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.25 ppm de Ar- H_a protonuna ait 2 Hz'lik bir dublet, 7.80 ppm de Ar- H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 7.55 ppm de Ar- H_c protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 7.91 ppm de Ar- H_d protonuna ait 2 Hz'lik dublet, 7.15 ppm de yine Ar- H_e protonuna ait 2 Hz'lik ve 8 Hz'lik iki dublet, 8.07 ppm de Ar- H_f protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.13 ppm de Ar- H_g protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.45 ppm de ise Ar- H_h protonuna ait 8 Hz'lik dublet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.100).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 288 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.101).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 307 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.102).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 313 nm de eksitasyon dalga boyu ise 315 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 6 nm bulunmuştur (şekil III-S.103).

IV.1.30 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))

Metalsiz Ftalosiyanin (30)

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (29) N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de reflüks edilmesi sonucu %47'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3292 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3068 cm^{-1} de aromatik C-H, 2931 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1726 cm^{-1} de C=O bandı, 1602 cm^{-1} de C=C bandı ve 1230 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (29) IR spektrumunda 2225 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.104).

DMF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 667 ve 623 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 320 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur, ancak bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda tek bir pik gözlenmesinin nedeni çözünürlüğün kısıtlı olması ve DMF, DMSO gibi solventlerde yüksek derecede agregasyon göstermesinden kaynaklanmaktadır (şekil III-S.105).

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 705 nm de eksitasyon dalga boyu ise 696 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 38 nm bulunmuştur (şekil III-S.106).

IV.1.31 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))

Çinko Metalli Ftalosiyenin (31)

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kinolin içinde 195°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %47'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat, THF, MeOH ve EtOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3082 cm^{-1} de aromatik C-H, $2941\text{-}2831\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1734 cm^{-1} de C=O bandı, 1587 cm^{-1} de C=C bandı ve 1232 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.107).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoikasit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 1217 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.108).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 674 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 316 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.109). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 5 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 695 nm de eksitasyon dalga boyu ise 681 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 21 nm bulunmuştur (şekil III-S.110). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 6 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 7 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönlendiği gözlenmiştir.

IV.1.32 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-yloksi))

Kobalt Metalli Ftalosiyanin (32)

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %69'luk bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3076 cm^{-1} de aromatik C-H, $2931\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1730 cm^{-1} de C=O bandı, 1602 cm^{-1} de C=C bandı ve 1230 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.111).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 660 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 319 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.112).

IV.1.33 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))

Bakır Metalli Ftalosiyanin (33)

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kinolin içinde 195°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu %57'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün %23 NH_3 , su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3070 cm^{-1} de aromatik C-H, $2958\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1730 cm^{-1} de C=O bandı, 1605 cm^{-1} de C=C bandı ve 1232 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.113).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 671 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 318 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.114).

IV.1.34 (E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat (34)

(E)-Metil-3-(4-(hekziloksi)-2-hidroksifenil)akrilat ve 4-nitroftalonitril'in kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan sentezlenmiştir. Oluşan vaks ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , EtOAc, THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3097 cm^{-1} de aromatik C-H, $2937\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2241 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1734 cm^{-1} de C=O bandı, 1616 cm^{-1} de C=C bandı ve 1230 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.118).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 9.01 ppm de Ar-H_a protonuna ait 2 Hz'lik bir dublet, 7.58 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8 Hz'lik bir dublet, 8.67 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.25 ppm de C=CH_d protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.95 ppm de yine C=CH_e protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 6.90 ppm de Ar-H_f ve Ar-H_g protonlarına ait 8 Hz'lik dublet, 8.42 ppm de Ar-H_h protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 3.31 ppm de OCH_3 protonlarına ait singlet, 4.04 ppm de OCH_2 protonlarına ait triplet, $1.76\text{-}1.31\text{ ppm}$ de alifatik C-H protonlarına ait multipler, 0.88 ppm de CH_3 protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.119).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 450 deki 2 mol sodyum iyonu tutmuş moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.120).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 316 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.121).

DMF içinde $1,083.10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 322 nm de eksitasyon dalga boyu ise 389 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 6 nm bulunmuştur (şekil III-S.122).

IV.1.35 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Çinko Metalli Ftalosiyanin (35)

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat (34) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de reflüks edilmesiyle %61'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, asetik asit, su EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3043 cm^{-1} de aromatik C-H, $2947\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1705 cm^{-1} de C=O bandı, 1610 cm^{-1} de C=C bandı ve 1230 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.123).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1681 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.124).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 703 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 354 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.125). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 34 nm, B-bandının ise 14 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 720 nm de eksitasyon dalga boyu ise 719 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 17 nm bulunmuştur (şekil III-S.126). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 31 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 45 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.36 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat]Kobalt Metalli Ftalosiyenin (36)

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat (34) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de inert ortamda 24 saat reflüks edilmesi sonucu %37'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, asetik asit, su, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3049 cm^{-1} de aromatik C-H, $2947\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1703 cm^{-1} de C=O bandı, 1610 cm^{-1} de C=C bandı ve 1232 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.127).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 691 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 326 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.128).

IV.1.37 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi) akrilat] Bakır Metalli Ftalosiyenin (37)

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-(hekziloksi)fenil]akrilat (34) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C de inert ortamda 24 saat reflüks edilmesi sonucu %10'luk bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, asetik asit, su, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3049 cm^{-1} de aromatik C-H, $2943\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1712 cm^{-1} de C=O bandı, 1612 cm^{-1} de C=C bandı ve 1236 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.129).

DMF içinde 1.10^{-5} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 700 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 324 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.130).

IV.1.38 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (38)

p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,4,5-trihidroksibenzaldehit'in asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonundan sentezlenen asetilli bileşiğin MeOH/THF ortamında sey. HCl ile muamelesinden %60'lık bir verimle elde edilmiştir. Oluşan ürün CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılmıştır. Ürün EtOH, MeOH, THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3400-3396 cm⁻¹ de geniş OH bandı, 3100 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2950-2890 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2200 cm⁻¹ deki keskin nitril bandı, 1703 cm⁻¹ de C=O bandı, 1600 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1245 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.132).

DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda ise 13.80 ppm de OH protonuna ait geniş pik, 7.09 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 6.81 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.17 ppm de Ar-H₃ protonuna ait singlet, 7.63 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.28 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.86 ppm de Ar-H₆ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.38 ppm de Ar-H₇ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.14 ppm de Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.133).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise *m/z*: 396 daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.134).

THF içinde 1,01.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 363 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.135).

THF içinde 1,01.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 440 nm de eksitasyon dalga boyu ise 369 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 77 nm bulunmuştur (şekil III-S.136).

IV.1.39 6,7-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (39)

6,7-Dihidroksi-3-[p-(3'-4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 1-bromohekzan'ın kuru DMF içindeki nükleofilik süstitüsyonundan % 96'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 kullanılarak silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3075 cm^{-1} de aromatik C-H, $2925\text{-}2890\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2220 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1700 cm^{-1} de C=O bandı, 1650 cm^{-1} de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.137).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.12 ppm de Ar-H_1 protonuna ait singlet, 7.07 ppm de Ar-H_2 protonuna ait singlet, 8.27 ppm de Ar-H_3 protonuna ait singlet, 7.87 ppm de Ar-H_4 protonuna ait 8 Hz 'lik dublet, 7.31 ppm de yine Ar-H_5 protonuna ait 8 Hz 'lik iki dublet, 8.21 ppm de Ar-H_6 protonuna ait 8 Hz 'lik dublet, 7.47 ppm de Ar-H_7 protonuna ait 8 Hz 'lik dublet, 8.14 ppm de Ar-H_8 protonuna ait 8 Hz 'lik dublet, 4.01 ppm de alifatik zincirdeki OCH_2 protonuna ait triplet, $1.76\text{-}1.34\text{ ppm}$ de alifatik zincirdeki diğer 19 protona karşılık gelen multipler ve zincir ucundaki 0.90 ppm de gelen CH_3 protonuna ait triplet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.138).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 565 deki 1 proton tutmuş moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.139).

THF içinde $1,01 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 360 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.140).

THF içinde $1,063 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 439 nm de eksitasyon dalga boyu ise 368 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 79 nm bulunmuştur (şekil III-S.141).

IV.1.40 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin (40)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde, inert ortamda 160 °C de 48 saat reflüks edilmesi sonucunda % 80 verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH₃COOH ve su ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3268 cm⁻¹ de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3070-3052 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2930-2892 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1722 cm⁻¹ de C=O bandı, 1635 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1248 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı ve 6,7-dioktiloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in (39) IR spektrumunda 2220 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.142).

THF içinde 1,328.10⁻⁵ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 696 ve 663 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 338 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.143).

THF içinde 1,328.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 720 nm de eksitasyon dalga boyu ise 660 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 24 nm bulunmuştur (şekil III-S.144).

IV.1.41 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin (41)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda, 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 43'lük verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve CH₃COOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3082-3028 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2925-2890 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm⁻¹ de C=O bandı, 1630 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1248 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.145).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen, m/z : 2321 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.146).

THF içinde $1,290.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 671 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 350 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.147). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 2 nm, B-bandının ise 10 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

THF içinde $1,290.10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 694 nm de eksitasyon dalga boyu ise 681 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 23 nm bulunmuştur (şekil III-S.148). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (EM, λ : 689; EX, λ : 674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 5 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 7 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanın'ın floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.42 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanın (42)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 51'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF ve CH_3COOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, $2934-2896 \text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1722 cm^{-1} de C=O bandı, 1624 cm^{-1} de C=C bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.149).

DMF içinde $1,295.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 653 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 319 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.150).

IV.1.43 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-Dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (43)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 55'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, CH_3COOH ve %24'lük NH_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3059-3027 cm^{-1} de aromatik C-H, 2925-2890 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1721 cm^{-1} de C=O bandı, 1615 cm^{-1} de C=C bandı ve 1248 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.151).

DMF içinde $1,293 \cdot 10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 694 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 351 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.152).

IV.1.44 *p*-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (44)

3-Nitroftalonitril ve 4-hidroksifenilasetik asit'in kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan %56'lık bir verimle sentezlenmiştir. Ürün THF, CHCl_3 , EtOH, MeOH, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3510 cm^{-1} de geniş karboksilik asit OH bandı, 3083-3062 cm^{-1} de aromatik C-H, 2970-2932 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2230 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1705 cm^{-1} de C=O bandı, 1600-1548 cm^{-1} de C=C bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.154).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 278 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.155).

THF içinde $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 310 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.156).

THF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 351 nm de eksitasyon dalga boyu ise 353 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 41 nm bulunmuştur (şekil III-S.157).

IV.1.45 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (45)

p-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,4,5-trihidroksibenzaldehit'in asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonundan sentezlenen asetilli bileşiğin MeOH/THF ortamında sey. HCl ile muamelesinden %92'lik bir verimle elde edilmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 ile kolon yapılarak saflaştırılmıştır. Ürün EtOH, MeOH, THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3461\text{-}3398\text{ cm}^{-1}$ de geniş OH bandı, 3098 cm^{-1} de aromatik C-H, $2923\text{-}2898\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2240 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1707 cm^{-1} de C=O bandı, 1632 cm^{-1} de C=C bandı ve 1244 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.158).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 13.87 ppm de OH protonuna ait geniş pik, 7.09 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 6.80 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.17 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 7.61 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.22 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.38 ppm de Ar-H₆ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.87 ppm de Ar-H₇ protonuna ait triplet, 7.32 ppm de Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.159).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise *m/z*: 396 daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.160).

THF içinde $1,01.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 360 nm ve 305 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.161).

THF içinde $1,01.10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 446 nm de eksitasyon dalga boyu ise 365 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 86 nm bulunmuştur (şekil III-S.162).

IV.1.46 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (46)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 1-bromohekzan'ın kuru DMF içindeki nükleofilik süstitüsyonundan % 97'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 ile kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3097 cm^{-1} de aromatik C-H, $2955\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2228 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1709 cm^{-1} de C=O bandı, 1612 cm^{-1} de C=C bandı ve 1233 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.163).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.23 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 7.12 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.20 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 7.40 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.34 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.56 ppm de Ar-H₆ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.88 ppm de Ar-H₇ protonuna ait triplet, 7.99 ppm de Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 4.02 ppm de alifatik zincirdeki OCH_2 protonuna ait triplet, $1.75\text{-}1.34\text{ ppm}$ de alifatik zincirdeki diğer 19 protona karşılık gelen multipler ve zincir ucundaki 0.90 ppm de gelen CH_3 protonuna ait triplet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.164).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 564 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.165).

THF içinde $1,063.10^{-5}\text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 360 nm ve 323 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.166).

THF içinde $1,063.10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 448 nm de eksitasyon dalga boyu ise 364 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 88 nm bulunmuştur (şekil III-S.167).

IV.1.47 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Metalsiz Ftalosiyanin (47)

6,7-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde, inert ortamda, 160 °C de 48 saat reflüks edilmesi sonucunda % 70 verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, CH₃COOH ve su ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün THF, CHCl₃, DMF, DMSO, solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3250 cm⁻¹ de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3068-3049 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2925-2890 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm⁻¹ de C=O bandı, 1630 cm⁻¹ de C=C bandı ve 1250 cm⁻¹ de gözlenen eter bandının varlığı ve 6,7-dioktiloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in (46) IR spektrumunda 2228 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.168).

THF içinde 1,328.10⁻⁵ M'luk konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 717 ve 685 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 354 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur, bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda konsantrasyon artışına bağlı olarak agregasyonunda arttığı gözlenmiştir (şekil III-S.169).

THF içinde 1,328.10⁻⁵M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 722 nm de eksitasyon dalga boyu ise 658 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 20 nm bulunmuştur (şekil III-S.170).

IV.1.48 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4- oksifenil) kumarin)]Çinko Metalli Ftalosiyanin (48)

6,7-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda, 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 53'lük verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve CH₃COOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3114-3056 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2932-2895 cm⁻¹ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1724 cm⁻¹ de C=O bandı, 1633 cm⁻¹ de C=C

bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.171).

THF içinde $1,290.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 690 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 356 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.172). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 21 nm, B-bandının ise 16 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

THF içinde $1,290.10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 700 nm de eksitasyon dalga boyu ise 681 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 10 nm bulunmuştur (şekil III-S.173). Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (EM, λ : 689; EX, λ : 674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 11 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 7 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanın'ın floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir.

IV.1.49 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil) kumarin)]Kobalt Metalli Ftalosiyanın (49)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde inert ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 42'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF ve CH_3COOH ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3066\text{-}3028\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2934\text{-}2896\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1722 cm^{-1} de C=O bandı, 1624 cm^{-1} de C=C bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.174).

DMF içinde $1,295.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 346 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.175).

IV.1.50 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Bakır Metalli Ftalosiyenin (50)

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakumlu ortamda 160 °C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 43'lük verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, CH_3COOH ve %24'lük NH_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3112-3094 cm^{-1} de aromatik C-H, 2895-2898 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1726 cm^{-1} de C=O bandı, 1620 cm^{-1} de C=C bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.176).

THF içinde $1,293 \cdot 10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 690 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 351 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.177).

IV.1.51 6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (51)

6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve trietilenglikolditosilat'ın kuru CH_3CN içindeki reaksiyonundan %8'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3100-3050 cm^{-1} de aromatik C-H, 3000-2800 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2200 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1705 cm^{-1} de C=O bandı, 1600 cm^{-1} de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.179).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.21 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 7.12 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.32 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 7.86 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik iki dublet, 7.30 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.19 ppm de Ar-H₆ protonuna ait singlet, 7.47 ppm de Ar-H₇ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.14 ppm de Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 4.18-3.71 ppm de taç eter üzerindeki OCH_2

protonlarına ait multiplet bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.180).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 510 daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.181).

THF içinde 1.10^{-5} M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 363 nm ve 323 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.182).

THF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 443 nm de eksitasyon dalga boyu ise 365 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 80 nm bulunmuştur (şekil III-S.183). 6,7-[12-4-Taç-3-[p -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin üzerine 10'ar μ l den oluşan toplam 100 μ l KSCN ($1,029.10^{-5}$ M) ve NaSCN ($1,233.10^{-5}$ M) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.183 devam).

IV.1.52 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Metalsiz Ftalosiyanin (52)

6,7-[12-4-Taç-3-[p -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında 160 $^{\circ}$ C de 48 saat reflüks edilmesi sonucunda % 17'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3275 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3100-3050 cm^{-1} de aromatik C-H, 2942-2815 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1708 cm^{-1} de C=O bandı, 1610 cm^{-1} de C=C bandı ve 1248 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 6,7-[12-4-taç-3-[p -(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in (51) IR spektrumunda 2200 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.184).

DMF içinde $1,469.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 670 ve 617 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 351 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur, bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda

konsantrasyon artışına bağlı olarak polar DMF solventi içinde agregasyonunda arttığı gözlenmiştir (şekil III-S.185).

DMF içinde $1,469 \cdot 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 711 nm de eksitasyon dalga boyu ise 684 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 41 nm bulunmuştur (şekil III-S.186). 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)] Metallsiz Ftalosiyanin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.186 devam).

IV.1.53 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyanin (53)

6,7-[12-4-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakum altında 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 79'luk verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH ve EtOAc ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3100\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1725 cm^{-1} de C=O bandı, 1625 cm^{-1} de C=C bandı ve 1230 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.187).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-Dihidroksibenzoikasıit matriks kullanılarak tespit edilen, m/z : 2105 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.188).

DMF içinde $1,425 \cdot 10^{-5} \text{M}$ lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 679 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 357 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.189). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 10 nm, B-bandının ise 17 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde $1,425 \cdot 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 697 nm de eksitasyon dalga boyu ise 683 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 18 nm bulunmuştur. Floresans Spektrumu süstitüe olmamış

çinko ftalosiyenin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 8 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 9 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyenin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir. 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyenin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5}M$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5}M$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.190).

IV.1.54 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (54)

6,7-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve tetraetilenglikolditosilat'ın kuru CH_3CN içindeki reaksiyonundan %14'lük bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3073-2954\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2930-2862\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2231 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1708 cm^{-1} de C=O bandı, $1614-1573\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1250 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.191).

DMSO içinde alınan 1H -NMR spektrumunda ise 7.13 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 7.07 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.32 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 7.86 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.32 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.21 ppm de Ar-H₆ protonuna ait singlet, 7.47 ppm de yine Ar-H₇ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 8.14 ppm de yine Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 4.11-3.65 ppm de taç eter üzerindeki OCH₂ protonlarına ait multipler bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.192).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 554 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.193).

THF içinde $1,083 \cdot 10^{-4} M$ lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 364 nm ve 307 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.194).

THF içinde $1,083 \cdot 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 450 nm de eksitasyon dalga boyu ise 370 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 86 nm bulunmuştur (şekil III-S.195). 6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.195 devam).

IV.1.55 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Kobalt Metalli Ftalosiyanın (55)

6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakumlu ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 34'lük verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3042 cm^{-1} de aromatik C-H, $2918-2868 \text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1715 cm^{-1} de C=O bandı, $1614-1566 \text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1234 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.196).

DMF içinde $1,318 \cdot 10^{-5} \text{M}$ lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 665 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 320 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.197).

IV.1.56 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Bakır Metalli Ftalosiyanın (56)

6,7-[15-5-Taç-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakumlu ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 48'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve %24'lük NH_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3100-3074 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2958-2865 \text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm^{-1} de C=O bandı, $1613-1567 \text{ cm}^{-1}$ de

C=C bandı ve 1233 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.198).

DMF içinde $1,315 \cdot 10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 677 nm ve 620 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 362 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur, ancak bu bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda Q-bandının ikiye yarılması DMF gibi polar bir solventin kullanılması, çözünürlüğün düşük olması ve buna bağlı şiddetli agregasyondan kaynaklanmaktadır (şekil III-S.199).

IV.1.57 6,7-[12-4-Taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (57)

6,7-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve trietilenglikolditosilat'ın kuru CH_3CN içindeki reaksiyonundan %8'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3055 cm^{-1} de aromatik C-H, $2928\text{--}2864\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2228 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1714 cm^{-1} de C=O bandı, $1619\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1242 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.201).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.20 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 7.17 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.28 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 7.98 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.41 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.78 ppm de Ar-H₆ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.92 ppm de Ar-H₇ protonuna ait triplet, 7.55 ppm de Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 4.11-3.55 ppm de taç eter üzerindeki OCH₂ protonlarına ait multipler bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.202).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 510 daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.203).

THF içinde $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 355 nm ve 320 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.204).

THF içinde 1.10^{-5} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 445 nm de eksitasyon dalga boyu ise 366 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 90 nm bulunmuştur (şekil III-S.205). 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029.10^{-5}$ M) ve NaSCN ($1,233.10^{-5}$ M) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.205 devam).

IV.1.58 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Metalsiz Ftalosiyanin (58)

6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin]'in kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında 160 °C de 48 saat reflüks edilmesi sonucunda % 11'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün aseton, EtOH, MeOH, EtOAc, THF, aseton ve su ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3274 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3053 cm^{-1} de aromatik C-H, $2918-2862\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1715 cm^{-1} de C=O bandı, $1614-1560\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1247 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı ve 6,7-[12-4-taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin]'in (57) IR spektrumunda 2228 cm^{-1} de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.206).

DMF içinde $1,469.10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 715 ve 689 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 360 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur, bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda konsantrasyon artışına bağlı olarak polar DMF solventi içinde agregasyonunda arttığı gözlenmiştir (şekil III-S.207).

DMF içinde $1,469.10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 718 nm de eksitasyon dalga boyu ise 699 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 3 nm bulunmuştur. 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]] Metalsiz Ftalosiyanin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029.10^{-5}$ M) ve NaSCN ($1,233.10^{-5}$ M) tuzları ilave

edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.208).

IV.1.59 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyanin (59)

6,7-[12-4-taç-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakum altında $160^\circ C$ de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 68'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün su, aseton, EtOH, MeOH ve EtOAc ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. Ürün DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3053 cm^{-1} de aromatik C-H, $2918-2861\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1717 cm^{-1} de C=O bandı, $1614-1569\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1246 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.209).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise 2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen, m/z : 2105 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.210).

DMF içinde $1,425 \cdot 10^{-5}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 693 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 358 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.211). UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 24 nm, B-bandının ise 18 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

DMF içinde $1,425 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 708 nm de eksitasyon dalga boyu ise 698 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 15 nm bulunmuştur. Floresans Spektrumu süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin (EM, λ : 689; EX, λ :674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 19 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 24 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir. 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)] Çinko Metalli Ftalosiyanin üzerine 10'ar μl den oluşan toplam 100 μl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5}$ M) ve

NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.212).

IV.1.60 6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (60)

6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve tetraetilenglikolditosilat'ın kuru CH_3CN içindeki reaksiyonundan %15'lik bir verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3081 cm^{-1} de aromatik C-H, $2961\text{-}2869 \text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2233 cm^{-1} deki keskin nitril bandı, 1710 cm^{-1} de C=O bandı, $1614\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1281 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.213).

DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 7.13 ppm de Ar-H₁ protonuna ait singlet, 7.07 ppm de Ar-H₂ protonuna ait singlet, 8.21 ppm de lakton-H₃ protonuna ait singlet, 8.14 ppm de Ar-H₄ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.34 ppm de yine Ar-H₅ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.47 ppm de Ar-H₆ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 7.88 ppm de Ar-H₇ protonuna ait triplet, 7.41 ppm de yine Ar-H₈ protonuna ait 8 Hz'lik dublet, 4.11-3.38 ppm de taç eter üzerindeki OCH₂ protonlarına ait multipler bileşiğin karakterizasyonunda etkili en önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (şekil III-S.214).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda ise m/z : 554 deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (şekil III-S.215).

THF içinde $1,083 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 362 nm ve 316 nm de kumarin ve nitril gruplu bileşikler için karakteristik olan B bandına rastlanmaktadır (şekil III-S.216).

THF içinde $1,083 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 452 nm de eksitasyon dalga boyu ise 362 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 90 nm bulunmuştur (şekil III-S.217). 6,7-[15-5-taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.217 devam).

IV.1.61 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Kobalt Metalli Ftalosiyanin (61)

6,7-[15-5-Ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakumlu ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 47'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan rn su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. rn DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3100\text{-}3053\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2980\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1713 cm^{-1} de C=O bandı, $1613\text{-}1574\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1248 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.218).

DMF içinde $1,318 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 681 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 360 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.219).

IV.1.62 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta-3-(4-oksifenil)kumarin)]

Bakır Metalli Ftalosiyanin (62)

6,7-[15-5-Ta-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakumlu ortamda 160°C de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 51'lik verimle sentezlenmiştir. Oluşan rn su, aseton, EtOH, MeOH, EtOAc ve %24'lk NH_3 ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. rn DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3112\text{-}3058\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2992\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm^{-1} de C=O bandı, $1613\text{-}1572\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1249 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.220).

DMF içinde $1,315 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 695 nm metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 363 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.221).

IV.1.63 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4-oksifenil)kumarin]

Çinko Metalli Ftalosiyanin (63)

6,7-[15-5-Ta-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun kuru N,N-dimetilaminoetanol içinde vakum altında $160^\circ C$ de 24 saat reflüks edilmesi sonucu % 53'lk verimle sentezlenmiştir. Oluşan rn su, aseton, EtOH, MeOH ve EtOAc ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılmıştır. rn DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda $3062-3054\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H, $2912-2865\text{ cm}^{-1}$ de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1713 cm^{-1} de C=O bandı, $1615-1571\text{ cm}^{-1}$ de C=C bandı ve 1245 cm^{-1} de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (şekil III-S.222).

DMF içinde $1,315 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ 'lık konsantrasyonda alınan UV-VIS spektrumunda ise 693 nm de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 365 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (şekil III-S.223). UV-VIS spektrumu, sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu (Q-bandı λ : 669 nm, B-bandı λ : 340 nm) ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 28 nm, B-bandının ise 25 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydđı gözlenmiştir.

DMF içinde $1,315 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda emisyon dalga boyu 707 nm de eksitasyon dalga boyu ise 697 nm de gözlenmiştir ve buna ait stokes kayması 14 nm bulunmuştur. Floresans Spektrumu sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanin (EM, λ : 689; EX, λ : 674) spektrumu ile karşılaştırıldığında emisyon dalga boyunun 18 nm, eksitasyon dalga boyunun ise 23 nm daha uzun dalga boyuna kaydđı gözlenmiştir. Bileşiğin floresansının sübstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyanin'in floresansı ile karşılaştırıldığında sönümlendiği gözlenmiştir. 1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-ta)-3-(4- oksifenil)kumarin] çinko metalli ftalosiyanin üzerine 10'ar μl den oluşan toplam 100 μl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir (şekil III-S.224).

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Doktora Tezi kapsamında sentezlenen kumarinler ve dinitril içeren ligandlar'ın saflaştırılması sırasında uygun solventler ile kolon kromatografisi tekniği kullanılmıştır. Hidroksi grubu içeren kumarin ve ligandların ışık ortamından etkilenip oksitlenmemesi için kolon kromatografisi ile saflaştırılma mümkün olan en kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Ligandlar üzerinden sentezlenen metalsiz ve metalli ftalosiyeninler arasında apolar solventlerde çözünenler kolon kromatografisi tekniği ile polar solventlerde çözünenler ise çeşitli çözücülerle yapılan ekstraksiyon işlemleri sonucunda saflaştırılmıştır.

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (**1**) yüksek verimle saf halde sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyeninlerin yapıları ise (**2-6**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Elde edilen ftalosiyenin bileşikleri oktasüstitüe kumarin birimi içerdiğinden dolayı DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Bu da yapıya rijit bir özellik kazandırmakta ve bileşik üzerinden gerçekleşecek reaksiyonlarda zorluklara neden olmaktadır. 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (**1**) üzerinden sentezlenen çinko metalli ftalosiyenin'in DMF ve DMSO gibi polar solventlerdeki çözünürlüğü diğer metal kompleksi içeren ftalosiyeninlere göre daha fazla olduğu için bu bileşik üzerinden yapıdaki kumarin birimlerinin lakton halkaları kuvvetli bazik ortamda açılarak ftalosiyenin'in çözünürlüğünü arttırmak hedeflenmiş ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat]ftalosiyeninato çinko (**3a**) sentezlenmiştir, ancak lakton halkası açıldıktan sonra oluşan hidroksi gruplarının hekzillenmesi ile oluşan bileşiğin uzun zincirli yapılar içermesine rağmen sadece polar çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir. (**3a**) Bileşiğinin UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 38 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril (**7**), 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (**1**) bileşiğine göre daha düşük verimle sentezlenmiştir, verimin daha düşük olması (**1**) numaralı bileşik sentezinde kullanılan 7-merkapt-4-metilkumarin yapısındaki SH grubunun nükleofilik etkisinin OH grubuna göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyenin yapıları ise (**8-12**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Elde edilen ftalosiyenin bileşikler oktasüstitüe kumarin birimi içerdiğinden dolayı DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Çözünürlükteki kısıtlama bileşik üzerinden gerçekleşecek reaksiyonlarda zorluklara neden olmaktadır. 4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril (**7**) üzerinden sentezlenen çinko metalli ftalosiyenin'in DMF ve DMSO gibi polar solventlerdeki çözünürlüğü diğer metal kompleksi içeren ftalosiyenlere göre daha fazla olduğu için bu bileşik üzerinden yapıdaki kumarin birimlerinin lakton halkaları kuvvetli bazik ortamda açılarak ftalosiyenin'in çözünürlüğünü arttırmak hedeflenmiş ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[(*Z*)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-oksofenil)büt-2-enoat]ftalosiyaninato çinko (**9a**) sentezlenmiştir, ancak lakton halkası açıldıktan sonra oluşan hidroksi gruplarının hekzillenmesi ile oluşan bileşiğin uzun zincirli yapılar içermesine rağmen sadece polar çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir. (**9a**) Bileşiğinin UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 11 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

4-(2-(4-Metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**13**) %82'lik bir verimle sentezlenmiş ve CHCl₃ kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyenin yapıları ise (**14-16**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Çinko metalli ftalosiyenin'in UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 14 nm, B-bandının ise 6 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir. Elde edilen ftalosiyenin bileşikler DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Çözünürlükte karşılaşılan bu problem bileşikler üzerinden gerçekleşecek reaksiyonları sınırlı tutmaktadır, ancak sentezlenen bu ftalosiyenin

bileşiklerinin polar solventlerde çözünmesi pek çok teknolojik uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (**17**) %39'luk bir verimle sentezlenmiş ve CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H -NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**18-20**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Elde edilen ftalosiyanin bileşikleri DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Bu da ftalosiyaninler üzerinden gerçekleştirilecek bazı reaksiyonları kısıtlamaktadır.

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**21**) %51'lik verimle saf halde sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H -NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**22-24**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Çinko metalli ftalosiyanin'in UV-VIS spektrumu, sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 27 nm, B-bandının ise 18 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Çözünürlükte karşılaşılan bu problem bileşikler üzerinden gerçekleştirilecek reaksiyonları sınırlı tutmaktadır, ancak sentezlenen bu ftalosiyanin bileşiklerinin polar solventlerde çözünmesi pek çok teknolojik uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (**25**), %86'lık verimle sentezlenmiştir. Oluşan ürün CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H -NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**26-28**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Çinko metalli ftalosiyanin'in UV-VIS spektrumu, sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 9 nm, B-bandının ise 15 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Çözünürlükte karşılaşılan bu problem bileşikler üzerinden gerçekleştirilecek reaksiyonları sınırlı tutmaktadır, ancak

sentezlenen bu ftalosiyanin bileşiklerinin polar solventlerde çözünmesi pek çok teknolojik uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**), nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu kullanılarak %73'lük bir verimle saf halde sentezlenmiştir. Reaksiyon sırasında ortamdaki 7-hidroksi kumarinin oksitlenmemesi ve reaksiyonun veriminin düşmemesi için hassas bir çalışma sistemi uygulanmıştır. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**30-33**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanin'in UV-VIS spektrumunda Q-bandının ikiye yarılmaması ve tek bir Q-bandı gözlenmesinin nedeni çözünürlüğün kısıtlı olması ve bileşiğin DMF, DMSO gibi solventlerde yüksek derecede agregasyon göstermesinden kaynaklanmaktadır. Çinko metalli ftalosiyanin'in UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 5 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat (**34**), nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu kullanılarak inert atmosfer koşullarında sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**35-37**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Gerçekleştirilen bu reaksiyonda önce kumarin yapısındaki hidroksi grubu alkilenmiş daha sonra da kumarin lakton halkası bazik ortamda açılarak bunun üzerinden 4-nitroftalonitril kullanılarak nükleofilik aromatik süstitüsyon ile ligand sentezine gidilmiş, dinitril grubu içeren ligand ve metal tuzları ile de hem biyolojik hem de teknolojik açıdan ilginç sayılabilecek sinnamik asit süstitüe metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin sentezi ve yapılarının karakterizasyonunu içeren bir makale *Journal of phorpyrin and phthalocyanines* adlı dergide yayınlanmıştır. Çinko metalli ftalosiyanin'in UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 34 nm, B-bandının ise 14 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir.

6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**38**)/ 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**45**), *p*-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit/ *p*-(2,3-disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,4,5-trihidroksibenzaldehit'in asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonundan sentezlenen asetilli bileşiğin MeOH/THF ortamında sey. HCl ile muamelesinden elde edilmiştir. Oluşan ürün CHCl₃ ile silikajel kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılmıştır. Sentez sırasında sıcaklığın yükselmemesine ve aldehitin reaksiyon ortamında bozulmamasına özen gösterilmiştir, bu şekilde reaksiyon veriminin düşmesi engellenmiştir. Kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi ise sentezlenen bileşik iki hidroksi grubu içerdiğinden oksitlenmemesi için mümkün olduğunca hızlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**39**)/ 6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**46**) ise iki hidroksi grubu içeren 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**38**)/ 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**45**) bileşiğinin hekzillenmesi ile sentezlenmiştir, reaksiyon sırasında inert bir ortamda çalışılmıştır. Bileşiklere ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşikler üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise (**40-43**)/ (**47-50**) aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Uzun zincirli alkil grupları içeren metalsiz ve metalli ftalosiyaninler sentezlenirken, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünen ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün arttırılarak apolar çözücülerde de çözünmesi hedeflenmiş ve çalışma hedefine uygun bir şekilde sonuçlanarak elde edilen metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşikleri apolar çözücülerde çözünür hale getirilmiştir. Periferel pozisyonlarda uzun zincirli kumarin birimi içeren çinko metalli ftalosiyanin UV-VIS spektrumunda Q-bandı dalga boyunun, anperiferel pozisyonlarda uzun zincirli kumarin birimi içeren çinko metalli ftalosiyanin UV-VIS spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 11 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızı bölgeye) kaydığı gözlenmiştir. Bu çalışma *Polyhedron* adlı dergide yayınlanarak literatüre hem biyolojik hem de teknolojik açıdan geniş uygulama alanı bulabilecek kumarin birimi içeren yeni ftalosiyanin bileşikleri kazandırılmıştır.

6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**51**)/ 6,7-[15-5-taç-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**54**); 6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve trietilenglikolditosilat/ tetraetilenglikolditosilat'ın kuru CH₃CN içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Oluşan ürünler CHCl₃

kullanılarak silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Reaksiyon sırasında kullanılan çözücülerin ve kimyasalların kuru ve saf olmasına özen gösterilmiş, saflaştırma işlemi sırasında taç eter bileşiklerinin kolonda uzun süre kalarak oksitlenmesini engellemek için hızlı ve kısa süreli bir kolon kromatografisi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bileşiklere ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikler DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Bu bileşik üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyaninlerin yapıları ise **(52,53)/ (55,56)** aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Çözünürlükte karşılaşılan bu problem bileşikler üzerinden gerçekleşecek reaksiyonları sınırlı tutmaktadır, ancak sentezlenen bu ftalosiyanin bileşiklerinin polar solventlerde çözünmesi pek çok teknolojik uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Çinko metalli ftalosiyanin **(53)**'in UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 10 nm, B-bandının ise 17 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir. **(53)**'ün DMF içinde alınan floresans spektrumunda ise taç eter birimi içeren çinko metalli ftalosiyanin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN (1,029.10⁻⁵M) ve NaSCN (1,233.10⁻⁵M) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir. Floresans şiddetindeki bu azalma taç eter halkasının K⁺ ve Na⁺ iyonlarını bağladığını göstermektedir. Taç eter birimi içeren kobalt ve bakır metalli ftalosiyaninlerin ise bu metallerin boş değerlikli d orbitallerinden dolayı floresans şiddetlerinin sönümlendiği tespit edilmiştir.

6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin **(57)**/ 6,7-[15-5-taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin **(60)**; 6,7-dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve trietilenglikolditosilat/ tetraetilenglikolditosilat'ın kuru CH₃CN içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Oluşan ürünler CHCl₃ kullanılarak silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Reaksiyon sırasında kullanılan çözücülerin ve kimyasalların kuru ve saf olmasına özen gösterilmiş, saflaştırma işlemi sırasında taç eter bileşiklerinin kolonda uzun süre kalarak oksitlenmesini engellemek için hızlı ve kısa süreli bir kolon kromatografisi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bileşiklere ait FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF, UV-VIS spektrumları yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikler DMF ve DMSO solventlerinde ısıtılarak çözünmektedir. Bu bileşikler

üzerinden sentezlenen metalsiz ve metal kompleksleri içeren ftalosiyenin yapıları ise **(58,59)/ (61-63)** aynı teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır. Çözünürlükte karşılaşılan bu problem bileşikler üzerinden gerçekleşecek reaksiyonları sınırlı tutmaktadır, ancak sentezlenen bu ftalosiyenin bileşiklerinin polar solventlerde çözünmesi pek çok biyolojik ve teknolojik uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Çinko metalli ftalosiyenin **(59)/ (63)**'in UV-VIS spektrumu, süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin spektrumu ile karşılaştırıldığında Q-bandı dalga boyunun 24 nm/ 28 nm, B-bandının ise 18 nm/ 25 nm daha uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir. **(59)** ve **(63)**'ün DMF içinde alınan floresans spektrumunda ise taç eter birimi içeren çinko metalli ftalosiyenin üzerine 10'ar µl den oluşan toplam 100 µl KSCN ($1,029 \cdot 10^{-5} \text{M}$) ve NaSCN ($1,233 \cdot 10^{-5} \text{M}$) tuzları ilave edildiğinde floresans spektrum şiddetinde taç eter halkası-tuz etkileşimine bağlı olarak azalma gözlenmiştir. Floresans şiddetindeki bu azalma taç eter halkasının K^+ ve Na^+ iyonlarını bağladığını göstermektedir. Taç eter birimi içeren kobalt ve bakır metalli ftalosiyenin ise bu metallerin boş değerlikli d orbitallerinden dolayı floresans şiddetlerinin sönmüldüğü tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kokare, Nagnath D.; Sangshetti, Jaiprkash N.; Shinde, Devanand.: "Oxalic acid catalyzed solvent-free one pot synthesis of coumarins", *Chinese Chemical Letters*, 18 (2007) 1309-1312.
- [2] Kostova, I.: "Synthetic and Natural Coumarins as Cytotoxic Agents", *Curr.Med.Chem.Anti-Cancer Agents*, 5 (2005) 29-46.
- [3] Born, S.L.; Rodriguez, P.E.; Eddy, C.L.; Lehman-McKeeman, L.D.: "Synthesis and reactivity of coumarin 3,4-epoxide", *Drug Metabolism and Disposition*, 25 (1997) 1318-1323.
- [4] Lozhkin, A.V.; Sakanyan, E.I.: "Structure of Chemical Compounds, Methods of Analysis and Process Control", *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 40 (6) (2006) 337-346.
- [5] Gokel, George W.: "Crown Ethers and Cryptands", *Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. Fraser, Cambrige, (1991) 22-33.
- [6] Weber, Edwin: "Crown Ethers", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5 th Ed.; Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S.; Kaudy, L.; Pfefferkon, R.; Rounsaville, J. F., Federal Republic of Germany, A8 (1987) 91-96.
- [7] Pedersen, Charles J.: "The Discovery of Crown Ethers", *Nobel Lecture* (1987) 495-511.
- [8] Pekbelgin Karaoğlu, H.R.; Gül, A.; Burkut Koçak, M.: "Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine", *Dyes and Pigments* 76 (2008) 231-235.
- [9] Sethna, S.M.; Shah, N.M.: "The Chemistry of Coumarins", (1944) 1-62.
- [10] Kuznetsova N.A.; Kaliya, O.L.: "The Photochemistry of Coumarins", *Russian Chemical Reviews*, 61 (7) (1992) 1243-1267.
- [11] Orlov, Yu.E.: "Polarography of Coumarins (Chromen-2-ones)", *Russian Chemiacal Reviews*, 46 (7) (1977) 1302-1333.
- [12] Nath, M.; Jairath, R.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A.: "New diorganotin (IV) derivatives of 7-hydroxycoumarin (umbelliferone) and their adducts with 1,10-phenanthroline", *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 3155-3161.

- [13] Panetta, N.; Rapoport, H.: "New Synthesis of Coumarins", *J.Org.Chem.*, 47 (1982) 946-950.
- [14] Eisenbrand, G.; Otteneeder, M.; Tang, W.: "Synthesis of N-acetyl-S-(3-coumarinyl)-cysteine methyl ester and HPLC analysis of urinary coumarin metabolites", *Toxicology*, 190 (2003) 249-258.
- [15] Şener, B.; Mutlugil A.: "Doğal Kumarinler, Kimyasal Yapıları ve Biyolojik Aktiviteleri", *FABAD J.Pharm.Sci*, 12 (1987) 99-114.
- [16] O'Kennedy, R.; Thornes, R.D.: "Coumarins Biology, Applications and Made of Action", *Jhon Wiley & Sons Ltd.*, England, (1997) 1-336.
- [17] Atay Z.: "Yeni Benzokumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 4-50.
- [18] Kolancılar, H.: "Investigation of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2,7-Dihydroxynaphthalene", *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Dergisi B Serisi*, 3 (1), (2002) 7-10.
- [19] Scott, J.L.; Raston, C.L.: "Solvent-free synthesis of 3-carboxycoumarins", *Green Chemistry*, 2, (2000) 245-247.
- [20] Kadnikov, D.V.; Larock, R.C.: "Palladium-catalyzed carbonylative annulation of terminal alkynes: synthesis of coumarins and 2-quinolones", *Journal of Organometallic Chemistry*, 687 (2003) 425-435.
- [21] Specht, D.P.; Martić, P.A.; Farid, S.: "Ketocoumarins , A New Class of Triplet Sensitizer", *Tetrahedron*, 38 (9), (1982) 1203-1211.
- [22] Fang, J.; Whitaker, C.; Weslowski, B.; Chen, M.S.; Naciri, J.; Shashidhar, R.: "Synthesis and photodimerization in self-assembled monolayers of 7-(8-trimethoxysilyloctyloxy)coumarin", *Journal of Materials Chemistry*, (2001) 2992-2995.
- [23] Maeda, S.; Masuda, H.; Tokoroyama, T.: "Studies on the Preparation of Bioactive Lignans by Oxidative Coupling Reaction. III. ¹⁾ Synthesis of Polyphenolic Benzofuran and Coumestan Derivatives by Oxidative Coupling Reaction of Methyl (E)-3-(4-Hydroxy-2-methoxyphenyl)propenoate and Their Inhibitory Effect on Lipid Peroxidation", *Chem.Pharm.Bull.*, 42 (12), (1994) 2536-2545.

- [24] Erk, Ç.; Göçmen, A.; Bulut, M.: "The Synthesis of Novel Macrocycles, Part V. The Coumarin Crown Ethers and Cation Binding with Fluorescence Spectra", *Supramolecular Chemistry*, 11, (1999) 49-56.
- [25] Merc Index, Safety Data Sheet, (2001) 1-4.
- [26] Pedersen, C.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967) 7017.
- [27] Manfredini, S., Baraldi PG.: "Geiparvarin Analogs. 4.1. Synthesis and Cytostatic Activity of Geiparvarin Analogs Bearing a Carbamate Moiety or a Furocoumarin Fragment on the Alkenyl Side Chain", *J. Med. Chem.*, 37, (1994) 2401.
- [28] Maas, G.E.; Bradshaw, J.S.; Izatt, R.M.; Christensen, J.J.: *J. Org. Chem.*, 42, (1977) 3937.
- [29] Lamb, J.D.; Izatt, R.M.; Christensen, J.J.; Eatough, D.J.: "In Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", G.A. Melson (Ed.), Plenum Press, New York, (1979) 145-217.
- [30] Erk, Ç.; Bulut, B.; Göçmen, A.: "The Synthesis of Novel Crown Ethers, Part VII [1]. Coumarin Derivatives of Benzocrowns and Cation Binding from Fluorescence Spectra", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 37, (2000) 441-450.
- [31] Bulut, M.; Erk, Ç.: "The Synthesis of Novel Crown Ethers, Part IX, 3-Phenyl Chromenone-Crown Ethers", *J.Heterocyclic Chem.*, 38, (2001) 1291.
- [32] Gündüz, C.; Salan, Ü.; Özkul, N.; Başaran, İ.; Çakır, Ü.; Bulut, M.: "The Synthesis and Complexation Study of Some Novel 3-Metoxypheyl Chromenone Crown Ethers Using Conductometry", *Dyes and Pigments*, 71, (2006), 161-167.
- [33] Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, (1996), 605-622.
- [34] Matemadombo, F.: "Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies", *Masters in Science*, Rhodes University, (2006) 1-136.
- [35] Tore, G.; Claessens C. G.; Torres, T.: "Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology", *Chem. Commun.*, (2007) 2000-2015.
- [36] Kernag, C. A.; McGrath D. V.: "Non-aggregating octasubstituted dendritic phthalocyanines", *Chem. Commun.*, (2003) 1048-1049.

- [37] Durmuş, M.; Nyokong T.: "Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines", *Spectrochimica Acta Part A*, 69, **(2008)** 1170-1177.
- [38] Büchel, K. H.; Hanack, M.; Kroph, H.; Falbe, J.; Klamann, D.; Regitz, M.; Hagemann, H.; Kreher, R.; Schaumann, E.: "*Methods of Organic Chemistry*", Volume 9, Editor, Schaumann, E., **(1998)** 717-846.
- [39] Wagner, H. J.; Loutfy, R. O.; Hsiao, C. K.: "Purification and characterization of phthalocyanines", *Journal of Materials Science*, 17, **(1982)** 2781-2791.
- [40] Dinçer, H. A.; Koca, A.; Gül, A.; Burkut Koçak, M.: "Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents", *Dyes and Pigments*, 76, **(2008)**, 825-831.
- [41] Chen, Y.; Hanack, M.; Blau, W. J.; Dini, D.; Liu Y.; Lin, Y.; Bai, J.: "Review Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response", *J. Mater. Sci.*, 41, **(2006)** 2169-2185.
- [42] Durmuş, M.; Nyokong, T.: "Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines", *Polyhedron*, 26, **(2007)**, 2767-2776.
- [43] Arslan, S.; Yılmaz I.: "A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry", *Polyhedron*, 26 (12), **(2007)** 2387-2394.
- [44] Durmuş, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T.: "Photophysical and photochemical studies of long chain-substituted zinc phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, **(2007)** 323-329.
- [45] Qiu, T.; Xu, X.; Liu, J.; Qian, X.: "Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities", *Dyes and Pigments*, 83, **(2009)** 127-133.
- [46] Bayar, Ş.; Akın Dinçer, H.; Gonca, E.: "The synthesis of some phthalocyanines derived from bulky substituted phthalonitriles", *Dyes and Pigments*, 80, **(2009)** 156-162.
- [47] Durmuş, M.; Bıyıklıoğlu Z.; Kantekin H.: "Synthesis, photophysical and photochemical properties of crown ether substituted zinc phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 159, **(2009)** 1563-1571.

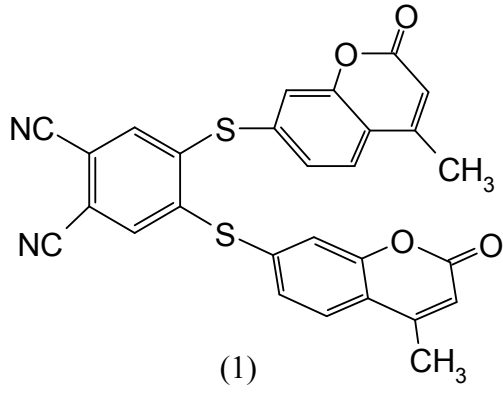
- [48] Bilgin, A.; Yağcı, Ç.; Yıldız, U.; Özkazanç, E.; Tarcan E.: “Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes”, *Polyhedron*, 28, (2009) 2268–2276.
- [49] Arslanoğlu, Y.; Koca, A.; Hamuryudan E.: “Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups”, *Polyhedron*, 26, (2007) 891–896.
- [50] Hamuryudan E.: “Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers”, *Dyes and Pigments*, 68, (2006), 151-157.
- [51] Makhseed, S.; Al-Sawah, M.; Samuel, J.; Manaa, H.: “Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of nonaggregating hexadeca-substituted phthalocyanines”, *Tetrahedron Letters*, 50, (2009) 165–168.
- [52] Kobayashi, N.; Fukuda, T.: “Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization”, *Functional Dyes*, Sung-Hoon Kim (Editor), (2006) 1-45.
- [53] Şener, M. K.; Gül, A.; Burkut Koçak, M.: “Novel phthalocyanines with naphthalenic substituents”, *Transition Met Chem* 33, (2008) 867–872.
- [54] Nakşi, M.; Cihan A.: “Synthesis and electrochemical properties of phthalocyanines with four 8-quinolinoxy-substituents”, *Transition Metal Chemistry*, 30, (2005) 89–94.
- [55] Esenpınar, A. A.; Bulut M.: “Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents”, *Dyes and Pigments*, 76, (2008) 249-255.
- [56] Esenpınar, A. A.; Özkaya A. R.; Bulut M.: “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 13, (2009) 739–746.
- [57] Esenpınar, A. A.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.: “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, *Polyhedron*, 28, (2009) 33–42.
- [58] Esenpınar, A. A.; Bulut, M.: “Synthesis and characterization of novel a- or b-tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines”, *Polyhedron*, 28, (2009) 3129–3137.

- [59] Çakıcı, H.; Esenpınar, A. A.; Bulut M.: “Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin”, *Polyhedron*, 27, **(2008)** 3625–3630.
- [60] Durmuş, M.; Ayhan, M. M.; Gürek, A. G.; Ahsen V.: “Peripherally alpha(a)-substituted novel phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 77, **(2008)** 570-577.
- [61] Alemdar, A.; Özkaya, A. R.; Bulut M.: “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, *Polyhedron*, 28 (17), **(2009)** 3788-3796.
- [62] Durmuş, M.; Nyokong T.: “Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26, **(2007)** 3323-3335.
- [63] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.: *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis*, vol. 15, 61.
- [64] Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisero, L.; Laberge, L.; Rousell, J.: *Tetrahedron Lett.*, 27, **(1986)** 279.
- [65] Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G.: *Tetrahedron Lett.*, 27, **(1986)** 4945.
- [66] Shaabani, A.: *J. Chem. Res. (S)*, **(1998)** 672.
- [67] Hanack, M.; Renz, G.; Strahle, J.; Schmid, S.: *Chem. Ber.*, 121, **(1988)** 1479.
- [68] Hanack, M.; Schmid, G.; Sommerauer, M.: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32, (1993) 1422.
- [69] Hanack, M.; Meng, D.; Beck, A.; Sommerauer, M.; Subramanian, L.R.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1993)** 58.
- [70] Cammidge, A. N.; Cook, M. J.; Harrison, K. J.; McKeown, N.B., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, (1991) 3053.
- [71] Gaspard, S.; Maillard, P. H.: *Tetrahedron*, 43, **(1987)** 1083.
- [72] Koçak, M.; Cihan, A.; Okur, A. I.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: “Novel crown ether-substituted phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 45, **(2000)** 9-14.
- [73] Yaman, H.: “Suda Çözünür Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, **(2007)** 36-38.

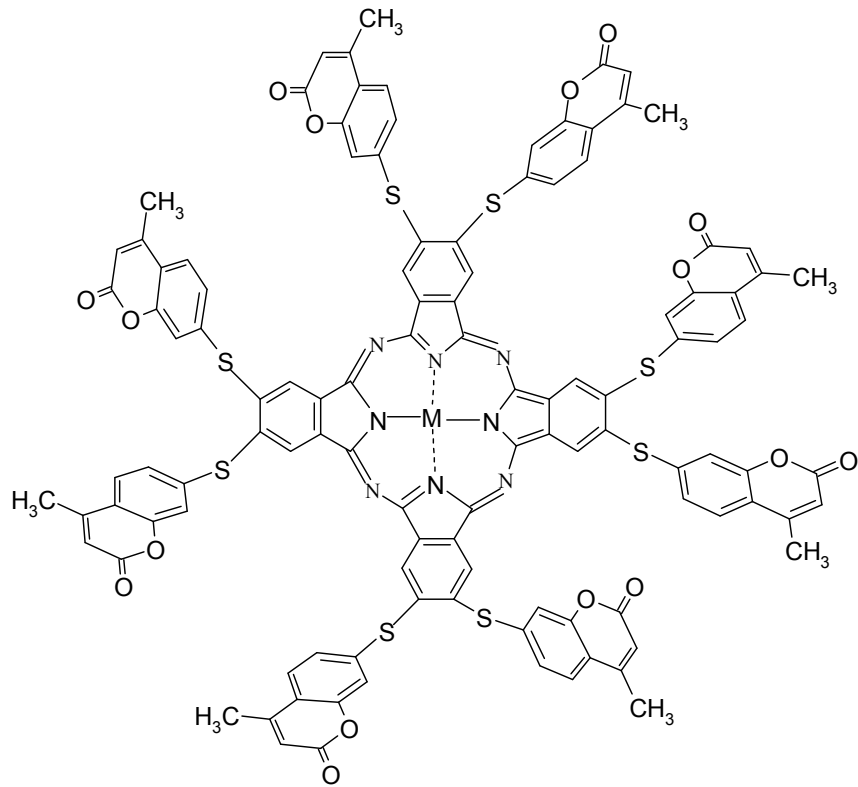
- [74] Çamur, M.; Bulut, M.; Kandaz, M.; Güney, O.: “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”, *Polyhedron*, 28, **(2009)** 233–238.
- [75] Özer, M.; Altındal, A.; Salih, B.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups”, *Tetrahedron Letters*, 49, **(2008)** 896–900.
- [76] Zorlu, Y.; Ermeýdan, M. A.; Dumoulin, F.; Ahsen, V.; Savoie, H.; Boyle, R.W.: “Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (3), **(2009)** 312-318.
- [77] Young, J. G.; Onyebuagu, W.: *J. Org. Chem.*, 55, **(1990)** 2155.
- [78] George, R. D.; Snow, A. W.: *J. Heterocyclic Chem.*, 32, **(1995)** 495.
- [79] Atilla, D.; Saydan, N.; Durmuş, M.; Gürek, A. G.; Khan, T.; Rück, A.; Walt, H.; Nyokong, T.; Ahsen, V.: *J. P.P A: Chemistry*, **(2007)** 186: 298.
- [80] Thimons, M.; Chua, C. A.; Achalabun, M.: *Journal of Chemical Education*, 75, **(1998)** 12.
- [81] Dressler, H.; Monroeville, G.; Kenneth, G. R.; Delmont, P.: *United States Patent Office*, 3,503,996, **(1970)**.
- [82] Çamur, M.; Bulut, M.: “The Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties”, *Dyes and Pigments*, 77, **(2008)** 165.

EK

**SENTEZLENEN ORJİNAL BİLEŞİKLERİN KİMYASAL
YAPILARI**

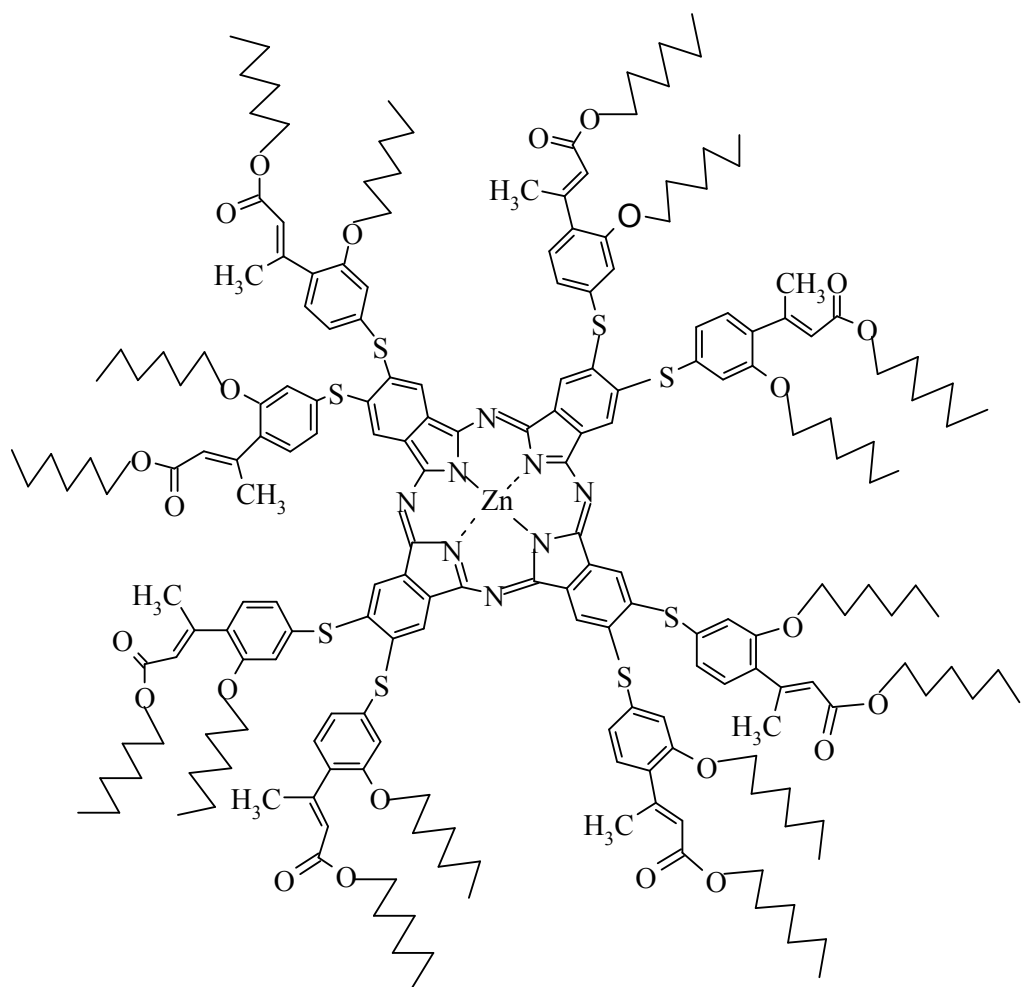


4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril



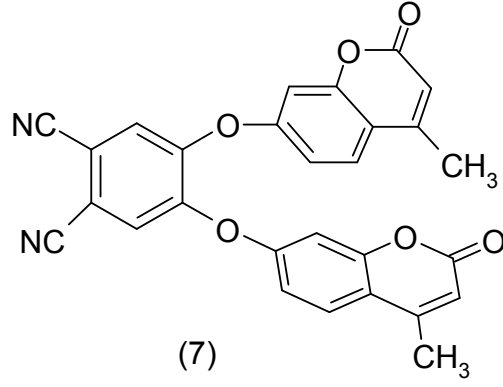
M: 2H (2), Zn (3), Cu (4), Ni (5), Co (6)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)]Metalsiz
(2)/Çinko (3)/Bakır (4)/Nikel (5)/Kobalt (6) Ftalosiyenin

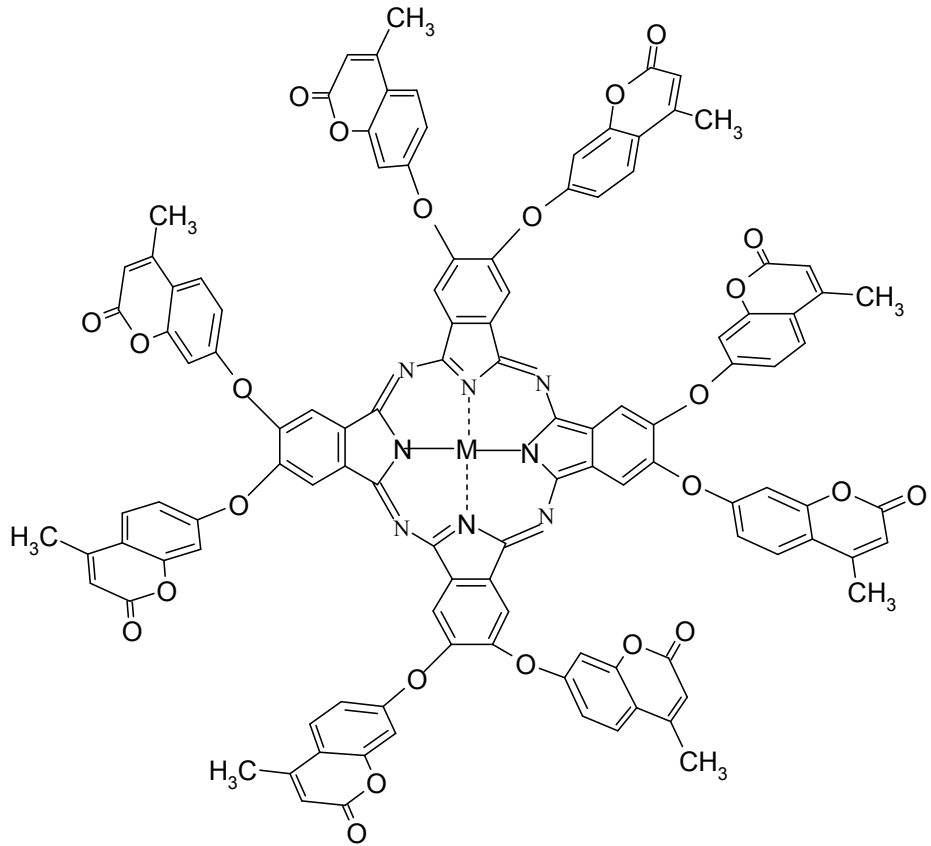


(3a)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)büt-2-enoat] Ftalosiyanimato Çinko

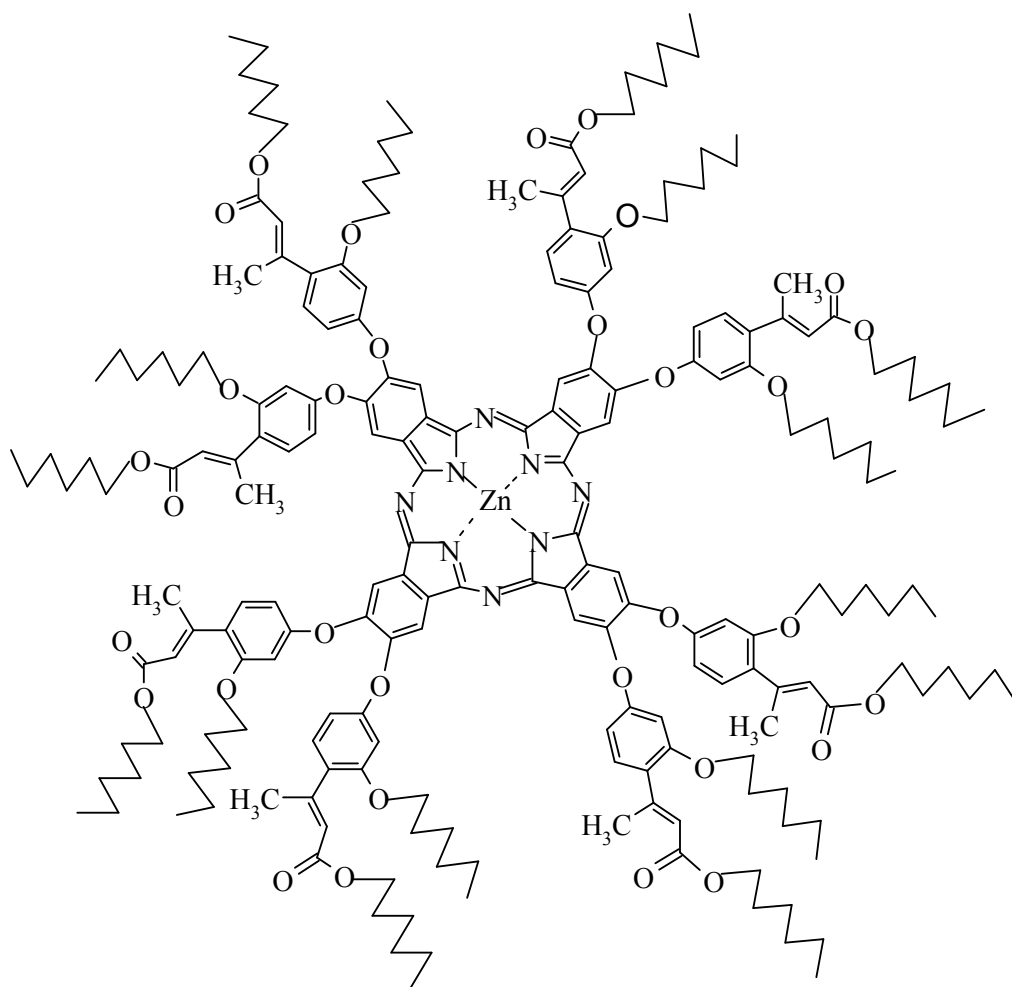


4,5-Bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril



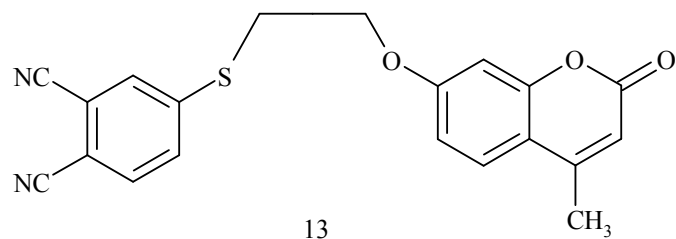
M: 2H (8), Zn (9), Cu (10), Ni (11), Co (12)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-ilokso)]Metalsiz
(8)/Çinko (9)/ Bakır (10)/ Nikel (11), Kobalt (12)Ftalosiyanin

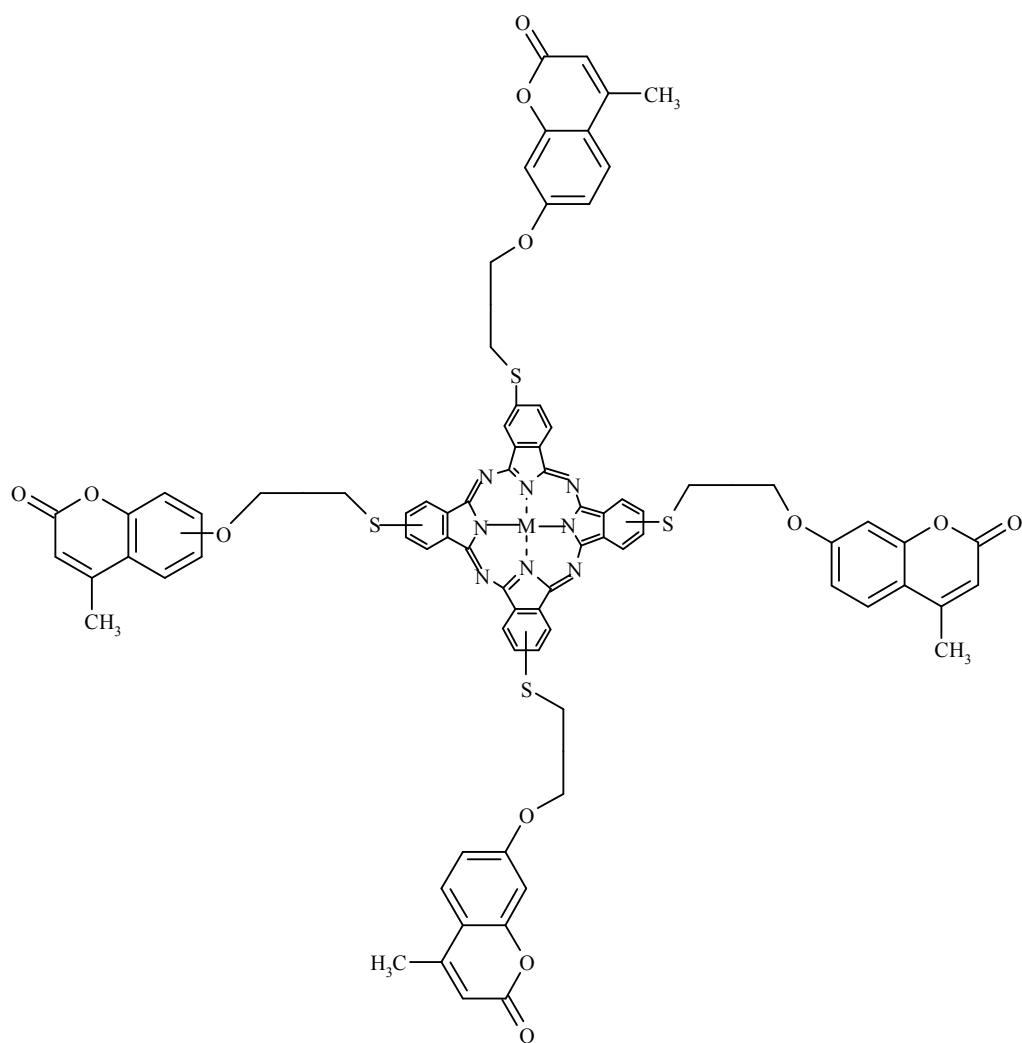


(9a)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(Z)-hekzıl-3-(2-(hekzıloksi)-4-oksofenıl)büt-2-enoat]Ftalosıyanınato Çınko

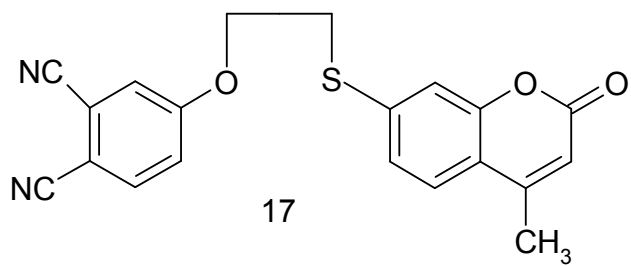


4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril

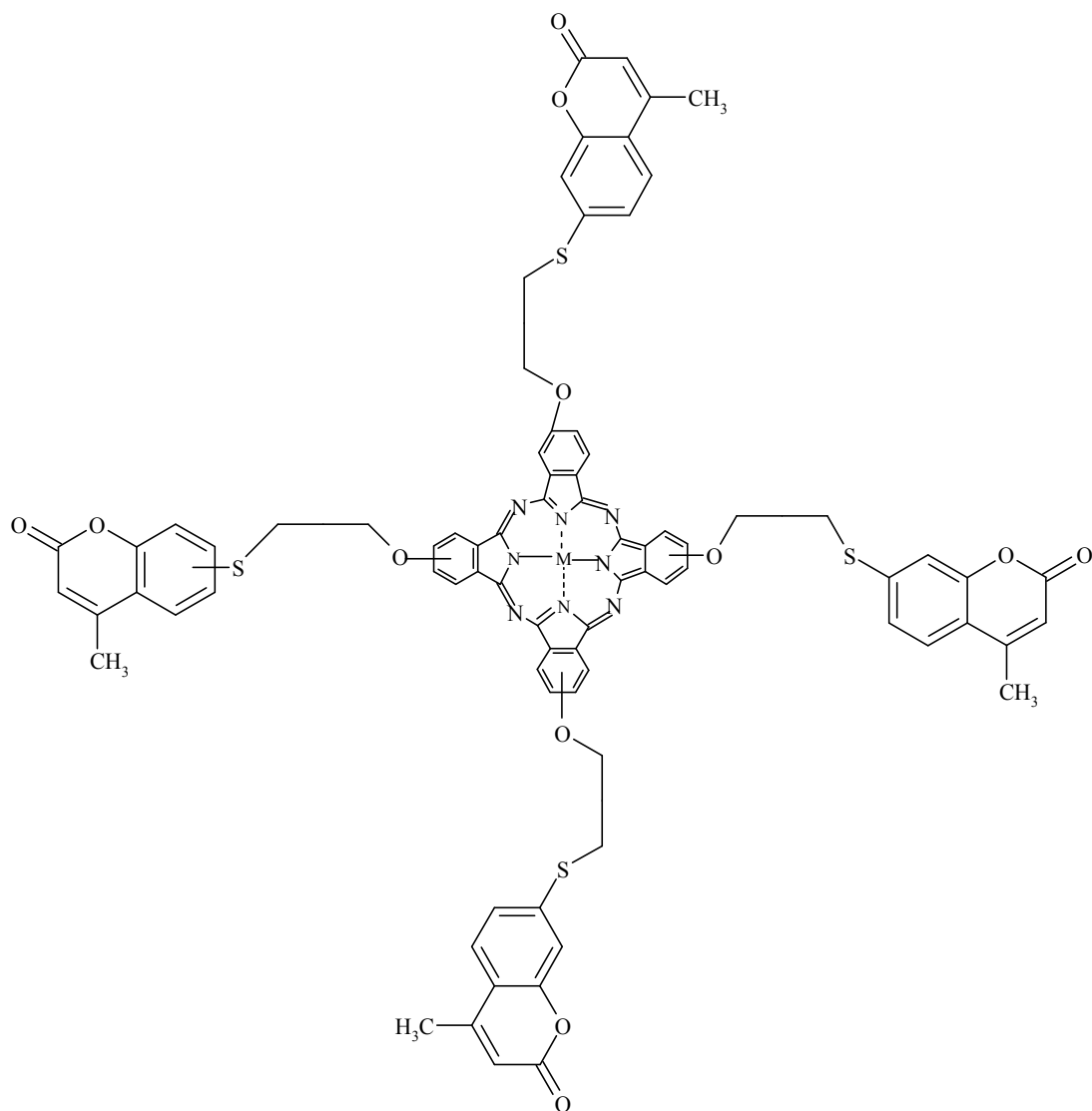


M: 2H (14), Zn (15), Co (16)

2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz (14)/Çinko (15)/Kobalt (16) Ftalosiyenin

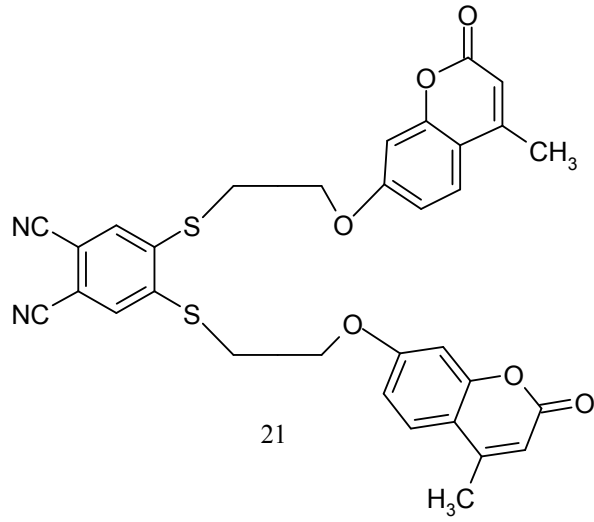


4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril

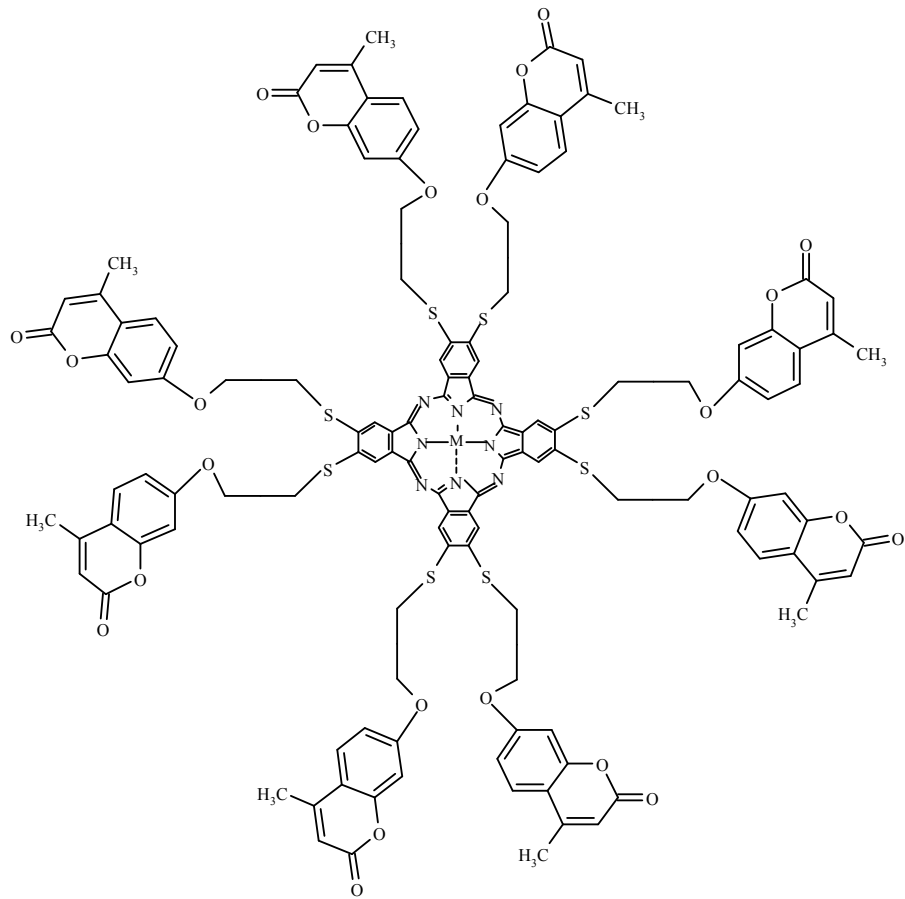


M: 2H (18), Zn (19), Co (20)

2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsız (18)/ Çinko (19)/ Kobalt (20)Ftalosiyanın

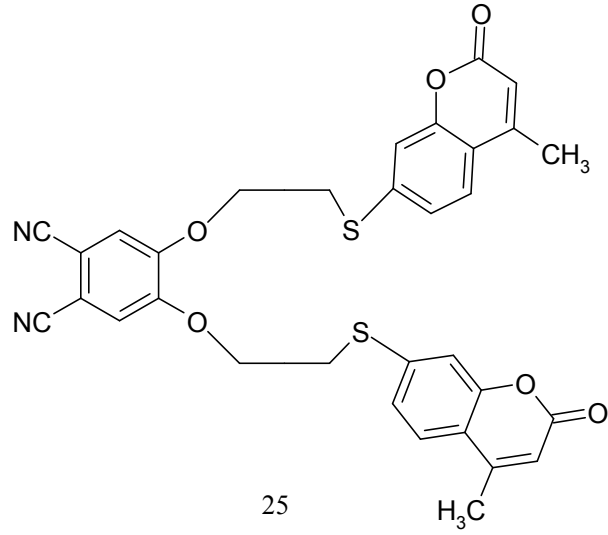


4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril

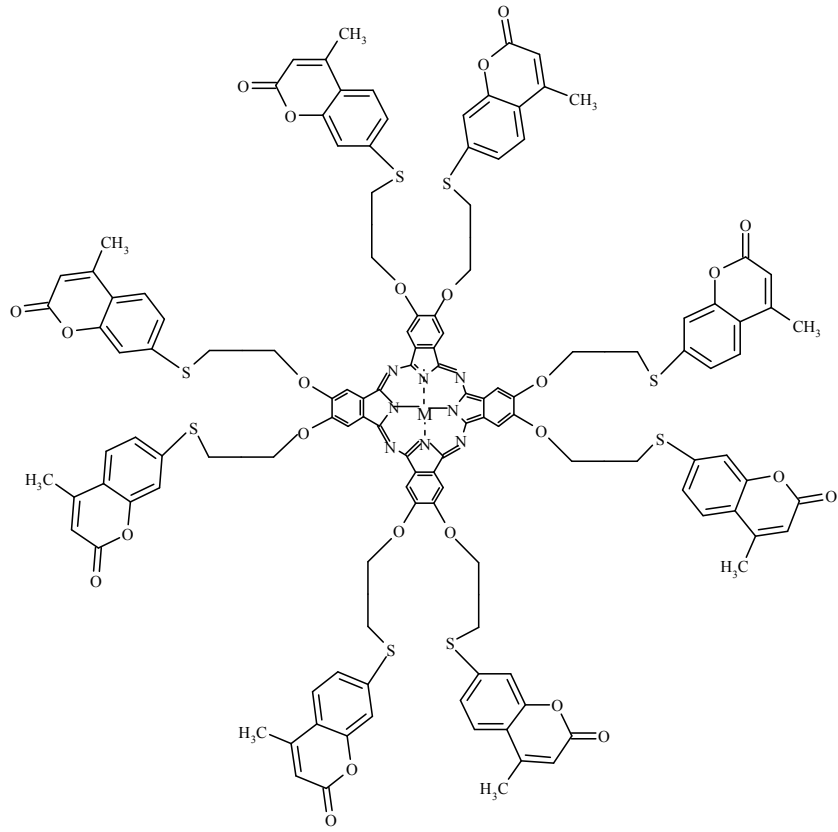


M: 2H (22), Zn (23), Co (24)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))Metalsiz (22)/ Çinko (23)/ Kobalt (24) Ftalosiyenin

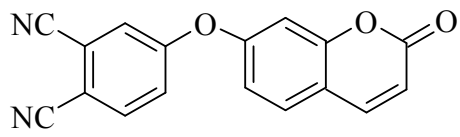


4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril



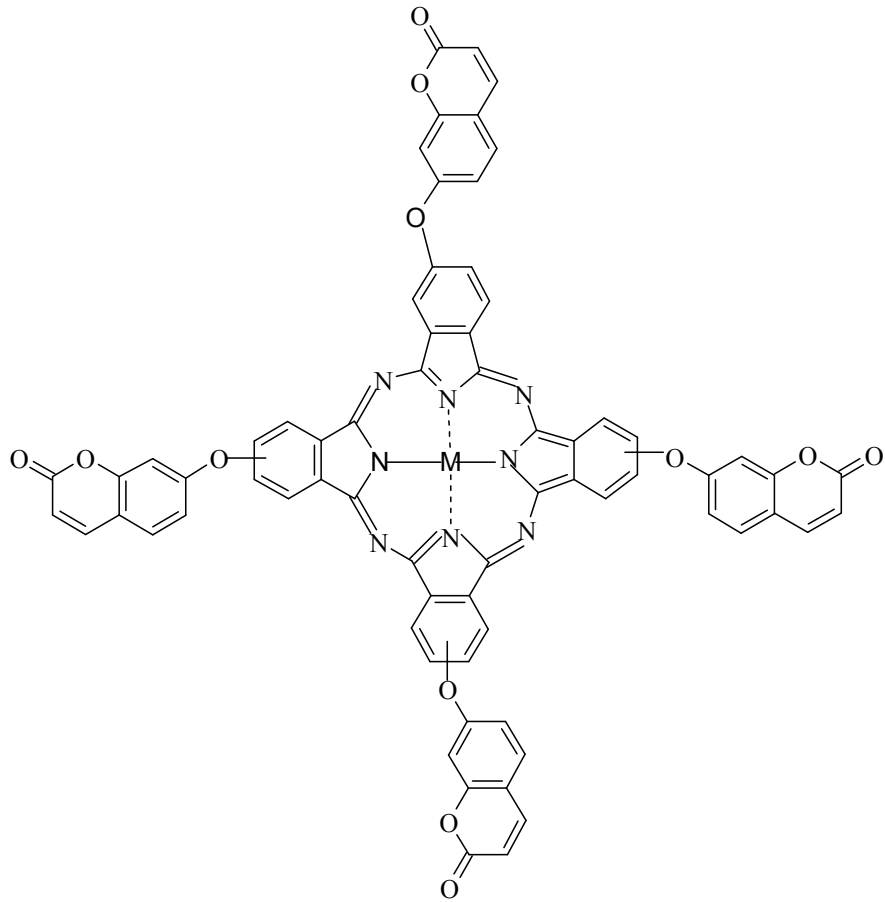
M: 2H (26), Zn (27), Co (28)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))Metalsiz (26)/ Çinko (27)/ Kobalt (28) Ftalosiyenin



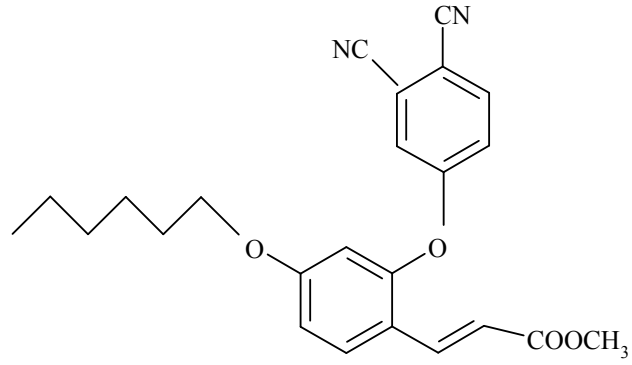
29

4-(2-Okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril



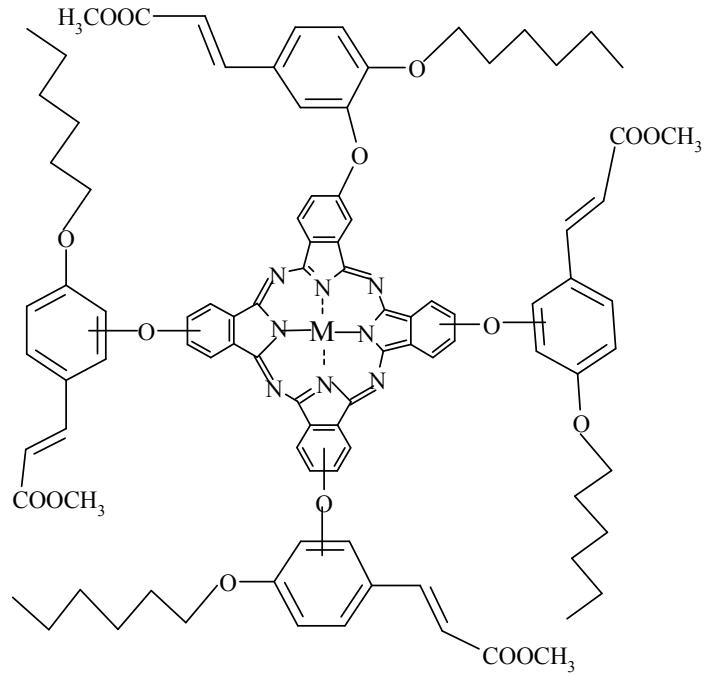
M: 2H (30), Zn (31), Co (32), Cu (33)

2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(4-(2-okso-2H-kromen-7-iloksi))Metalsiz (30)/
Çinko (31)/ Kobalt (32)/ Bakır (33) Ftalosiyenin



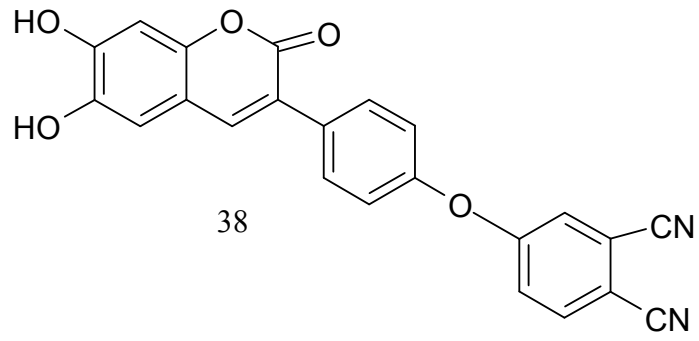
34

(E)-Metil-3-[2-(3,4-disiyanofenoksi)-4(hekziloksi)fenil]akrilat

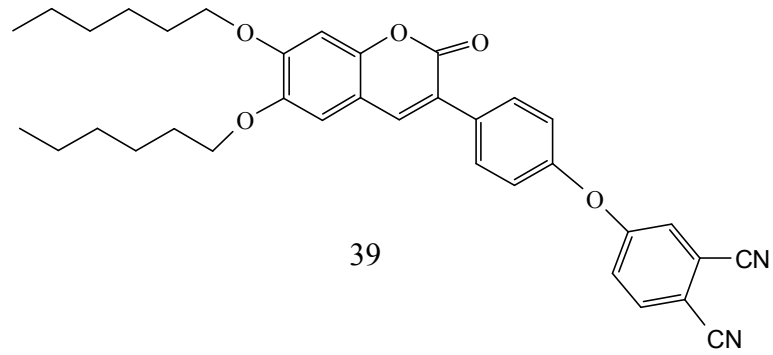


M: Zn (35), Co (36), Cu (37)

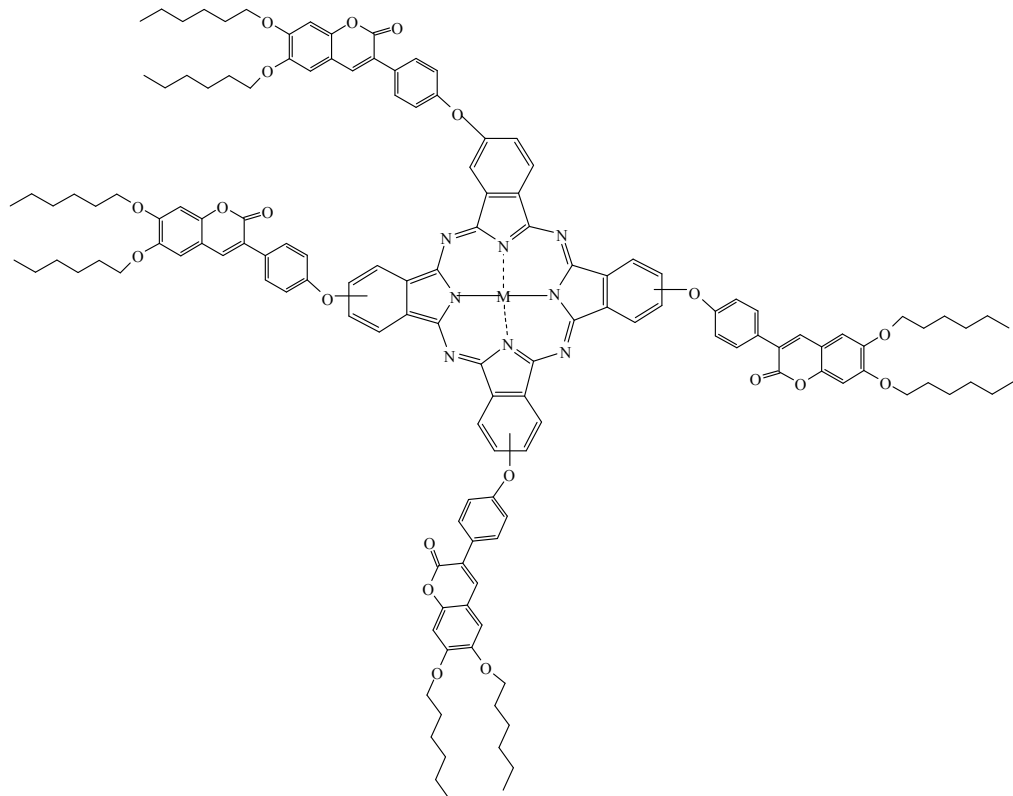
2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(E)-metil-3-(4-(hekziloksi)-2-feniloksi)akrilat] Çinko
(35)/ Kobalt (36)/ Bakır (37) Metalli Ftalosiyenin



6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin

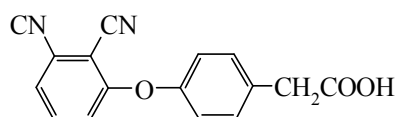


6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin



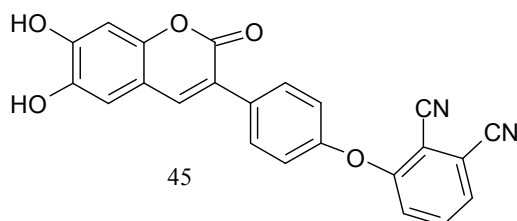
M: 2H (40), Zn (41), Co (42), Cu (43)

2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz
(40)/ Çinko (41)/ Kobalt (42)/ Bakır (43)Ftalosiyanin



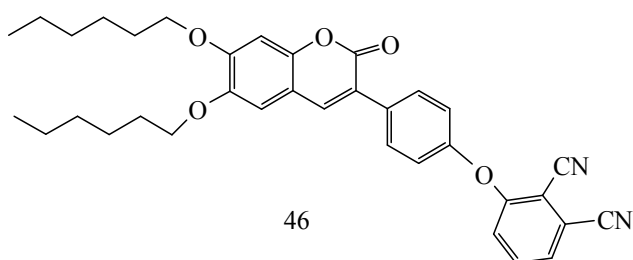
44

p-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit



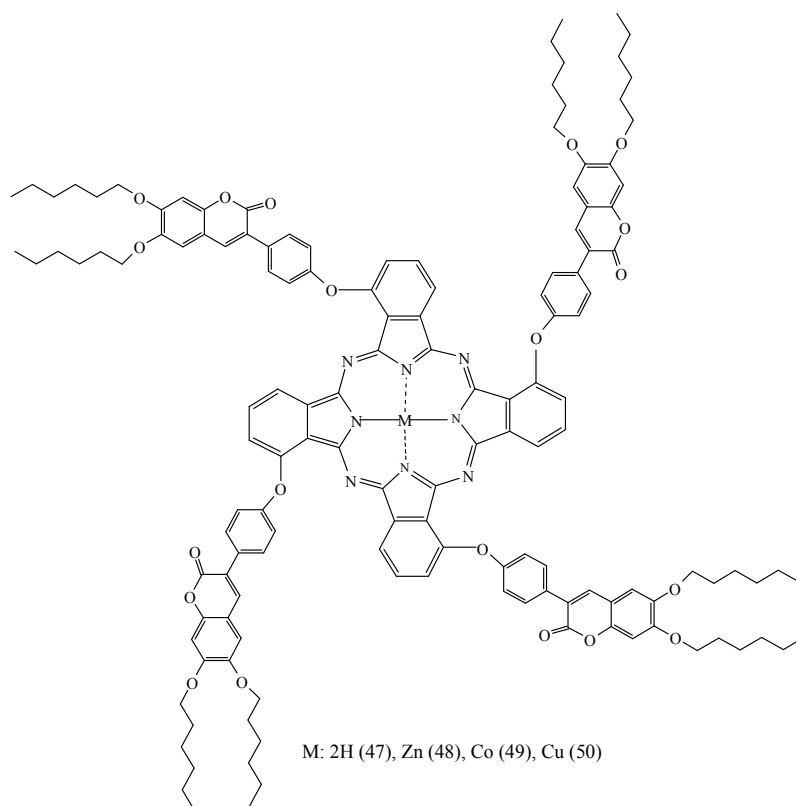
45

6,7-Dihidroksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin



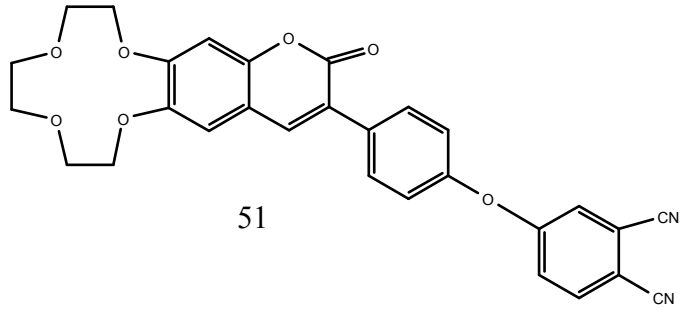
46

6,7-Dihekziloksi-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin

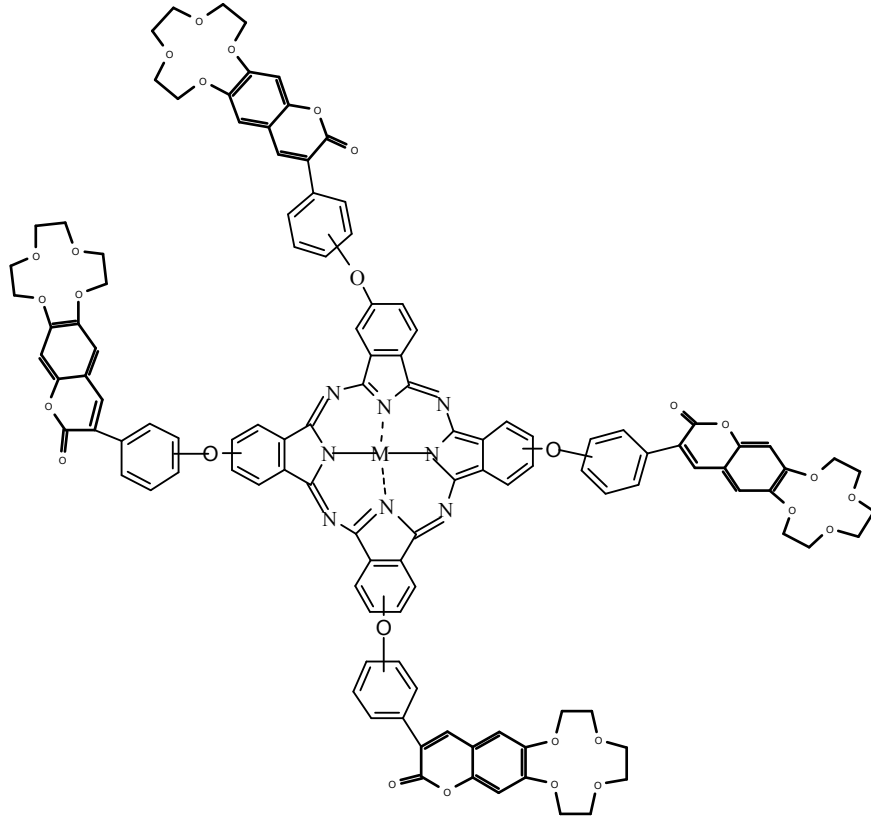


M: 2H (47), Zn (48), Co (49), Cu (50)

1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[(6,7-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsiz
(47)/ Çinko (48)/ Kobalt (49)/ Bakır (50) Ftalosiyenin

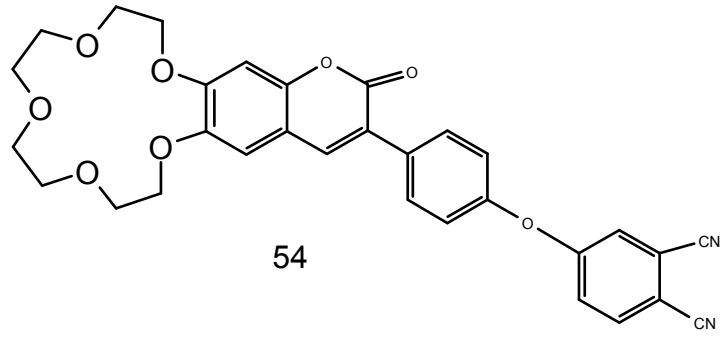


6,7-[12-4-Taç-3-*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin

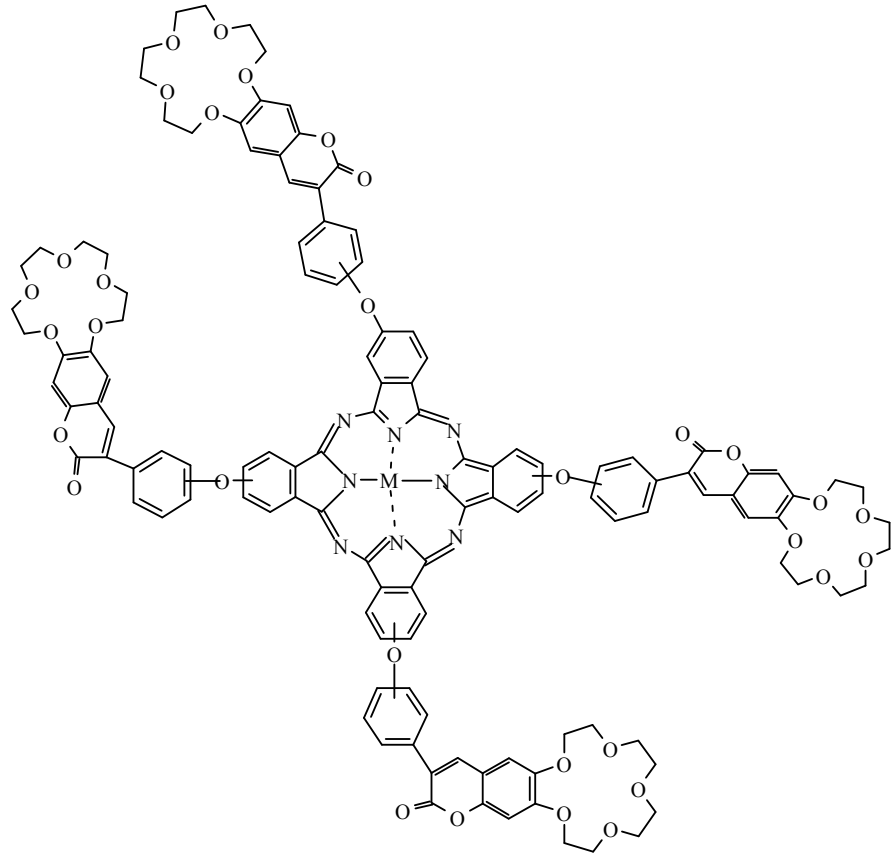


M: 2H (52), Zn (53)

2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin)]Metalsız
(52)/ Çinko (53) Ftalosiyenin

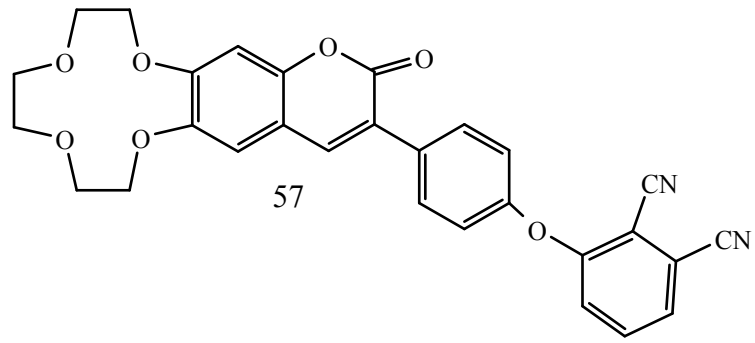


6,7-[15-5-Taç-3-*p*-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin

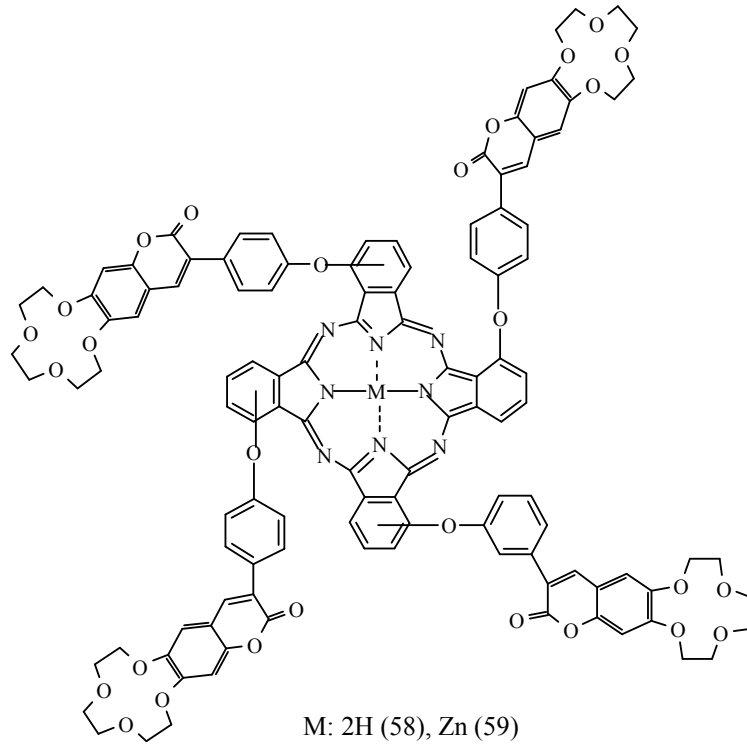


M: Co (55), Cu (56)

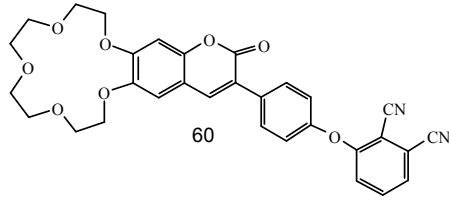
2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt (55)/
Bakır (56) Metalli Ftalosiyenin



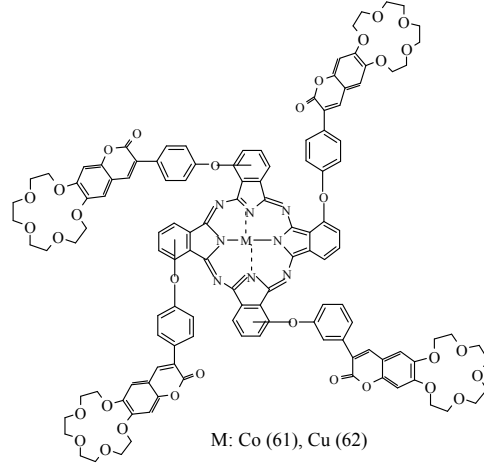
6,7-[12-4-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin



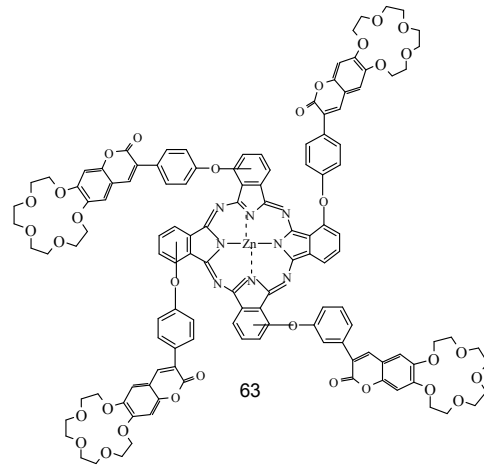
1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(12-4-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Metalsiz
(58)/ Çinko (59) Ftalosiyenin



6,7-[15-5-Taç-3-[*p*-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin



1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4-oksifenil)kumarin]]Kobalt (60)/
Bakır (61) Metalli Ftalosiyenin



1,8 (11),15 (18),22 (25)-Tetrakis[6,7-(15-5-taç)-3-(4- oksifenil)kumarin]]Çinko
Metalli Ftalosiyenin

Doktora çalışması kapsamında yapılan yayınlar:

1. “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities” A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, Journal of porphyrine and phthalocyanines, 13, 739-746, 2009.
2. “Synthesis and characterization of novel α - or β -tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines” Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, Polyhedron, 28 (14), 3129-3137, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

07.10.1980 tarihinde İstanbul'da doğdum ilk, orta ve lise eğitimimi İstanbul'da tamamladım. 2002 yılında Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden bölüm birinciliği ile mezun oldum. Aynı yıl Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Programı'nda Yüksek Lisans'a başladım ve 2005 yılında mezun oldum. Ekim 2005'de Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Programı'na Doktora öğrencisi olarak kabul edildim. Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarım sırasında 6 adet yayınam saygın dergilerde yayınlanmıştır:

1. "Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents" Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut Dyes and Pigments,76, 249-255, 2008.
- 2."Novel Vic-Dioxime-Ligand and Its Complexes Bearing Fluorescent Coumarin Moieties; The Preparation, Spectroscopy, and Electrochemistry" A. Aslı Esenpınar, Mehmet Kandaz, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, Orhan Güney Journal of Coordination Chemistry,61(8), 1172–1183, 2008.
- 3."Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Quaternizable Coumarin", Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut,Polyhedron,27 (18), 3625-3630 ,2008.
- 4."Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives", Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, Polyhedron, 28 (1), 33-42, 2009.
- 5."A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities" A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, Journal of porphyrine and phthalocyanines, 13, 739-746, 2009.
6. "Synthesis and characterization of novel α - or β -tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines" Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, Polyhedron, 28 (14), 3129-3137, 2009.